



HAL
open science

Frittage et développement de la microstructure du combustible nucléaire MOX RNR

Julie Simeon

► **To cite this version:**

Julie Simeon. Frittage et développement de la microstructure du combustible nucléaire MOX RNR. Physique Nucléaire Expérimentale [nucl-ex]. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2022. Français. NNT : 2022GRALI012 . tel-03653268

HAL Id: tel-03653268

<https://theses.hal.science/tel-03653268>

Submitted on 27 Apr 2022

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : 2MGE : Matériaux, Mécanique, Génie civil,
Electrochimie

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Julie SIMEON

Thèse dirigée par **Guillaume BERNARD-GRANGER**, Ingénieur HDR, CEA Centre de Marcoule
et co-encadrée par **Florent LEBRETON**, CEA Centre de Marcoule
et **Laure RAMOND**, CEA Centre de Marcoule
préparée au sein du **CEA Centre de Marcoule**
dans l'**École Doctorale I-MEP2 - Ingénierie - Matériaux, Mécanique, Environnement, Énergétique, Procédés, Production**

Frittage et développement de la microstructure du combustible nucléaire MOX RNR

Sintering and microstructure development of SFR MOX nuclear fuel

Thèse soutenue publiquement le **23 février 2022**,
devant le jury composé de :

Monsieur Fiqiri HODAJ,

Président du jury, Professeur des Universités GRENOBLE INP

Monsieur Claude ESTOURNES,

Rapporteur du jury, Directeur de recherche CNRS DELEGATION OCCITANIE OUEST

Monsieur Guillaume BERNARD-GRANGER,

Directeur de thèse, Ingénieur HDR, CEA CENTRE DE MARCOULE

Madame Anne LERICHE,

Rapporteuse du jury, Professeur des Universités UNIVERSITE POLYTECHNIQUE DES HAUTS-DE-FRANCE

Monsieur Jacques NOUDEM,

Examineur, Professeur des Universités UNIVERSITE DE CAEN NORMANDIE

Madame Véronique PERES,

Examinatrice, Ingénieur HDR, ORANO

Madame Anne-Charlotte ROBISSON,

Examinatrice, Ingénieur docteur, CEA CENTRE DE CADARACHE



« Aux différentes méthodes scientifiques »

F. Lebreton 2021

Remerciements

Je voulais tout d'abord exprimer ma reconnaissance à l'ensemble de mon jury (Monsieur Figiri HODAJ, Monsieur Claude ESTOURNES, Madame Anne LERICHE, Monsieur Jacques NOUDEM, Madame Véronique PERES, et Madame Anne-Charlotte ROBISSON) d'avoir accepté d'en être membre et d'avoir jugé mes travaux. Je les remercie pour les riches échanges que nous avons eus autour de la thèse à l'issue de la soutenance.

J'ai eu la chance de pouvoir réaliser ma thèse au Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives, sur le site de Marcoule et plus particulièrement au sein de l'INB d'ATALANTE où j'ai passée quatre années inoubliables dans une ambiance unique d'abord en tant que stagiaire puis en tant que thésarde. C'est donc avec beaucoup d'émotion que je remercie le personnel du LMAT qui m'a formé avec patience et bienveillance malgré mes étourderies chroniques et qui a su répondre présent lors de mes (nombreuses) crises d'angoisses (et de nerfs) et plus particulièrement Lise, Méghane, Romain L. et Élodie. Je souhaite le meilleur pour mes camarades thésards du LMAT : que votre thèse puisse être aussi prometteuse que vous le désirez.

Un travail de thèse ne se réalise pas seul et je tenais à remercier également les membres des ateliers électrique et mécanique d'ATALANTE qui ont sauvé à plusieurs reprises mes équipements de thèse, les membres du LSEM pour leur aide à chaque fois que j'ai été dans le besoin (la panique) et le personnel de C9-C10 sans qui je n'aurais pas pu travailler au L7. Je tiens également à remercier l'épidémie mondiale de Covid-19 pour sa participation positive à mes travaux de thèse jusqu'à la toute dernière semaine.

Au cours de la thèse j'ai eu l'opportunité de réaliser des expérimentations au sein du LECA de Cadarache, sur leur MET nucléarisé. Merci à tous les membres du LECA pour leur accueil chaleureux. J'ai passée une super semaine en votre compagnie. Alors merci à Doris qui ne m'a pas quittée d'une semelle (même pour aller aux toilettes) et qui m'a expliqué les mystères du MET avec beaucoup de pédagogie, à Cathy pour toutes tes précisions et ta rigueur scientifique, à Claire pour la nano-diffraction et enfin merci à David pour les analyses EELS.

Que serait une thèse sans une équipe d'encadrement de choc ? Ainsi je remercie mon directeur de thèse Guillaume BERNARD-GRANGER qui a su garder foi en moi jusqu'à la fin et avec qui j'ai réalisé cette thèse en étroite collaboration. Je remercie également mon encadrante Laure Ramond qui a assistée avec beaucoup d'humour à mes meilleurs moments (grâce à toi j'ai pu percer tous les mystères du dilatomètre de la B&G6). Tu m'as appris qu'avec toi les fautes d'orthographe n'ont qu'à bien se tenir et qu'elles trépassent sous ton regard d'aigle. Guillaume, Laure, merci d'avoir été brutalement honnête avec moi à chaque instant de cette aventure. Je garde le dernier mot pour le troisième membre de la dream team : Florent LEBRETON qui m'as encadré pendant quatre ans au sein du LMAT. Flo, je te remercie chaleureusement pour ton soutien et ta disponibilité à toutes épreuves. Savoir que tu m'as accompagnée tout au long de ce chemin de croix m'a apporté beaucoup de réconfort et m'a

sincèrement touché. Je suis très heureuse d'avoir eu le privilège de travailler à tes côtés. Je te souhaite le meilleur pour la suite de ta carrière.

Parmi mes remerciements je souhaitais faire une mention spéciale pour Antonin DE AZEVEDO qui a été le meilleur stagiaire dont tout doctorant puisse rêver. Tu t'es tapé des analyses de porosités à en vomir sans jamais te plaindre, tu as été une bouffée d'air frais pendant le dernier été étouffant que j'ai passé sur ATALANTE et tu m'as fait découvrir le café ! Merci à toi !

Heureusement la thèse ce n'est pas que du travail, alors merci aux copains et copines de l'AISTHER de Marcoule qui m'ont permis de faire des rencontres et de visiter des hauts lieux de la dégustation de bière ! Ces joyeux drilles ont rendu mon périple bien plus jovial et m'ont accueilli à bras ouvert lors de soirées détentes mémorables qui m'ont permis d'oublier ma thèse durant quelques heures.

De manière plus personnelle je souhaite remercier les amis qui sont venu à ma soutenance qui ont fait le trajet depuis mon sud-ouest natal et ceux qui ont assistés à mon exposé en ligne. Merci à tous pour vos mots de soutiens, vos encouragements et vos meilleures blagues ! Merci à Pauline (organisatrice de génie) tu as été l'une de mes plus belles rencontres sur Marcoule. Merci à Adèle qui me suit et me supporte depuis Limoges et sans qui j'aurais manqué de courage pour faire face à certaines épreuves. Enfin merci à Léa, la femme de ma vie, qui me suit depuis la quatrième, qui m'a vue évoluer et grandir depuis tout ce temps. Léa ta foi en moi n'a d'égale que l'amour que je te porte.

Les derniers remerciements je les dédie à ma famille de Sollana et Gomeon, à mon Papou (j'espère que tu es fier de moi), ma Moumoune (j'aimerai être une femme aussi exceptionnelle que tu l'es) et Pierre (mon petit frère d'amour un jour tu deviendra le papillon que tu mérites d'être). Je vous aime si fort, vous avez toujours su comment calmer mes angoisses et me donner la force de continuer à me battre, à rester fière et digne malgré les difficultés.

Enfin mes derniers mots sont pour toi mon Tonin (et notre Civet), te rencontrer a été l'une des plus belles choses qui me soient arrivé et j'espère que nous pourrons continuer à faire notre vie côte à côte pendant encore de belles années (je t'aime et je t'aimerai quoi que tu fasses).

Sommaire

Introduction.....	13
Chapitre 1 : Bibliographie	16
1. Introduction.....	18
2. Connaissances sur les oxydes mixtes (U,Pu)O _{2-x}	18
2.1. Structure cristallographique	18
2.1.1. Composé MO ₂	18
2.1.2. Composés U ₃ O ₈	19
2.1.3. Paramètres de maille	20
2.1.4. Défauts structuraux et stœchiométrie en oxygène.....	21
2.2. Diagrammes de phase.....	22
2.2.1. Diagramme U-O.....	23
2.2.2. Diagramme Pu-O.....	24
2.2.3. Diagramme U-Pu-O	25
2.3. Potentiel d'oxygène.....	27
2.3.1. Définition du potentiel d'oxygène.....	28
2.3.2. Influence de la température	28
2.3.3. Influence de la teneur en plutonium	30
2.4. Phénomènes de diffusion atomique.....	31
2.4.1. Définition	32
2.4.2. Méthodes d'obtention des coefficients d'autodiffusion	32
2.4.3. Données de diffusions de la littérature	33
3. Mécanismes de densification et de croissance granulaire impliqués lors du frittage	35
3.1. Aspect général du frittage.....	36
3.1.1. Définition	36
3.1.2. Équation liée au frittage	38
3.2. Trajectoire de frittage	43
3.3. Mécanisme de frittage	44
3.4. Détermination de l'énergie d'activation de la densification	46
3.4.1. Méthode CRH (<i>Constant Rates of Heating</i>)	46
3.4.2. MSC (<i>Master Sintering Curve</i>)	48
3.4.3. Données de la littérature.....	50
4. Comportement au frittage des oxydes mixtes (U,Pu)O _{2±x}	51
4.1. Influence de l'U ₃ O ₈	51
4.2. Influence de la teneur en plutonium Pu/(U+Pu).....	52
4.3. Influence de l'atmosphère sur le frittage.....	53

4.3.1.	Interaction pastille atmosphère lors du frittage	53
4.3.2.	Influence de l'atmosphère sur le retrait	54
4.3.3.	Influence de l'atmosphère sur la trajectoire de frittage	56
4.4.	Coefficient de dilatation thermique	56
5.	Conclusion	58
Chapitre 2 : Matériels et méthodes		60
1.	Introduction	63
2.	Préparation des poudres	63
2.1.	Équipements de caractérisation des poudres	64
2.1.1.	Morphologie et composition	64
2.1.2.	Caractérisation structurale	65
2.2.	Caractérisation des poudres mères	66
2.2.1.	Morphologie et surface spécifique	66
2.2.2.	Composition isotopique	67
2.2.3.	Distribution granulométrique	68
2.2.4.	Structure cristalline	69
2.3.	Méthodes de préparation des poudres	70
2.3.1.	Préparation des poudres G-15, G-26 et G-33 par granulation cryogénique	70
2.3.2.	Préparation de la poudre C-26 par cobroyage	72
2.4.	Caractérisations des lots de poudres fabriqués	73
2.4.1.	Morphologie des lots de poudres	73
2.4.2.	Évaluation de la teneur en plutonium	75
2.4.3.	Distribution granulométrique des poudres	76
2.4.4.	Surface spécifique	78
2.4.5.	Homogénéité U/Pu	79
2.4.6.	Structure cristalline	81
3.	Préparation et caractérisations des pastilles	82
3.1.	Étape de pressage/pastillage	82
3.1.1.	Présentation de l'équipement	82
3.1.2.	Densité à crue	82
3.2.	Mesure du retrait in-situ en température lors du frittage par dilatométrie	83
3.3.	Mesure du potentiel d'oxygène lors des frittages	84
3.4.	Mesure de la densité après frittage	85
3.5.	Mesure du O/M	86
3.5.1.	Calcul du O/M à partir de l'atmosphère imposée	86
3.5.2.	Protocole de mesure expérimentale	88
3.5.3.	Rapport O/M obtenu expérimentalement après frittage	89
3.6.	Calcul de l'évolution de la densité en température	90
3.6.1.	Présentation de la formule générale	90
3.6.2.	Calcul de la masse volumique théorique	91
3.6.3.	Coefficient de dilatation linéaire (CDTL)	92
3.7.	Essais de frittage sans déliantage des échantillons issus de granulation cryogénique	94

3.7.1.	Défauts microstructuraux observés après frittage en atmosphère réductrice sans déliantage préalable des pastilles	94
3.7.2.	Effet d'un cycle de déliantage	96
4.	Caractérisation de la microstructure	97
4.1.	Préparation céramographique	97
4.2.	Matériel d'observation	98
4.2.1.	Microscope Optique	98
4.2.2.	Microscopie électronique à balayage	99
4.3.	Méthode de détermination de la distribution en taille de la porosité	103
4.4.	Méthode de mesure de la taille de grains	105
4.4.1.	Méthode des intercepts	105
4.4.2.	Distribution en fraction surfacique des grains.....	106
4.5.	Tracé des trajectoires de frittage	107
4.5.1.	Méthode de tracé des trajectoires	107
4.5.2.	Comparaison des données par intercepts et distribution surfacique.....	108
4.6.	Calcul des coefficients de diffusion	109
5.	Évaluation de l'homogénéité U/Pu	109
5.1.	Microsonde.....	109
5.2.	Microscopie Raman.....	111
5.3.	Microscopie électronique en transmission (MET)	113
5.3.1.	Préparation de la lame mince	113
5.3.2.	Affinement de la lame	116
5.3.3.	Observations au MET.....	117
Chapitre 3 : Étude du frittage		120
1.	Introduction	123
2.	Étude de la densification	123
2.1.	Études des échantillons issus de la granulation cryogénique	123
2.1.1.	Présentation des résultats de densification in-situ	123
2.1.2.	Influence du rapport O/M.....	127
2.1.3.	Influence de la teneur en plutonium	130
2.2.	Étude des échantillons C-26 issus d'un cobroyage	133
3.	Caractérisation de la microstructure des échantillons frittés	136
3.1.	Évolution de la porosité ouverte et fermée résiduelles post-frittage par pesée hydrostatique	136
3.2.	Caractérisation de la porosité des échantillons frittés	138
3.2.1.	Description générale de porosité	138
3.2.2.	Distributions surfaciques des pores	143
3.3.	Caractérisation des grains des échantillons frittés.....	147
3.3.1.	Allure générale des grains	147
3.3.2.	Taille de grains moyenne post-frittage pour les échantillons d'intérêt pour l'étude	150

3.3.3.	Influence du rapport O/M sur la taille de grains moyenne post-frittage	152
4.	Mécanismes de densification et de croissance granulaire impliqués lors du frittage	153
4.1.	Trajectoire de frittage	153
4.2.	Mécanismes de densification et de croissance granulaire	154
4.2.1.	Cas des échantillons frittés issus de la granulation cryogénique	154
4.2.2.	Cas des échantillons frittés issus du cobroyage	156
4.2.3.	Énergie d'activation apparente de densification	157
4.3.	Modèle prédictif de frittage	164
4.3.1.	Présentation du modèle	164
4.3.2.	Réalisation d'un cycle RNR optimisé	166
5.	Conclusion	167
Chapitre 4 : Homogénéité U/Pu		169
1.	Introduction	171
2.	Analyse des phases cristallines par diffraction des rayons x	171
3.	Homogénéité chimique	173
3.1.	Résultats des caractérisations par microsonde électronique.....	173
3.1.1.	Description générale des microstructures	173
3.1.2.	Évolution en fonction de la densité relative post-frittage	177
3.1.3.	Influence de la teneur en plutonium sur les échantillons issus de la granulation cryogénique.....	178
3.2.	Résultats des caractérisations par spectroscopie Raman.....	180
4.	Caractérisation de la microstructure fine par microscopie électronique en transmission.	185
4.1.	Zone 1 : plage englobant plusieurs grains	186
4.2.	Zone 2 : étude de la répartition des éléments chimique U, Pu et O à l'échelle d'un grain	190
4.3.	Zone 3 : caractérisation cristalline au sein d'un grain.....	193
5.	Conclusion	195
Conclusion et perspectives		197
Références bibliographiques.....		202
Annexes		213
Annexe A		215
Annexe B.....		216
Annexe C.....		217
Annexe D		218

Introduction

Dans un souci permanent d'amélioration de l'empreinte écologique de son industrie nucléaire et de gestion durable des ressources énergétiques, la France vise à fermer son cycle du combustible nucléaire. Les matières fissiles, l'uranium et le plutonium, sont récupérées dans le combustible usé à base d'oxyde d'uranium et peuvent ensuite être utilisées pour la fabrication de nouveaux combustibles, tels que les combustibles MOX (*mixed oxyde*, oxyde mixte). Cette politique de retraitement permet ainsi de réaliser, d'une part, d'importantes économies d'uranium naturel et, d'autre part, de réduire considérablement la radiotoxicité des déchets en retraitant le plutonium.

Pour une fermeture complète du cycle du combustible nucléaire, le projet de la France à long terme est le déploiement d'une flotte de réacteurs de 4^{ème} génération à neutrons rapides (RNR), refroidis au sodium, qui utiliseront des combustibles d'oxyde mixte uranium-plutonium avec des teneurs en Pu/(U+Pu) qui pourraient se situer entre 15 et 40 %mol. En raison des caractéristiques du cœur d'un RNR (haute température, caloporteur au sodium et gainage des barres de combustible en acier inoxydable), ces combustibles devront répondre à des exigences spécifiques telles qu'un rapport O/M (oxygène sur métal, M = U, Pu ou U+Pu) strictement inférieur à 2,00 (avec une valeur cible de 1,98), ainsi qu'une densité relative supérieure à 95 %.

La fabrication du combustible MOX est généralement réalisée par la voie conventionnelle de métallurgie des poudres, qui comprend des étapes de broyage, de mélange et de tamisage pour la préparation des poudres.

Les poudres utilisées dans cette étude sont préparées par atomisation cryogénique. Une suspension aqueuse contenant des poudres brutes d'UO₂ et de PuO₂ et des additifs organiques est atomisée en petites gouttelettes, qui sont instantanément congelées au contact de l'azote liquide. Les granulés congelés ainsi obtenus sont lyophilisés sous vide pour sublimer la glace. Cette technique permet d'obtenir des granules pleins et sphériques avec une excellente coulabilité et un mélange U/Pu plus intime que par métallurgie des poudres. Cette thèse se pose dans la continuité des travaux réalisés par F. La Lumia qui a déterminé et optimisé les caractéristiques de fabrication des poudres à base d'oxyde mixte (U,Pu)O₂ par granulation cryogénique.

La fabrication des poudres MOX est suivie d'une compression uniaxiale sous la forme de pastilles, puis d'un frittage. Lors du frittage, plusieurs phénomènes se produisent simultanément, comme la formation d'une solution solide, la densification et la croissance granulaire. Ainsi, le sujet de cette thèse concerne l'étude fine des mécanismes de densification et de développement de la microstructure, actifs lors du frittage de ces poudres MOX à haute température et sous atmosphère contrôlée. Cela passe notamment par l'établissement de cartes de frittage et de calculs de l'énergie d'activation de densification qui peuvent ensuite être utilisés pour prédire la microstructure, pour un cycle thermique donné, ou pour optimiser un cycle thermique nécessaire à l'obtention d'une microstructure souhaitée/spécifique.

Ce manuscrit de thèse est découpé en quatre chapitres. Le premier introduit les connaissances scientifiques regroupées dans la littérature au niveau des oxydes (U,Pu)O₂ et de leur aptitude au frittage (densification et développement de la microstructure). Le second présente les différents équipements et les méthodes de fabrication/caractérisation des échantillons MOX préparés au cours des différents travaux. Le troisième chapitre présente les résultats de frittage en dilatométrie, ainsi que les caractérisations microstructurales nécessaires à l'établissement de carte de frittages et à la détermination des mécanismes contrôlant la densification et la croissance granulaire de quatre formulations différentes de MOX. Le quatrième et dernier chapitre met l'accent sur l'étude de la répartition spatiale des éléments chimiques U/Pu constitutifs des pastilles frittées au cours de la thèse. Enfin, la dernière partie est une conclusion générale qui ouvre également sur certaines perspectives de poursuite des travaux.

Chapitre 1 : Bibliographie

1. Introduction

Ce chapitre est découpé en trois grandes parties. La première propose un bilan des propriétés générales des oxydes mixtes au travers des données thermodynamiques, cristallographiques et diffusionnelles. La seconde partie présente les mécanismes de densification et de croissance granulaire impliqués lors du frittage. Les aspects généraux du frittage et une présentation des différents mécanismes de frittage potentiellement mis en jeu y sont abordés, en insistant notamment sur le calcul des énergies d'activation pour la densification. La troisième partie aborde plus en détail le comportement au frittage des oxydes mixtes nucléaires.

2. Connaissances sur les oxydes mixtes (U,Pu)O_{2-x}

Les diagrammes de phase uranium-oxygène (U-O), plutonium-oxygène (Pu-O) et uranium-plutonium-oxygène (U-Pu-O), ainsi que les domaines de stabilité et les structures cristallines des différentes phases qui les composent, sont présentés dans cette partie. Les données collectées se focalisent sur la solution solide U_{1-y}Pu_yO₂, et notamment sur son domaine sous-stœchiométrique en oxygène.

La stœchiométrie en oxygène correspond au rapport oxygène sur métal (O/M). Les éléments métalliques (M) peuvent être l'uranium et/ou le plutonium. Dans ce document, le terme stœchiométrie fait référence à la stœchiométrie en oxygène dans le dioxyde parfait. Ainsi, un oxyde mixte d'uranium/plutonium est dit stœchiométrique lorsque son rapport O/M est de 2,00, sous-stœchiométrique si ce rapport est inférieur à 2,00 et sur-stœchiométrique si son rapport O/M est supérieur à 2,00. Les combustibles mixtes d'uranium-plutonium à destination des RNR sont frittés en atmosphère réductrice, et à ce titre seules les données concernant la sous-stœchiométrie en oxygène sont présentées.

2.1. Structure cristallographique

2.1.1. Composé MO₂

Les dioxydes d'uranium et de plutonium ont une structure cristallographique de type fluorine (CaF₂), appartenant au groupe d'espace *Fm-3m* (n°225), représentée en Figure 1. Dans le cristal idéal, les cations métalliques M(+IV) (M =U et/ou Pu) forment une structure cubique

à faces centrées dont les anions O(-II) occupent l'intégralité des sites tétraédriques. Ces derniers forment un réseau cubique simple dans lequel les cations M(+IV) occupent un site cubique sur deux. Les cations et les anions ont ainsi respectivement une coordinence de 8 et de 4.

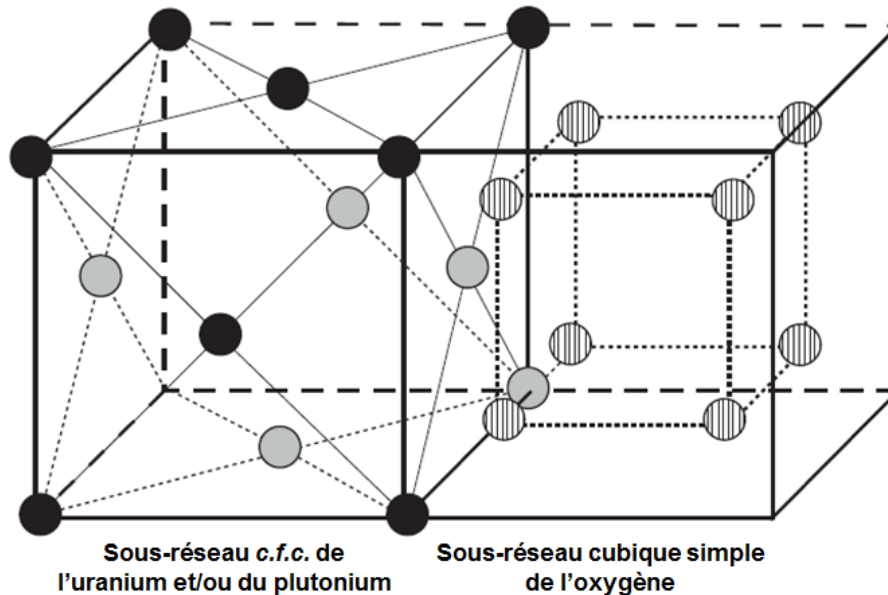


Figure 1. Représentation du sous-réseau cationique (maille de gauche) et anionique (maille de droite) de la structure cristalline de type fluorine de $(U,Pu)O_2$ [GDSM11].

Les valeurs des rayons ioniques des cations U(+IV) (1,00 Å) et Pu(+IV) (0,96 Å) étant relativement proches [ShPr69], ils peuvent facilement se substituer l'un à l'autre dans le sous-réseau cationique. La substitution de l'uranium par le plutonium donne lieu à la formation d'une solution solide d'oxyde mixte $U_{1-y}Pu_yO_2$ sur l'ensemble des teneurs en plutonium comme cela est présenté par la suite (Chapitre 1, Partie 2.2.3).

2.1.2. Composés U_3O_8

La poudre d' UO_2 utilisée dans cette thèse intègre une proportion d' U_3O_8 d'environ 8,5 %mas. Dans la zone du diagramme de phase qui concerne cet oxyde, trois transitions de phase sont répertoriées. Il existerait donc quatre variétés allotropiques de l' U_3O_8 dites α , α' , β , δ . Les données recensées dans la littérature sur ces transitions ne semblent cependant pas en accord, ni sur les températures de transition, ni sur les structures cristallines [AcCS77, GiWe68, InSN77, Loop70a, Loop70b, NaIT82, Sieg55, TaNO70]. Il est possible d'expliquer ces différences par les modes d'obtention et de caractérisation des changements de phase. Cependant, les auteurs s'accordent à dire que les différentes transitions entre les phases de l' U_3O_8 (α , α' , β , δ) ont lieu entre 350 et 850°C. Au-delà de cette température, dans une atmosphère stœchiométrique, l' U_3O_8 se réduit totalement en UO_2 . Cette réduction

s'accompagne d'un changement de structure et d'une contraction de la matière. Une présentation des paramètres de maille d'intérêt est réalisée dans la partie suivante. À basse température (à l'ambiante), les deux structures les plus probables sont α -U₃O₈ et α' -U₃O₈, de structure *Cm2m* (ou *Amm2* [ZLWL14]) et *P-62m*, respectivement orthorhombique et hexagonale.

2.1.3. Paramètres de maille

Le Tableau 1 réunit les paramètres de maille des phases d'intérêt abordées précédemment.

Tableau 1. Paramètres de maille des oxydes d'uranium et de plutonium.

Espèces	Groupe d'espace	Réseau	Paramètres de maille			Références
			a (Å)	b (Å)	c (Å)	
UO ₂	<i>Fm-3m</i>	Cubique faces centrées	5,471	-	-	Leinders et al. [LCBV15]
α -U ₃ O ₈	<i>C2mm</i>	Orthorhombique base centrée	6,751	11,978	4,160	Herak [Hera69]
α -U ₃ O ₈	<i>Amm2</i>	Orthorhombique base centrée	6,822	11,816	4,136	Zhang et al. [ZLWL14]
α' -U ₃ O ₈	<i>P-62m</i>	Hexagonale	6,716	11,960	4,147	Loopstra [Loop70a]
PuO ₂	<i>Fm-3m</i>	Cubique faces centrées	5,396	-	-	Chikalla et al. [ChMS64]

Concernant les données sur les oxydes mixtes d'uranium et de plutonium, la compilation des données expérimentales relatives au paramètre de maille qui sont disponibles dans la littérature montre qu'il existe une variation linéaire du paramètre de maille en fonction de la teneur en plutonium [Trup13]. Cette variation, donnée en équation (1), avec a le paramètre de maille et y la teneur molaire en plutonium, est très proche d'une loi de Végard entre UO₂ et PuO₂ dont une représentation est visible Figure 2.

$$a(U_{1-y}Pu_yO_2) = 5,471 + 0,074 y \quad (\text{Å}) \quad (1)$$

Les données expérimentales, notamment celles de Thümmeler [ThKH79], sont légèrement dispersées autour de la droite d'interpolation (Figure 2). Cependant, cette dispersion peut s'expliquer par les incertitudes de mesure sur le paramètre de maille, sur le rapport O/M, sur la teneur en plutonium, ou par la quantité en impuretés présentes dans le matériau. Ces facteurs sont susceptibles de faire varier le paramètre de maille. Un nombre important de résultats

existent pour des teneurs en plutonium Pu/(U+Pu) allant jusqu'à 50 % mol. Au-delà, les données expérimentales sont moins nombreuses mais semblent également suivre la tendance dictée par la loi de Végard.

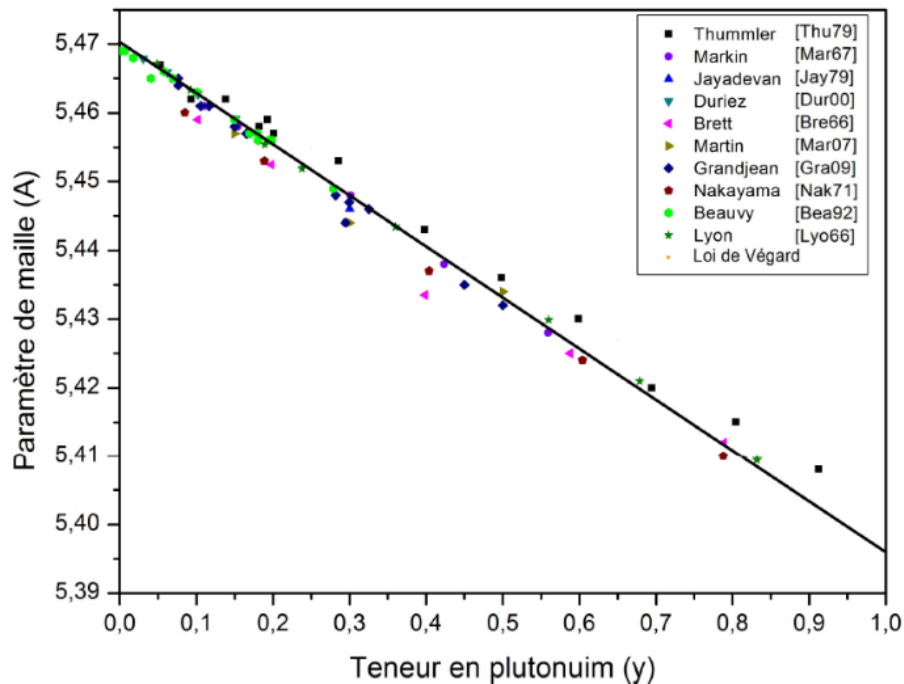


Figure 2. Paramètres de maille de $U_{1-y}Pu_yO_2$ en fonction de la teneur en plutonium [Trup13].

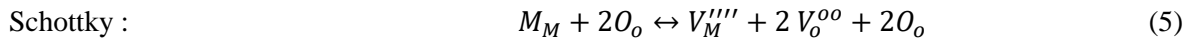
Concernant la sous-stœchiométrie, il existe une loi proposée par Philipponneau [DAGP00] reliant le paramètre de maille a à la teneur en plutonium y et à l'écart à la sous-stœchiométrie en oxygène x dans $(U,Pu)O_{2-x}$. Cette loi empirique est basée sur des données expérimentales obtenues en 1993. Elle s'applique pour les oxydes mixtes monophasés sous-stœchiométriques, avec des teneurs en plutonium Pu/(U+Pu) inférieures à 30 % mol. La relation est donnée en équation (2).

$$a(U_{1-y}Pu_yO_{2-x}) = 5,471 + 0,074 y + 32 x \quad (\text{Å}) \quad (2)$$

2.1.4. Défauts structuraux et stœchiométrie en oxygène

Contrairement au cristal parfait, le cristal réel comporte différents types de défauts (ponctuels, linéaires, plans et volumiques). La notation de Kröger-Vink, permet de décrire sous forme d'équation les différents défauts ponctuels présents dans les oxydes mixtes. Les défauts de Frenkel anioniques correspondent au déplacement d'un atome d'oxygène en position interstitielle (équation (3)). Son site d'origine devient alors une lacune anionique chargée positivement. Les défauts de Frenkel cationiques correspondent au déplacement d'un atome

métallique (U ou Pu) en position interstitielle (équation (4)). Son site d'origine devient une lacune cationique chargée négativement. Les défauts de Schottky correspondent à la formation de lacunes associées à des sites cationiques et anioniques (équation (5)).



Dans le cadre des composés $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$, les défauts liés aux écarts de stœchiométrie sont majoritairement des défauts ponctuels dans le sous-réseau anionique. Ils sont de type lacunaire pour la sous-stœchiométrie et de type interstitiel pour la sur-stœchiométrie [CrSR07].

L'électroneutralité du solide est assurée par les cations (U et/ou Pu) qui possèdent différents degrés d'oxydation : +IV/+V/+VI pour l'uranium et +III/+IV pour le plutonium. En sous-stœchiométrie, le plutonium est en partie ou totalement au degré d'oxydation +III et l'uranium conserve quant à lui (jusqu'à $T < 1500^\circ\text{C}$) un degré d'oxydation +IV [VBRL16].

Du fait de la décroissance β^- de l'isotope ^{241}Pu (d'une demi-vie de 14,4 ans), de l'américium est présent dans la poudre de PuO_2 utilisée dans cette thèse (rapport Am/(Pu+Am) de l'ordre de 1,84 %mol). L'Am(+IV) a un rayon ionique (0,92 Å) proche de ceux de U(+IV) et Pu(+IV). Il peut donc se substituer dans la structure de l'oxyde mixte aux atomes d'uranium et de plutonium. En sous-stœchiométrie, celui-ci sera également réduit à l'état d'oxydation +III à l'instar du plutonium [ShPr69].

2.2. Diagrammes de phase

Comme déjà introduit dans le paragraphe précédent, les constituants des matériaux de la thèse sont PuO_2 , UO_2 et U_3O_8 (additif présent dans la poudre UO_2 utilisée). L'objectif de ce paragraphe est de regarder leur évolution lors des étapes de chauffe et de refroidissement lors d'un cycle de frittage, afin d'identifier les possibles changements de phase et leur stabilité au cours du traitement thermique correspondant.

Les diagrammes de phase décrits dans le Chapitre 1, Parties 2.2.1, 2.2.2 et 2.2.3 ont été calculés à partir du logiciel FactSageTM avec la base de données NuclFuel.

2.2.1. Diagramme U-O

Le diagramme de phase présenté en Figure 3 est un zoom du diagramme U-O en Figure 4 focalisé sur la zone d'intérêt des matériaux relatifs à cette étude, à savoir le domaine d'existence de la phase FCC_C1 qui correspond à la phase $\text{UO}_{2\pm x}$. Cette phase est stable sur une large gamme de température (jusqu'à environ 2000°C) et de composition ($1,95 < \text{O/U} < 2,20$). Le diagramme fait apparaître d'autres espèces chimiques potentiellement stables, comme U_4O_9 ainsi que de l'uranium sous sa forme métallique. Autrement dit, si le rapport O/U est supérieur à 2, alors des domaines polyphasés ($\text{UO}_2 + \text{U}_4\text{O}_9$) apparaîtront à basse température (inférieure à 500°C). Si au contraire il est inférieur à 2,00, de l'uranium métallique sera formé. Ainsi la fenêtre du procédé de fabrication pour obtenir des matériaux monophasiques est réduite et la maîtrise de l'atmosphère de frittage est primordiale pour ce type d'oxyde.

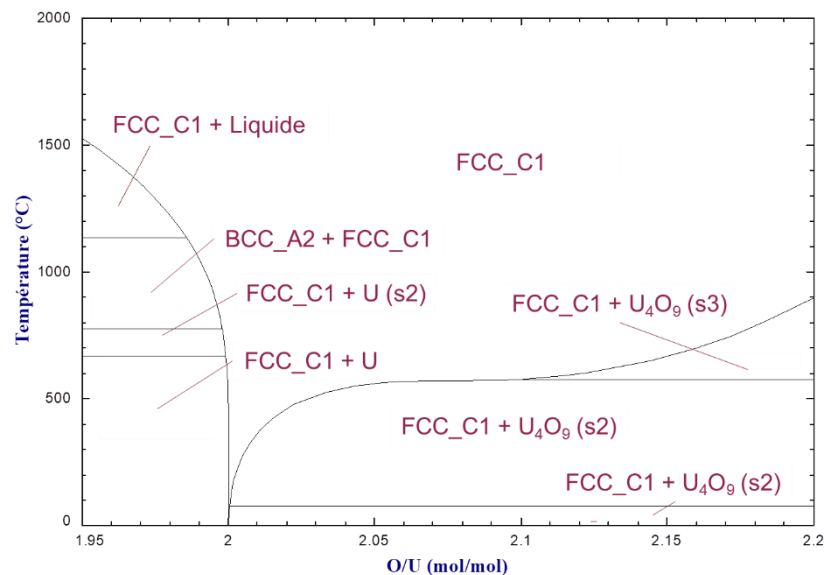


Figure 3. Diagramme de phase U-O (à $P = 1 \text{ atm}$) sur la zone $1,95 < \text{O/U} < 2,20$ calculé par FactSageTM.

La poudre d' UO_2 utilisée dans cette thèse intègre 8,5 % mas d' U_3O_8 . À ce titre, la Figure 4 présente une vision plus globale du diagramme de phase qui intègre cette dernière. Du fait des conditions réductrices appliquées lors du frittage, l' U_3O_8 va subir des changements de phase menant à sa réduction en UO_2 comme cela a été mentionné en Chapitre 1, Partie 2.1.2. L'impact de ces changements de phases sur le frittage, est abordé au Chapitre 1, Partie 4.1.

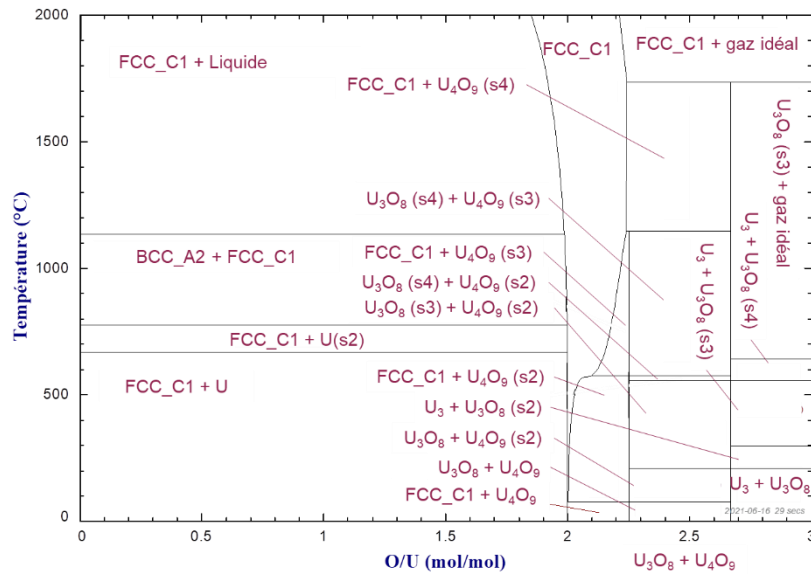


Figure 4. Diagramme de phase U-O (à $P = 1 \text{ atm}$) sur la zone $0 < O/U < 3$ calculé par FactSageTM.

2.2.2. Diagramme Pu-O

Le diagramme présenté en Figure 5 est un extrait du diagramme de phase Pu-O. La zone d'intérêt pour cette thèse est celle de la phase FCC_C1 qui correspond à l'espèce PuO_{2-x} . Cette phase est présente sur une large gamme de température (jusqu'à environ 2000°C) et de compositions ($1,6 < O/\text{Pu} < 2,0$), pour des températures supérieures à 800°C . À plus basses températures ($< 800^\circ\text{C}$ avec un rapport $O/M < 2,00$), il existe une zone polyphasée, composée d'une lacune de miscibilité FCC_C1 + FCC_C1#2 qui correspond à la coexistence des espèces chimiques PuO_{2-y} & PuO_{2-x} entre 675°C et 750°C . Cette lacune désigne ainsi un domaine dans lequel la même phase subit une démixtion en deux phases distinctes non miscibles. Deux autres domaines biphasés sont présents : $\text{PuO}_{1,61} + \text{FCC}_C1$ entre 250 et 675°C et $\text{Pu}_{25}\text{O}_{38} + \text{FCC}_C1$ pour une température allant de l'ambiante jusqu'à 250°C . Dans la gamme de température d'intérêt de cette thèse (de 20 à 1700°C), sous atmosphère réductrice, l'espèce PuO_{2-x} sera strictement sous-stœchiométrique.

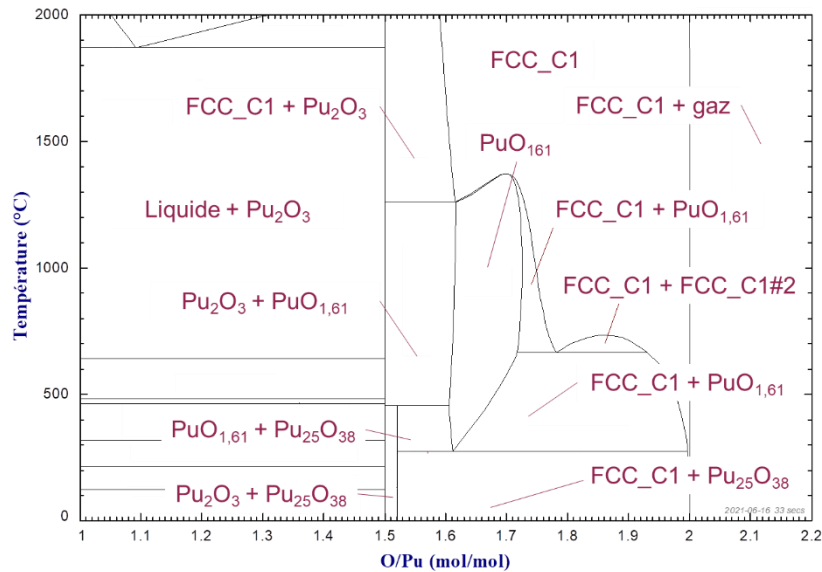


Figure 5. Diagramme de phase Pu-O (à $P=1 \text{ atm}$) calculé par FactSageTM.

2.2.3. Diagramme U-Pu-O

Concernant le diagramme ternaire U-Pu-O, un exemple de représentation du domaine d'intérêt des combustibles d'oxydes mixtes d'uranium-plutonium à température ambiante (tirée de Sari et al. [SaBB70]) est donné en Figure 6. Les espèces notées $\text{MO}_{2\pm x}$ représentent les oxydes mixtes d'uranium-plutonium avec M correspondant à U et/ou Pu. Pour les combustibles nucléaires de type RNR, la zone d'intérêt est située dans le sous-diagramme $\text{UO}_2\text{-PuO}_2\text{-Pu}_2\text{O}_3$ pour des teneurs en plutonium $\text{Pu}/(\text{U}+\text{Pu})$ comprises entre 10 et 30 % mol, correspondant à des rapports $\text{O}/\text{M} \leq 2$.

Cette zone sous-stœchiométrique se compose, à température ambiante d'une solution solide $\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y\text{O}_{2-x}$ pour les plus faibles teneurs en plutonium ($\text{Pu}/(\text{U}+\text{Pu}) < 15 \text{ \% mol}$) [MaSt67] et, au-delà, d'une zone polyphasée. Cette dernière comprend une lacune de miscibilité $\text{MO}_{2-x1} + \text{MO}_{2-x2}$ ($15 \text{ \% mol} < \text{Pu}/(\text{U}+\text{Pu}) < 43 \text{ \% mol}$), une zone triphasée ($43 \text{ \% mol} < \text{Pu}/(\text{U}+\text{Pu}) < 51 \text{ \% mol}$) et une zone biphasée $\text{MO}_{2-x} + \alpha\text{-M}_2\text{O}_3$ ($51 \text{ \% mol} < \text{Pu}/(\text{U}+\text{Pu}) < 100 \text{ \% mol}$). Les zones biphasées et triphasées ne seront pas décrites en détail car elles sortent du domaine d'intérêt cette étude.

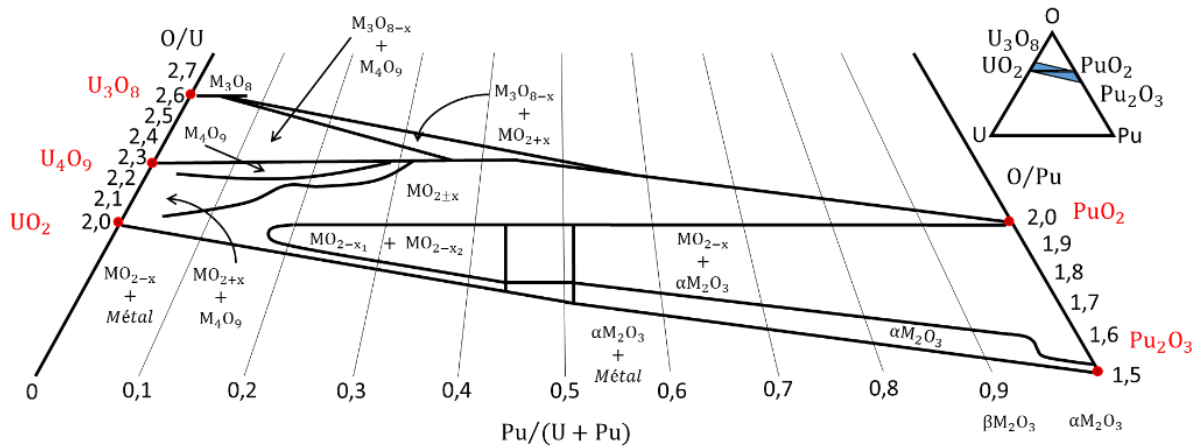


Figure 6. Diagramme de phase U-Pu-O molaire à température ambiante par Sari et al. ($P=1 \text{ atm}$) [SaBB70b].

Dans le cadre des conditions de cette étude (réductrices, avec un rapport $O/M < 2$, $15 \text{ \% mol} < \text{Pu}/(\text{U}+\text{Pu}) < 0,33$), il est rapporté dans la littérature que lors du frittage une solution solide se forme avant la densification, entre 800 et 1200°C selon les sources [DöHM86, KHKM00, LLRN20, TaKS11]. Ces variations peuvent s'expliquer en partie par les différences entre les méthodes d'obtention des poudres mères, l'atmosphère de frittage et le cycle thermique employé pour chaque étude. Dans le domaine d'intérêt des matériaux de cette thèse, les diagrammes calculés en Figure 7 montrent que, pour des teneurs $\text{Pu}/(\text{U}+\text{Pu})$ comprises entre 15 et 33 \% mol avec un rapport $O/M < 2$, la solution solide est stable à partir de 150°C (pour $\text{Pu}/(\text{U}+\text{Pu}) = 15 \text{ \% mol}$) et 450°C (pour $\text{Pu}/(\text{U}+\text{Pu}) = 33 \text{ \% mol}$). Vauchy [Vauc14] a étudié la cinétique de démixtion (phénomène de séparation de phase à l'entrée de la lacune de miscibilité) pour des échantillons de teneurs en plutonium $\text{Pu}/(\text{U}+\text{Pu}) = 28$ et 45 \% mol . Selon lui, pour les oxydes mixtes sous-stœchiométriques à forte teneur en plutonium ($\text{Pu}/(\text{U}+\text{Pu}) \geq 17 \text{ \% mol}$) le phénomène de démixtion serait réversible. Les températures de séparation/recombinaison de phases seraient identiques entre elles et indépendantes de la rampe en température utilisée lors du refroidissement. Dans le cas de cette thèse, la lacune de miscibilité sera donc théoriquement traversée lors des descentes en température inhérentes aux cycles de frittage.

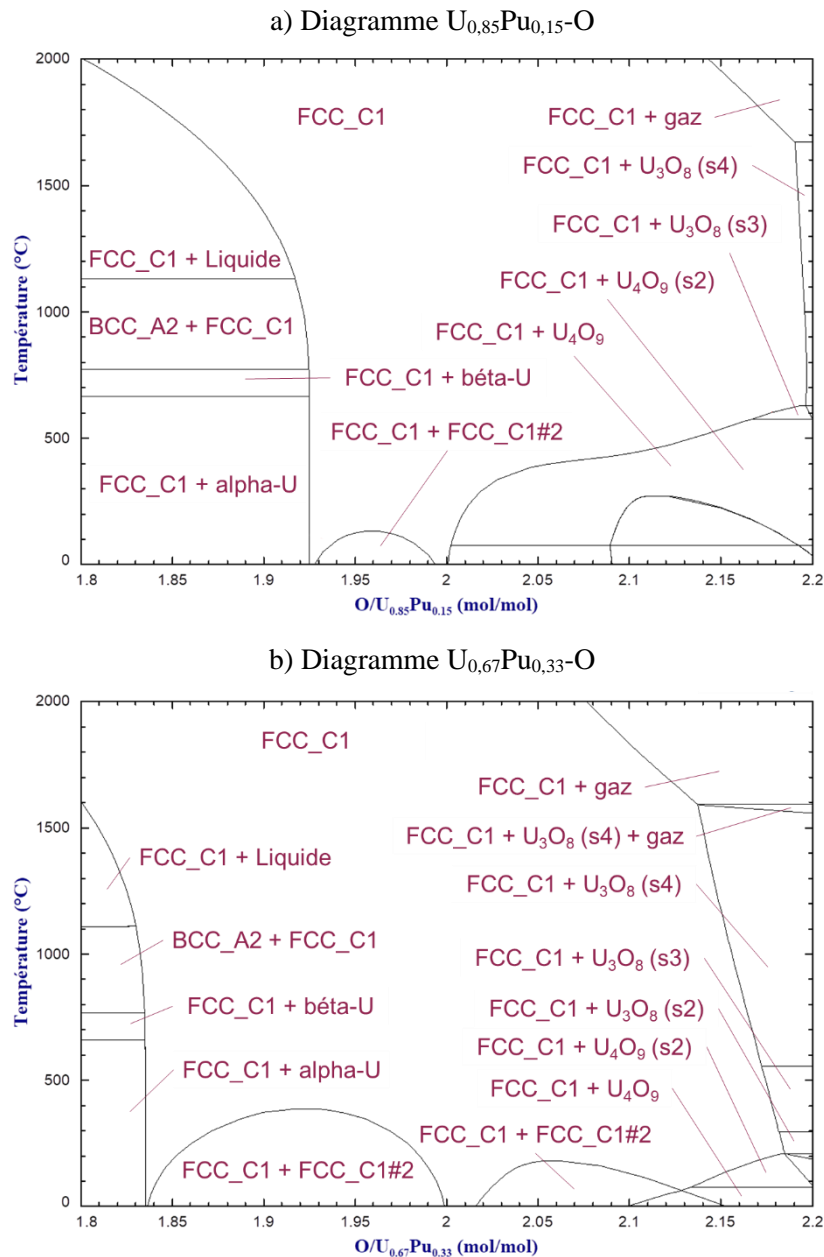


Figure 7. Diagramme de phase $U,Pu-O$ (à $P=1\text{ atm}$) pour des teneurs en plutonium $Pu/(U+Pu)$ de :
 a) 15 %mol et b) 33 %mol calculé par FactSageTM.

2.3. Potentiel d'oxygène

La maîtrise du potentiel d'oxygène pendant le frittage est primordiale pour les combustibles à base d'oxyde mixte à destination des réacteurs à neutrons rapides (RNR). Ainsi, le rapport O/M doit être strictement compris entre 2,00 et 1,94 en fin de frittage (bornes exclues). L'objet de cette partie est de présenter les données existantes sur l'évolution du potentiel d'oxygène de ces matériaux en fonction de leur composition et de la température.

Les diagrammes de potentiel d'oxygène décrits dans cette partie ont été calculés à partir du logiciel FactSageTM avec la base de données NuclFuel.

2.3.1. Définition du potentiel d'oxygène

Pour les oxydes $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$, l'équilibre thermodynamique entre le matériau et l'atmosphère à chaque température peut être caractérisé par une pression partielle d'oxygène $P(O_2)$. Par définition, l'enthalpie libre molaire partielle du dioxygène $\Delta\bar{G}(O_2)$ est couramment appelée potentiel d'oxygène. Ce potentiel s'exprime selon la relation thermodynamique (6) avec la pression atmosphérique $P^0 = 1$ bar.

$$\Delta\bar{G}(O_2) = \Delta\bar{H}(O_2) - T\Delta\bar{S}(O_2) = RT \ln \left[\frac{P(O_2)}{P^0} \right] \quad \text{J/mol} \quad (6)$$

Dans la littérature, de nombreuses études expérimentales [Berz13a, Brei76, DaCA16, EdWC85, GDSM11, GIMa82, KMSK08, Matz87a, TaKS11, Vauc14] décrivent l'évolution du potentiel d'oxygène d'équilibre de la solution solide $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$ en fonction de la température, de la teneur en plutonium et de l'écart à la stœchiométrie.

Expérimentalement, la régulation du potentiel d'oxygène se fait par l'intermédiaire de l'atmosphère de frittage. Le terme de potentiel d'oxygène est appliqué aussi bien pour décrire une atmosphère gazeuse, que le matériau en équilibre dans cette atmosphère. Dans notre cas, le potentiel d'oxygène est lié au rapport $P(H_2O)/P(H_2)$ (dicté par la nature du mélange gazeux qui sera utilisé pour les essais de frittage) par la relation (36) obtenue par calcul avec le logiciel FactSageTM à partir des données thermodynamiques disponibles dans le NIST-JANAF [Alli96], T étant la température absolue.

$$\Delta\bar{G}(O_2) = 493453,5 + 109,9 T + 16,6 T \ln \left[\frac{P(H_2O)}{P(H_2)} \right] \quad \text{J/mol} \quad (7)$$

2.3.2. Influence de la température

Les résultats de calculs FactSage ont été obtenus pour une teneur en plutonium $Pu/(U+Pu) = 15$ % mol. La Figure 8 représente les résultats sous forme de courbes iso-O/M. Dans le cas de la courbe O/M = 2,00, le potentiel d'oxygène augmente de 100 kJ/mol entre 1000 et 1700°C. Le même type de comportement est visible pour les autres rapports O/M pris

en exemple, avec une augmentation relative légèrement plus significative dans le domaine sous-stœchiométrique.

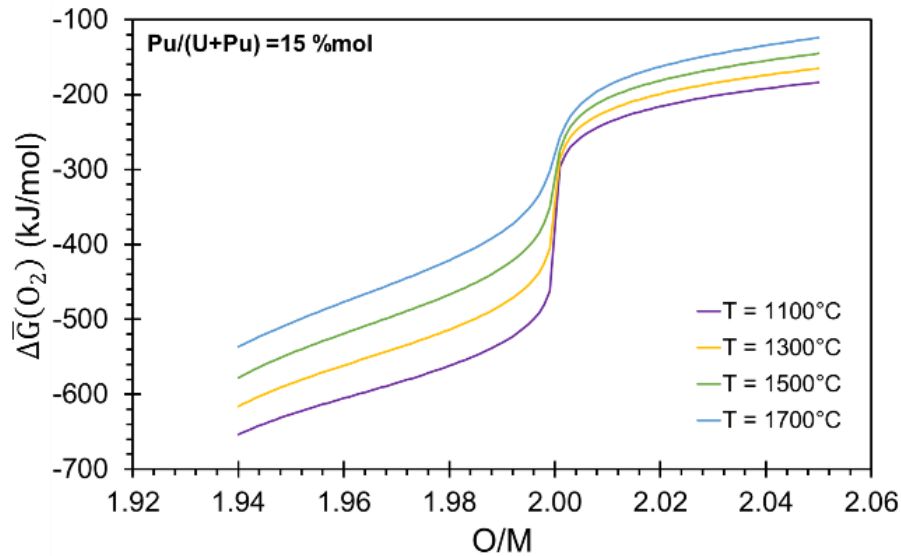


Figure 8. Courbes iso-O/M : potentiel d'oxygène en fonction de la température à différentes valeurs du rapport O/M pour un oxyde mixte où la teneur Pu/(U+Pu) est fixée à 15 %mol (P=1 atm).

Le potentiel d'oxygène augmente également avec l'augmentation du rapport O/M, pour une température donnée (Figure 9). Par exemple, à 1000°C, le potentiel d'oxygène associé à un rapport O/M de 1,98 est de -700 kJ/mol contre -400 kJ/mol pour un rapport O/M fixé à 2,00. Il est également visible que le saut en potentiel d'oxygène est très important et très brutal au voisinage de la stœchiométrie, ceci quelle que soit la température. Cependant, la magnitude de ce saut devient moins importante lorsque la température augmente (écart de 100 kJ/mol à 1700°C contre 180 kJ/mol à 1100°C). Autrement dit, lors de l'étape de refroidissement le rapport O/M va varier avec la température et différer significativement de la valeur à haute température.

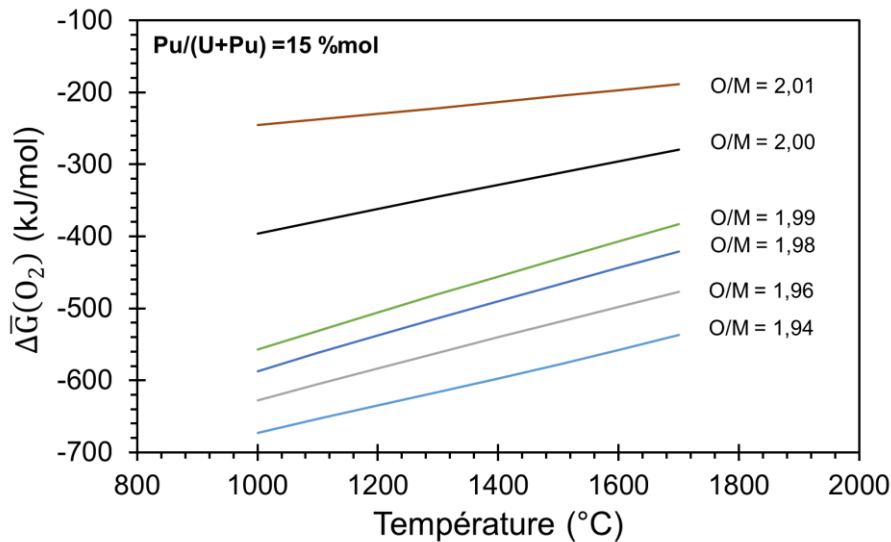


Figure 9. Courbe isotherme : potentiel d'oxygène en fonction du rapport O/M à différentes températures pour un oxyde mixte où la teneur $Pu/(U+Pu)$ est fixée à 15 %mol ($P=1 \text{ atm}$).

2.3.3. Influence de la teneur en plutonium

Dans ce paragraphe, le même type de courbes que celles utilisées dans la partie précédente est représenté en Figure 10 et en Figure 11, avec deux teneurs en plutonium différentes de 15 et 33 %mol.

À température et rapport O/M équivalent, le potentiel d'oxygène augmente avec la teneur en plutonium. L'amplitude du saut en potentiel d'oxygène au voisinage immédiat de la stœchiométrie en oxygène diminue sensiblement quand la teneur en plutonium augmente (différence de 150 kJ/mol à 1700°C pour la teneur $Pu/(U+Pu) = 15 \text{ \%mol}$ contre 100 kJ/mol à 1700°C pour la composition $Pu/(U+Pu) = 33 \text{ \%mol}$). La concentration en plutonium dans l'oxyde mixte d'uranium-plutonium a donc une influence significative sur le potentiel d'oxygène.

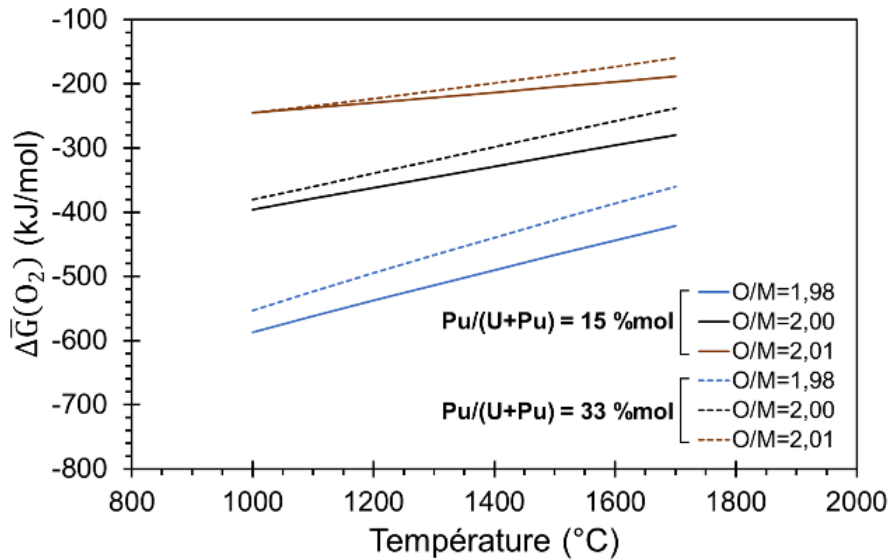


Figure 10. Oxydes mixtes où la teneur $Pu/(U+Pu)$ est fixée à 15 et 33 %mol. Courbes iso- O/M : potentiel d'oxygène en fonction de la température à différentes valeurs de rapport O/M ($P=1 \text{ atm}$).

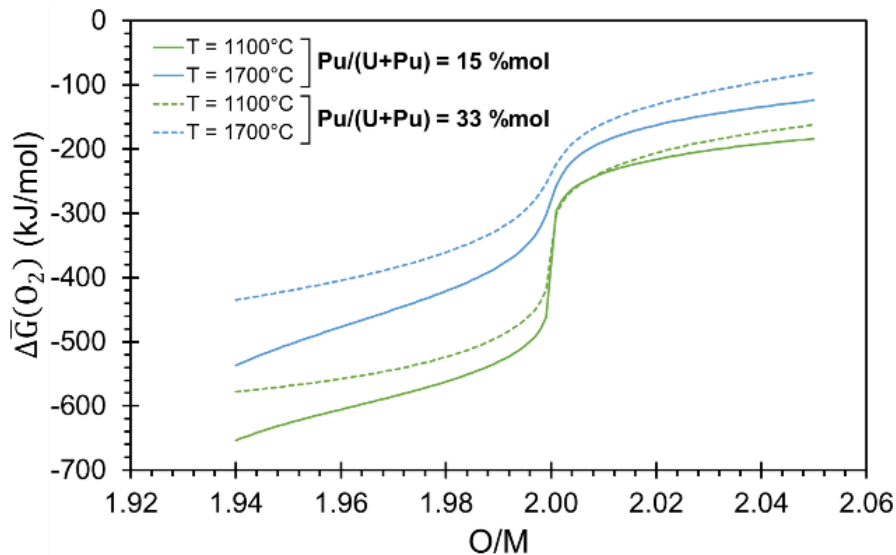


Figure 11. Oxydes mixtes où la teneur $Pu/(U+Pu)$ est fixée à 15 et 33 %mol. Courbe isotherme : potentiel d'oxygène en fonction du rapport O/M à différentes températures ($P=1 \text{ atm}$).

2.4. Phénomènes de diffusion atomique

La diffusion à l'état solide dans les oxydes mixtes uranium-plutonium correspond au transport de matière résultant des déplacements individuels activés thermiquement des cations U, Pu et des anions O. Le frittage est gouverné par l'espèce la plus lente empruntant le chemin de diffusion le plus rapide [Bern93]. L'objectif de cette partie est d'établir à partir des données de la littérature l'espèce diffusant le plus lentement et le chemin de diffusion le plus rapide.

2.4.1. Définition

Le terme « diffusion » caractérise la migration des espèces (atomiques, ioniques, défauts ponctuels) au sein d'un matériau solide sollicité thermiquement. Il est admis que le phénomène de diffusion est gouverné par le gradient de potentiel chimique entre différentes zones d'un solide. La loi de Fick, donnée en équation (8), est utilisée pour décrire le phénomène de diffusion dans un solide [BeBo05a], avec Φ le flux de matière impliqué dans le phénomène de diffusion, $D_{diffusion}$ le coefficient de diffusion et N le nombre d'espèces migrantes. La diffusion étant un processus activé thermiquement, $D_{diffusion}$ suit une loi d'Arrhenius en fonction de la température (équation (9)) avec D_0 le facteur prés-exponentiel, Q l'énergie d'activation du phénomène de diffusion R la constante des gaz parfait et T la température.

$$\Phi = -D_{diffusion} \overrightarrow{grad}(N) \quad (8)$$

$$D_{diffusion} = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (9)$$

Suivant le milieu et le type de chemin emprunté par les espèces migrantes, différents phénomènes de diffusion peuvent être mis en jeu. Ainsi, l'interdiffusion, autrement appelée diffusion chimique, fait référence à deux solides purs monoatomiques différents qui sont mis en contact. Le coefficient d'interdiffusion, ou coefficient de diffusion chimique, est nommé ainsi pour des espèces diffusant de A dans B et de B dans A. Le terme diffusion chimique fait aussi parfois abusivement référence au mouvement d'une espèce A dans un solide constitué de cette même espèce A, sous un gradient de potentiel chimique. Dans ce cas, il est commun de parler plutôt d'autodiffusion, situation qui est donc différente de l'interdiffusion.

L'autodiffusion est le phénomène majoritairement présent dans les matériaux étudiés pendant cette thèse, seule la bibliographie relative à ce phénomène est abordée par la suite.

2.4.2. Méthodes d'obtention des coefficients d'autodiffusion

L'étude expérimentale de l'autodiffusion consiste à mesurer la distance sur laquelle un traceur (U^* , Pu^* ou O^* , isotope U^{233} , U^{235} , Pu^{242} , Pu^{238} , O^{18}), migre dans la matrice de diffusion (ici UO_2 , PuO_2 et $UPuO_2$) après un recuit [KnCC89, Lamb78, Matz87a, Noya12, SaFM00, Vauc14]. Dans le cas de la diffusion de l'oxygène, le traceur O^* est présent directement dans le gaz de recuit. Dans le cas des cations, cela est réalisé par le dépôt d'une fine couche constituée des traceurs U^* ou Pu^* . La couche de traceurs doit être suffisamment mince (quasi-

monoatomique) afin de permettre l'hypothèse d'un gradient de concentration nul entre la couche et le substrat, qui doit lui-même être chimiquement homogène.

Idéalement, le traceur se déplace dans un champ de force constant (potentiel chimique et température constants) et le coefficient de diffusion ne varie pas avec la distance de pénétration. Il est communément admis que le traceur diffusant dans une matrice monocristalline correspond à la mesure du coefficient de diffusion en volume. Dans le cas d'une matrice polycristalline, un coefficient de diffusion global (ou apparent) est mesuré. Ce dernier intègre alors deux composantes : une volumique et une influencée par les joints de grains, dite intergranulaire.

Historiquement, pour établir un profil de diffusion, des couches sont découpées dans la matrice de diffusion après recuit. L'activité de surface du traceur est mesurée couche micrométrique par couche micrométrique par la mesure de la perte d'intensité des rayonnements alpha, afin d'établir un profil de diffusion. [KnCC89, Lamb78, Matz87a]. La seconde méthode, plus récente, repose sur le même principe, seulement, au lieu d'être découpée, la surface est pulvérisée et l'analyse chimique s'effectue par SIMS (*Secondary Ion Mass Spectrometry*, spectrométrie de masse des ions secondaires) [Noya12, SaFM00, Vauc14].

Il est difficile de réaliser des expériences d'autodiffusion de cations pouvant être fortement radioactifs (Pu, en particulier). Il y a ainsi peu de données dans la littérature. Celles qui sont rapportées sont potentiellement biaisées en raison : d'effets de surface (notamment pour les plus anciennes lors de la découpe des couches), de la présence de sous-joints dans les monocristaux (pour la diffusion en volume) et d'un potentiel d'oxygène mal maîtrisé pour les recuits [KnCC89, Matz87].

2.4.3. Données de diffusions de la littérature

La Figure 12 présente des données issues de la littérature concernant la diffusion dans les matériaux étudiés. Pour la diffusion de O* dans $U_{0,55}Pu_{0,45}O_2$ obtenue par Vauchy [Vauc14], les résultats montrent que la diffusion de l'oxygène est de loin la plus rapide dans ce type de matrice. De plus, l'énergie d'activation associée à ce phénomène (260 kJ/mol) est bien plus faible que celles recensées pour la densification lors du frittage de ces matériaux (430-635 kJ/mol, en Chapitre 1, Partie 3.4.3). Par conséquent l'autodiffusion de l'oxygène n'est pas limitante pour le frittage.

Dans le cadre de la diffusion des cations, il est visible que la diffusion par les joints de grains est plus rapide que la diffusion en volume. En effet il y a plus de trois ordres de grandeur

d'écart entre les données de Noyau (dans $U_{0,55}Pu_{0,45}O_2$) [Noya12] pour l'autodiffusion du Pu^* aux joints de grains et celles associée à l'autodiffusion du Pu^* en volume. La même observation peut être menée à partir des données de Knorr [KnCC89] pour l'autodiffusion aux joints de grains et en volume de U^* dans UO_2 . À noter également que l'énergie d'activation associée à la diffusion en volume (540 à 707 kJ/mol) est en moyenne plus élevée que celle de la diffusion aux joints de grains (377 à 688 kJ/mol). Ainsi, en première approche, le chemin de diffusion préférentiel des cations lors du frittage semble être au niveau des joints de grains.

Enfin, que ce soit pour la diffusion en volume ou la diffusion aux joints de grains, et quelle que soit la matrice (UO_2 ou $(U,Pu)O_2$), l'espèce la plus lente semble être le plutonium. En effet, dans le cas de la diffusion en volume, les données recueillies par Noyau et Lambert [Lamb78, Noya12] pour l'autodiffusion du Pu^* sont moins rapides que celles de Matzke et Knorr [KnCC89, Matz87b] pour l'autodiffusion de l' U^* . La même observation est faite pour l'autodiffusion aux joints de grains en comparant les données de Noyau pour l'autodiffusion du Pu^* et celles de Sabioni et Knorr [KnCC89, SaFM00] pour l'autodiffusion de l' U^* .

Cette analyse des données de diffusion de la littérature indique que l'espèce limitante, et donc motrice, pour le frittage est le plutonium et que le chemin de diffusion le plus rapide se fait par les joints de grains.

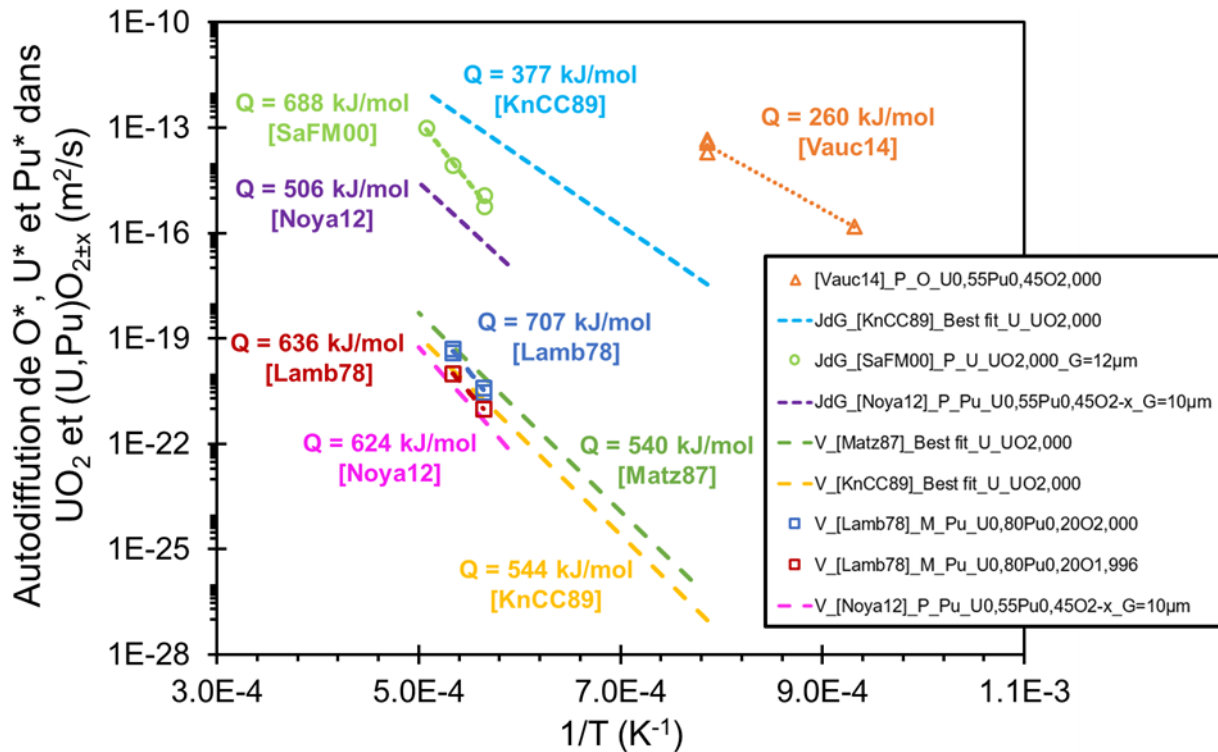


Figure 12. Coefficients d'autodiffusion des traceurs O^* , U^* et Pu^* en fonction de $1/T$ (K^{-1}) dans UO_2 et $(U,Pu)O_{2+x}$, avec dans l'ordre : le type de diffusion (V pour volume et JdG pour joints de grains), référence de la publication d'origine des données, type de matrice de diffusion (M pour monocristal et P pour polycristal) ou « Best fit » ent référence au meilleur ajustement des données expérimentales obtenu par les auteurs, l'espèce diffusante (O, U et Pu), la matrice de diffusion et enfin G, la taille de grain si disponible.

3. Mécanismes de densification et de croissance granulaire impliqués lors du frittage

Selon Bernache-Assollant dans son ouvrage de référence « Chimie-physique du frittage » [Bern93], le frittage peut être décrit comme le passage d'un compact pulvérulent à un matériau cohésif sous l'action de la chaleur. Pour le frittage en phase solide, la densification est produite par la liaison des grains entre eux, sans faire intervenir de contribution relative à une phase liquide même transitoire.

La « carte de frittage » permet de représenter l'évolution d'un compact (densité, taille de grains, taille des pores résiduels, homogénéité Pu...) à chaque instant d'un cycle thermique imposé, pour de nombreux paramètres expérimentaux potentiellement variables. L'une de ces représentations bien connues est la « trajectoire de frittage » qui traduit l'évolution de la taille de grains en fonction de la densité relative d'un compact d'une céramique quelconque. L'exploitation des données de la trajectoire de frittage permet de déterminer en première

approche un mécanisme préférentiel de densification. Le calcul de l'énergie d'activation de la densification, obtenue à partir des données de retrait, par les méthodes CRH (*Constant Rates of Heating*) et MSC (*Master Sintering Curve*), permet de confirmer le mécanisme de frittage par comparaison de la valeur calculée avec les données issues de la littérature. Cela permet ainsi d'identifier un mécanisme et une espèce contrôlant la densification. La méthode MSC permet en outre de réaliser un prédictif de frittage, pendant la phase de montée en température et lors d'un éventuel palier en température, afin de prédire la densité finale et la taille de grains d'un matériau en fonction de n'importe quel cycle thermique qui lui est appliqué. Ainsi, l'objet de cette partie est donc de faire une présentation globale de l'étape de construction d'une carte de frittage.

3.1. Aspect général du frittage

3.1.1. Définition

Lors du traitement thermique d'un compact de poudre, des phénomènes potentiellement concurrentiels vont avoir lieu. Ils ont pour origine la diminution globale de l'énergie du système sous l'action de la chaleur. La surface des grains d'un matériau polycristallin présente un excès d'énergie par rapport à une surface libre plane. Ainsi l'aire des interfaces solide/gaz diminue au cours du frittage, ce qui a pour conséquence une diminution de la surface spécifique du compact.

Pour abaisser son énergie superficielle, un système dispersé peut évoluer dans deux directions : soit vers une diminution de l'aire des interfaces solide/gaz par un grossissement moyen des grains, soit vers une diminution de l'aire des interfaces solide/gaz au profit des interfaces solide/solide, moins énergétiques, par une liaison des grains du compact entre eux. Cette liaison conduit à une augmentation de la cohésion du matériau, puis ensuite à une densification (élimination de la porosité). Densification et grossissement des grains apparaissent donc comme deux processus potentiellement simultanés du point de vue du traitement thermique d'un compact fritté.

Généralement, d'un point de vue cinétique, les grains se lient (cohésion), les pores disparaissent (densification) puis les grains grossissent. Cependant densification et grossissement peuvent aussi avoir lieu en même temps. Tout l'enjeu de la maîtrise des conditions de frittage est donc de favoriser l'un ou l'autre de ces phénomènes. Le chemin de frittage typique est illustré en Figure 13.

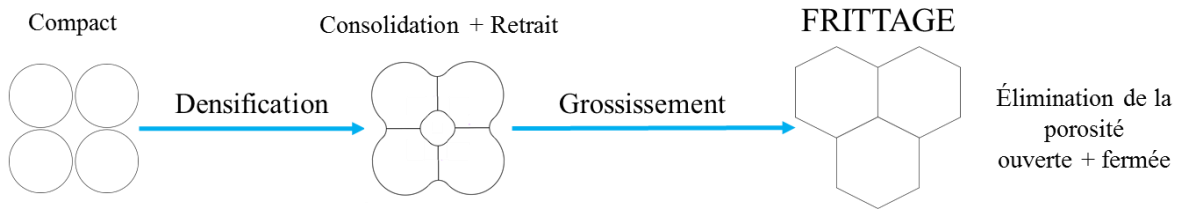


Figure 13. Chemin de frittage typique suivi par un matériau lors d'un traitement thermique.

Le frittage est constitué de trois étapes. Lors du stade initial, des liaisons, appelées cous ou ponts, s'édifient entre les grains de la poudre pour former un squelette solide. La densité relative de l'échantillon et la taille des grains évoluent peu. Durant le stade intermédiaire, les ponts entre les grains grossissent, entraînant une diminution du volume de la porosité ouverte. À ce stade, le grossissement granulaire reste limité. La porosité est répartie sous la forme d'un réseau interconnecté au sein du matériau. La troisième étape prend place lorsque le réseau interconnecté de pores s'est totalement scindé en pores isolés les uns des autres pour former une porosité fermée. La densification est ralentie alors que le grossissement des grains devient important. Durant ce stade final, les pores isolés dans la matrice diminuent généralement graduellement en taille et/ou en nombre [Bern93]. Les différents stades du frittage sont présentés Figure 14.

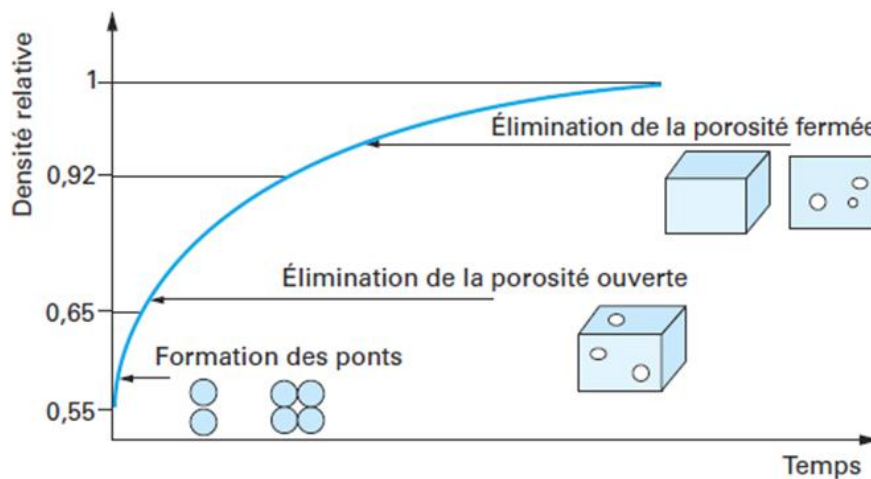


Figure 14. Évolution de la densité relative et de la microstructure d'un compact au cours des différentes étapes de frittage [BeBo05a].

Le comportement pendant le frittage dépend du cycle thermique et de l'atmosphère imposés. La température influe sur la densité après frittage, aussi bien par la vitesse de montée que par la température et la durée du palier thermique. Ces paramètres influencent à la fois le grossissement des grains et la densification.

D'un point de vue structural, la densification est provoquée par deux phénomènes : la diffusion en volume et la diffusion aux joints de grains. La croissance granulaire quant à elle est contrôlée par le déplacement des joints de grains ou de la porosité. Si le grossissement des grains est contrôlé par les joints de grains, l'effet d'entraînement d'un pore sur le joint de grain est négligeable. La migration atomique d'un grain vers un autre se fait alors au travers du joint de grain. Si la croissance des grains est contrôlée par les pores, la vitesse de déplacement de l'ensemble joint de grain/grain est fixée par la vitesse de déplacement du pore. Dans ce cas, la croissance des grains est contrôlée soit par diffusion superficielle à la surface du pore, soit par transport en phase gazeuse dans les pores, soit par diffusion en volume dans les grains.

L'objet des parties suivantes est de faire une présentation des équations qui régissent le grossissement et la densification ayant lieu durant les deux derniers stades du frittage d'un compact de poudre. Les détails des démonstrations des calculs dans cette partie sont issus de l'article de Bernard-Granger et al. [BeGu08].

3.1.2. Équation liée au frittage

3.1.2.1 Densification

La densification d'une céramique polycristalline est donc contrôlée soit par la diffusion aux joints de grains soit par la diffusion volumique. Le modèle géométrique développé par Coble [Cob158] a été utilisé pour les calculs de densification dans le cadre du second et du dernier stade de frittage. Ainsi, la vitesse de densification et la diminution du volume des pores sont liées par la relation (10), avec $\frac{d(D)}{dt}$ la vitesse de densification, V_G le volume d'un grain élémentaire et V_p^T le volume total de pore.

$$\frac{d(D)}{dt} = -\frac{1}{V_G} \frac{dV_p^T}{dt} \quad (10)$$

Les expressions de la vitesse de densification lorsque la diffusion en volume ou aux joints de grains contrôle la densification sont résumées dans le Tableau 2 avec $\frac{d(D)}{dt}$ la vitesse de densification, D la densité relative, G la taille de grain, V_m le volume molaire γ_{sv} est la tension de surface solide/vapeur, δ_{JdG} l'épaisseur du joint de grain. D_V et D_{JdG} correspondent respectivement au coefficient de diffusion en volume et aux joints de grains (JdG).

Tableau 2. Expressions de la vitesse de densification dans le cas d'une diffusion en volume et aux joints de grains.

Diffusion aux joints de grains	$\frac{d(D)}{dt} = \frac{K_{JdG}^D}{G^4}$	$K_{JdG}^D = 400 \frac{V_m \gamma_{sv} \delta_{JdG} D_{JdG}}{R T}$
Diffusion en volume	$\frac{d(D)}{dt} = \frac{K_V^D}{G^3 (1-D)^{-1/3}}$	$K_V^D = 140 \frac{V_m \gamma_{sv} D_V}{R T}$

3.1.2.2 Croissance granulaire

3.1.2.2.1 Croissance contrôlée par les joints de grains

La croissance des grains prend généralement place en fin de densification du matériau et lors du dernier stade de frittage. La vitesse de croissance granulaire (v_G) est donnée par la relation (11) avec G la taille (diamètre) moyenne des grains et t le temps.

$$v_G = \frac{dG}{dt} \quad (11)$$

Dans le cas de la croissance contrôlée par les joints de grains, ici incurvés comme présenté en Figure 15, le déplacement de matière implique une augmentation du volume dV du grain lié à une augmentation du rayon dr . Lors de la croissance du Grain 1 au détriment du Grain 2, le flux d'atomes au travers du joint de grain est fonction du rayon du grain, du volume du grain et du volume molaire. Il est supposé que le joint de grain a un rayon de courbure r_{JdG} constant. Avec D_{JdG}^+ le coefficient de diffusion de matière à travers le joint de grain, γ_{JdG} la tension superficielle du joint de grain et δ_{JdG} l'épaisseur du joint de grain, la vitesse de déplacement du joint de grain v_{JdG} est ainsi donnée par la relation (12).

$$v_{JdG} = \frac{2 V_m D_{JdG}^+ \gamma_{JdG}}{R T \delta_{JdG} r_{JdG}} \quad (12)$$

Pour une cinétique de grossissement de grains usuelle, il est supposé que le rayon moyen des grains r est donné par la relation (13). En seconde hypothèse, le rayon de courbure r_{JdG} est donné par la relation (14) avec α une constante de proportionnalité.

$$r = \frac{G}{2} \quad (13)$$

$$r_{JdG} = \alpha G \quad (14)$$

Finalement, l'expression de la vitesse de déplacement du joint de grain est donnée par la relation (15).

$$\frac{dG}{dt} = 2 v_{JdG} = \frac{4 V_m D_{JdG}^+ \gamma_{JdG}}{\alpha R T \delta_{JdG} G} \quad (15)$$

La vitesse de déplacement du joint de grain peut être également vue comme étant le produit de la mobilité du joint de grain M_{JdG} par la force résultante de la courbure du joint de grain F_{JdG} et elle peut être exprimée par la relation (16).

$$v_{JdG} = M_{JdG} F_{JdG} = \frac{D_{JdG}^+}{R T} \frac{2 V_m \gamma_{JdG}}{\alpha \delta_{JdG} G} \quad (16)$$

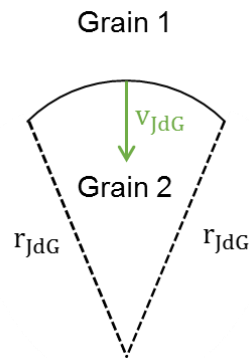


Figure 15. Schéma de principe d'un joint de grain incurvé dans le cas de la croissance granulaire contrôlée par les joints de grains.

3.1.2.2.2 Croissance contrôlée par les pores

Dans le cas de la croissance contrôlée par les pores, la vitesse de déplacement du pore v_p , résulte du produit entre la mobilité du pore M_p et la force résultante de la courbure du pore F_p , elle est donnée par la relation (17).

$$v_p = M_p F_p \quad (17)$$

Si le pore bouge sur une distance dX dans la direction \vec{X} alors N atomes se déplacent dans la direction opposée. Dans ce cas, le travail nécessaire au déplacement du pore est le même que le travail total qu'il faut fournir pour bouger N atomes. Le volume atomique du solide dépend de la distance moyenne entre chaque atome du réseau. Ainsi, le volume dV de matière se déplace en même temps que le pore. La vitesse de déplacement du pore (v_p) est donnée par la relation (18) et l'expression de la mobilité du pore est obtenue en relation (19) avec $D_{diffusion}$ le coefficient de diffusion, V_m le volume molaire, S la surface traversée par le flux de matière, et r_p le rayon du pore.

$$v_p = \frac{dX}{dt} = \frac{D_{diffusion} V_m S}{2 \pi^2 r_p^5 R T} F_p \quad (18)$$

$$M_p = \frac{D_{diffusion} V_m S}{2 \pi^2 r_p^5 R T} \quad (19)$$

Il est à présent possible de calculer les expressions spécifiques de la mobilité du pore, lorsque les atomes se déplacent par diffusion à la surface du pore, en volume dans le grain et par diffusion en phase gazeuse. Il est à noter que les atomes se déplaçant en phase gazeuse peuvent se catégoriser en deux sous cas : une limitation du déplacement par l'étape d'évaporation/condensation et une limitation en déplacement par diffusion à travers la phase gazeuse. Les expressions obtenues sont regroupées Tableau 3. Les K_i sont des constantes géométriques, V_m est le volume molaire, les D_i correspondent au coefficient de diffusion spécifique du mécanisme de mobilité du pore. Dans le cas de la diffusion de surface δ_s correspond à l'épaisseur de la couche où se produit la diffusion des atomes à la surface du pore. Dans le cas de la diffusion pas évaporation/condensation, M correspond à la masse molaire des atomes. Enfin, dans le cas de la diffusion gazeuse, P_∞ fait référence à la pression du matériau diffusant évaporé au-dessus d'une surface plane à la même température.

Tableau 3. Expressions spécifiques de la mobilité du pore dans le cas de la croissance granulaire contrôlée par les pores

Diffusion en surface	$M_p^s = \frac{K_S V_m \delta_s D_s}{2 \pi r_p^4 R T}$
Diffusion en volume	$M_p^s = \frac{K_V V_m D_v}{2 \pi r_p^3 R T}$
Évaporation/condensation	$M_p^{E/C} = \frac{K_{E/C} V_m^2 P_\infty}{\sqrt{2M} r_p^2 (\pi R T)^{3/2}}$
Diffusion gazeuse	$M_p^g = \frac{K_G V_m^2 D_g P_\infty}{2 \pi r_p^3 (R T)^2}$

3.1.2.2.3 Déplacement simultané des joints de grains et des pores

Lorsque les joints de grains et les pores sont attachés et se déplacent simultanément, il est possible d'écrire la relation (20) avec M_{JdG} la mobilité du joint de grain et $(F_{JdG} - N_p F_p)$ la force nette agissant sur le joint de grain en raison de l'effet de traînée lié aux pores (N_p étant le nombre de pore par grain). Grâce à cette relation, il est possible d'obtenir la relation (21).

$$\frac{1}{2} \frac{dG}{dt} = M_P F_P = M_{JdG} (F_{JdG} - N_P F_P) \quad (20)$$

$$v_G = \frac{dG}{dt} = 2 \frac{M_{JdG} F_{JdG}}{1 + N \frac{M_{JdG}}{M_P}} \quad (21)$$

Si $N \frac{M_{JdG}}{M_P} \ll 1$ alors $v \approx M_{JdG} F_{JdG}$ et le grossissement des grains est contrôlé par les joints de grains. Si $N \frac{M_{JdG}}{M_P} \gg 1$ alors $v \approx \frac{M_P F_{JdG}}{N}$ et le grossissement des grains est contrôlé par les pores. En considérant que les pores sont localisés à chaque sommet d'un grain, le nombre de pore N_p est donc constant, mais la taille moyenne des pores change en fonction de la taille du grain et de la densité relative. Les différentes expressions pour la vitesse de croissance des grains calculée en fonction du mécanisme de diffusion potentiellement impliqué sont compilées dans le Tableau 4. Les K_i sont des constantes géométriques, V_m est le volume molaire, δ_{JdG} est l'épaisseur du joint de grain, α est une constante de proportionnalité, γ_{JdG} la tension superficielle du joint de grain et N_p est le nombre de pore par grain. Les D_i correspondent au coefficient de diffusion spécifique du mécanisme de mobilité du pore. Dans le cas de la diffusion de surface δ_s correspond à l'épaisseur de la couche où se produit la diffusion des atomes à la surface du pore. Dans le cas de la diffusion par évaporation/condensation, M correspond à la masse molaire des atomes. Enfin, dans le cas de la diffusion gazeuse, P_∞ fait référence à la pression du matériau diffusant évaporé au-dessus d'une surface plane à la même température.

Tableau 4. Expressions pour la vitesse de croissance des grains en fonction du mécanisme de diffusion

Diffusion en surface	$\frac{dG}{dt} = \frac{K_s^g}{G^5 (1-D)^{4/3}}$	$K_s^g = 2 (48)^{4/3} \frac{K_S V_m^2 \gamma_{JdG} \delta_s D_s}{\alpha \pi N_p R T \delta_{JdG}}$
Diffusion en volume	$\frac{dG}{dt} = \frac{K_v^g}{G^4 (1-D)}$	$K_v^g = 96 \frac{K_v V_m^2 \gamma_{JdG} D_v}{\alpha \pi N_p R T \delta_{JdG}}$
Evaporation/Condensation	$\frac{dG}{dt} = \frac{K_{E/C}^g}{G^3 (1-D)^{2/3}}$	$K_{E/C}^g = 4 (48)^{2/3} \frac{K_{E/C} V_m^3 \gamma_{JdG} P_\infty}{\alpha N_p \sqrt{2M} (\pi R T)^{3/2} \delta_{JdG}}$
Diffusion gazeuse	$\frac{dG}{dt} = \frac{K_g^g}{G^4 (1-D)}$	$K_g^g = 96 \frac{K_g V_m^3 \gamma_{JdG} P_\infty D_g}{\alpha \pi N_p (R T)^2 \delta_{JdG}}$

3.2. Trajectoire de frittage

Une trajectoire de frittage correspond à la représentation de l'évolution de la taille de grains en fonction de la densité relative au cours du frittage d'un compact polycristallin. C'est une courbe pour laquelle plusieurs expériences en nombre limité sont à réaliser, chacune conduisant à un état final qui correspond à une densité et une taille de grains pour un cycle thermique donné. C'est la mise en commun de ces états finaux, sur un même graphique, qui permet l'obtention de la trajectoire de frittage. Chaque trajectoire de frittage est unique pour un matériau donné et les conditions d'obtention de la poudre, de la mise en forme des compacts et le dispositif de frittage utilisé doivent être, idéalement, les mêmes pour chaque point de la trajectoire obtenu.

Le Guellec et al. [LLRN20] ont obtenu une trajectoire de frittage, montrée en Figure 16, pour des oxydes mixte d'uranium/plutonium avec une teneur $\text{Pu}/(\text{U}+\text{Pu}) = 11 \text{ \% mol}$ pour des compacts mis en forme à partir d'une poudre élaborée par granulation cryogénique. Les échantillons sont frittés avec différentes vitesses de montée en température, avec un palier de frittage compris entre 0 et 4 h, de 1500 à 1700°C. Il est à noter qu'au cours de la montée en température, une étape est ajoutée, à partir de la température ambiante jusqu'à 600°C, avec une vitesse de chauffe fixée à 2°C/min, afin d'éliminer les composés organiques issus de la granulation. Dans l'étude de Le Guellec et al., les points s'alignent selon une seule trajectoire monotone. Cela correspond au comportement typique d'une céramique lors du frittage, avec dans un premier stade la densification, puis dans un second stade le grossissement des grains. Dans ce cas, la taille de grains est uniquement fonction de la densité relative et une multitude de chemins de frittage (vitesse de chauffe, température de palier et durée du palier) sont utilisables pour atteindre une même microstructure représentée par un couple (taille de grains, densité relative).

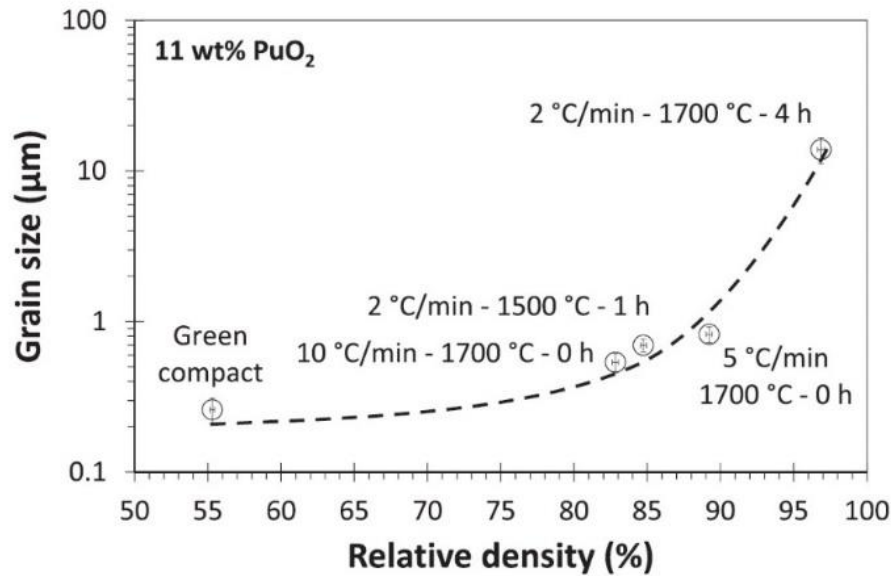


Figure 16. Trajectoire de frittage (taille de grains en fonction de la densité relative) obtenue par Le Guellec et al. pour $\text{Pu}/(\text{U}+\text{Pu}) = 11$ %mas et un rapport O/M de 2 [LLRN20].

3.3. Mécanisme de frittage

À partir des données de la trajectoire de frittage et des expressions établies dans les parties précédentes 3.1.2.1 et 3.1.2.2, il est possible de déterminer le chemin de diffusion préférentiel des atomes lors de la densification. L'objet de cette partie est de présenter les expressions établies par Bernard-Granger et Guizard [BeGu08].

Comme déjà dit précédemment, la densification est contrôlée soit par la diffusion aux joints de grains, soit par la diffusion en volume. En connaissant les différentes expressions pour la croissance du grain et la vitesse de densification, il est possible de les combiner et de les intégrer par rapport au temps pour finalement obtenir une expression mathématique reliant la taille de grains à la densité relative. L'ensemble des relations obtenues est regroupé dans le Tableau 5.

Tableau 5. Relations théoriques entre la taille des grains et la densité relative en fonction des mécanismes de densification et de croissance granulaire potentiellement impliqués

Grossissement des grains contrôlé par ...	Densification contrôlée par la diffusion aux joints de grains	Densification contrôlée par la diffusion en volume
les joints de grains	$\frac{1}{G^2} = -K_1 D + K_2$	$\frac{1}{G} = K_3 (1 - D)^{2/3} + K_4$
les pores : diffusion en surface	$G^2 = K_5 (1 - D)^{-1/3} + K_6$	$G^3 = K_7 (1 - D)^{2/3} + K_8$
les pores : diffusion en volume	$G = -K_9 \ln(1 - D) + K_{10}$	$G^2 = K_{11} (1 - D)^{-1/3} + K_{12}$
les pores : diffusion gazeuse limité par l'évaporation/condensation	$\ln(G) = -K_{13} (1 - D)^{1/3} + K_{14}$	$G = -K_{15} \ln(1 - D) + K_{16}$
les pores : diffusion gazeuse limité par la diffusion	$G = -K_{17} \ln(1 - D) + K_{18}$	$G^2 = K_{19} (1 - D)^{-1/3} + K_{20}$

Les expressions des constantes du Tableau 5 sont regroupées en Tableau 6. Il est à noter que les D_* et G_* sont la densité et la taille de grains de départ du chemin de frittage (typiquement la densité relative et la taille de grain pour un compact cru). Comme déjà mentionné, en choisissant cinq essais de frittage, il est possible d'obtenir cinq couples (G, D). Ces cinq points expérimentaux positionnés dans l'espace $G = f(D)$ sont ensuite interpolés par les différentes expressions du Tableau 5. La meilleure qualité d'ajustement, mise en évidence par un fort coefficient de corrélation et une erreur type minimale, permet la détermination des mécanismes contrôlant la densification et la croissance granulaire.

Tableau 6. Table des constantes utilisées dans le Tableau 5.

$K_1 = 2 \frac{K_{gb}^g}{K_{gb}^d}$	$K_2 = \frac{1}{G_*^2} \frac{2K_{gb}^g}{K_{gb}^d} D_*$	$K_3 = \frac{3}{2} \frac{K_{gb}^g}{K_v^d}$	$K_4 = \frac{1}{G_*} - \frac{3}{2} \frac{K_{gb}^g}{K_v^d} (1 - D_*)^{2/3}$
$K_5 = 6 \frac{K_s^g}{K_{gb}^g}$	$K_6 = G_*^2 - 6 \frac{K_s^g}{K_{gb}^d} (1 - D_*)^{-1/3}$	$K_7 = \frac{1}{2} \frac{K_s^g}{K_v^d}$	$K_8 = G_*^3 - \frac{1}{2} \frac{K_s^g}{K_v^d} (1 - D_*)^{-2/3}$
$K_9 = -\frac{K_v^g}{K_{gb}^d}$	$K_{10} = G_* + \frac{K_v^g}{K_{gb}^d} \ln(1 - D_*)$	$K_{11} = 6 \frac{K_v^g}{K_v^d}$	$K_{12} = G_*^2 - 6 \frac{K_v^g}{K_v^d} (1 - D_*)^{-1/3}$
$K_{13} = 3 \frac{K_{E/C}^g}{K_{gb}^d}$	$K_{14} = \ln G_* + 3 \frac{K_{E/C}^g}{K_{gb}^d} \ln(1 - D_*)^{1/3}$	$K_{15} = \frac{K_{E/C}^g}{K_v^d}$	$K_{16} = G_* + \frac{K_{E/C}^g}{K_v^d} \ln(1 - D_*)$
$K_{17} = \frac{K_g^g}{K_{gb}^d}$	$K_{18} = G_* + \frac{K_g^g}{K_{gb}^d} \ln(1 - D_*)$	$K_{19} = 6 \frac{K_g^g}{K_v^d}$	$K_{20} = G_*^2 - 6 \frac{K_g^g}{K_v^d} (1 - D_*)^{-1/3}$

À titre d'exemple, Le Guellec et al. [LLRN20], ont interpolé les données de la trajectoire de frittage présentées ci-dessus avec les expressions présentées en Tableau 5. Le résultat pour le meilleur ajustement est montré Figure 17. Dans leur cas d'étude, la densification est contrôlée par la diffusion en volume et le grossissement des grains par les joints de grains.

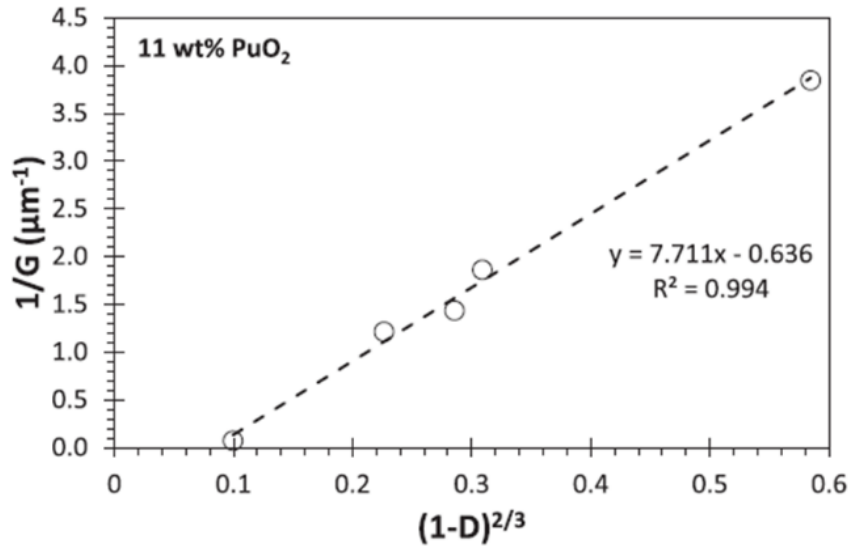


Figure 17. Ajustement des points expérimentaux pour un scénario basé sur une densification contrôlée par la diffusion volumique et une croissance granulaire par les joints de grains [LLRN20].

3.4. Détermination de l'énergie d'activation de la densification

L'énergie d'activation de densification est une énergie caractéristique qu'il faut fournir pour que le frittage ait lieu. L'énergie d'activation est un résultat qui s'obtient à partir de mesures du retrait de frittage en fonction de la température. Il existe plusieurs méthodes pour obtenir l'énergie d'activation de densification lors du frittage. Dans le cadre de la thèse, seules les méthodes CRH et MSC seront utilisées. La comparaison des valeurs obtenues par ces deux méthodes permet de juger de la pertinence et de la précision des valeurs obtenues. Enfin, une comparaison des valeurs obtenues avec celles disponibles dans la littérature et qui sont inhérentes aux mesures de diffusion des cations U et Pu et des anions O, permet de préciser quel est l'élément et le chemin qui vont contrôler la densification (l'espèce la plus lente qui se déplace par le chemin le plus rapide).

3.4.1. Méthode CRH (*Constant Rates of Heating*)

Pour cette méthode, l'équation pour la vitesse de densification peut être séparée en quantités dépendant de la température, de la taille des grains et de la densité comme présenté en relation (22) [BBAR11, DeBC01, HLDB13, LLRN20, NHKS20, WaRa90] avec A qui est une constante, $f(D)$ une fonction uniquement de la densité, Q_{CRH} l'énergie d'activation apparente pour le mécanisme contrôlant la densification, R la constante universelle des gaz parfait, T la température absolue instantanée et G la taille du grain. n est l'exposant de la taille

de grain. Sa valeur dépend du fait que la vitesse de densification est contrôlée soit par la diffusion en volume ($n = 3$) soit par la diffusion aux joints de grains ($n = 4$).

$$\frac{dD}{dt} = A \frac{f(D)}{T G^n} e^{-\frac{Q_{CRH}}{RT}} \quad (22)$$

La vitesse de densification instantanée peut également s'écrire comme en relation (23) où dT/dt est la vitesse de chauffage maintenue constante pendant les expériences de frittage anisotherme.

$$\frac{dD}{dt} = \frac{dD}{dT} \frac{dT}{dt} \quad (23)$$

L'équation (24) est obtenue en combinant les relations (22) et (23) puis en les réarrangeant. Le tracé de $\ln \left[T \frac{dD}{dT} \frac{dT}{dt} \right]$ en fonction de $1/T$ fournit une valeur pour Q_{CRH} à condition que les points expérimentaux soient pris à une valeur constante de D et G . Ainsi, pour pouvoir appliquer cette méthode il est nécessaire que chaque valeur de densité relative corresponde à une seule valeur de taille de grain, quelles que soient les conditions de frittage. Des points pour une valeur constante de D peuvent alors être générés en modifiant la vitesse chauffe.

$$\ln \left[T \frac{dD}{dT} \frac{dT}{dt} \right] = -\frac{Q_{CRH}}{RT} + \ln[f(D)] + \ln(A) - n \ln(G) \quad (24)$$

Par exemple, Le Guellec et al. [LLRN20], ont appliqué cette méthode sur leurs données de frittage obtenues pour trois vitesses de chauffe différentes (2, 5 et 10°C/min). Le résultat obtenu est visible en Figure 18. L'utilisation de cette approche a permis aux auteurs d'obtenir une énergie d'activation apparente pour le mécanisme contrôlant la densification pour des oxydes mixtes, intégrant 11 %mas de PuO_2 , obtenus par granulation cryogénique.

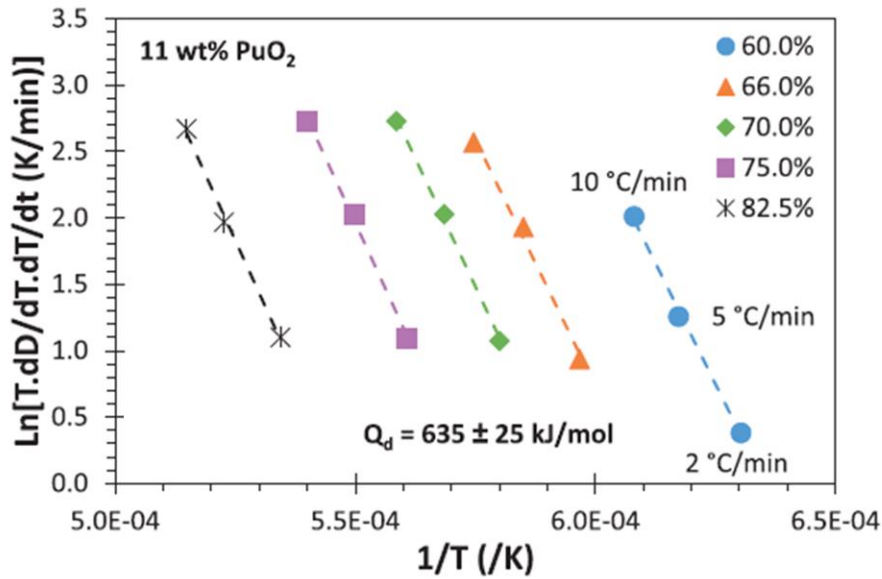


Figure 18. Détermination de l'énergie d'activation apparente de la densification par l'approche de la méthode anisotherme CRH. Résultats publiés par Le Guellec et al. [LLRN20] pour une poudre obtenue par granulation cryogénique intégrant 11 %mas de PuO_2 .

3.4.2. MSC (Master Sintering Curve)

La méthode MSC (courbe maîtresse de frittage) est une deuxième méthode pour déterminer l'énergie d'activation apparente pour le mécanisme contrôlant la densification. Dans la littérature [HRTJ92, LLRN20, NHKS20, RBKK12, SuJo96], il a été montré que pour un retrait isotrope et s'il n'existe qu'un seul mécanisme de diffusion dominant (soit la diffusion volumique, soit la diffusion aux joints de grains) la vitesse de densification peut être exprimé selon la relation (25) où γ_{sv} est la tension de surface solide/vapeur et $D_{0,diffusion}$ le facteur pré-exponentiel du coefficient de diffusion. Dans le cas de la diffusion en volume $n = 3$ et $D_{0,diffusion} = v_0 D_{diffusion}$ avec v_0 une constante. Dans le cas de la diffusion aux joints de grains $n = 4$ et $D_{0,diffusion} = \delta_{jdG} b_0 D_{diffusion}$ avec δ_{jdG} l'épaisseur du joint de grain et b_0 une constante. $f(D)$ et $G(D)$ (la taille des grains) sont des fonctions uniquement de la densité relative. T_0 est la température à laquelle la densification commence effectivement. Su et al. [SuJo96] ont obtenu la relation (26) après réarrangement et intégration de l'expression (25).

$$\frac{dD}{Ddt} = \frac{3 \gamma_{sv} V_m f(D) D_{0,diffusion}}{R T G(D)^n} e^{-\frac{Q_{MSC}}{RT}} \quad (25)$$

$$\frac{R}{3 \gamma_{sv} V_m D_{0,diffusion}} \int_{D_0}^D \frac{G(D)^n}{D f(D)} dD = \int_0^t \frac{e^{-\frac{Q_{MSC}}{RT}}}{T} dt \quad (26)$$

La relation (27) est uniquement une fonction de la densité relative, la MSC est définie comme la relation entre la densité relative D et θ_d [SuJo96].

$$\theta_d(h/K) = \frac{R}{3 \gamma_{sv} V_m D_{0,diffusion}} \int_{D_0}^D \frac{G(D)^n}{D f(D)} dD \quad (27)$$

$$\theta_d(h/K) = \frac{dt}{dT} \int_{T_0}^T \frac{e^{-\frac{Q_{MSC}}{RT}}}{T} dT \quad (28)$$

D'un point de vue pratique, pour construire la courbe MSC dans des conditions de frittage anisothermes, les résultats de retrait issus de courbes dilatométriques sont utilisés. La courbe de MSC est ajustée en supposant que tous les points expérimentaux issus des différentes vitesses de chauffe s'alignent pour former une seule courbe. À l'aide d'une approximation trapézoïdale une valeur de Q_{MSC} est calculée à partir de la courbe ajustée. La détermination finale de l'énergie d'activation Q_{MSC} est réalisée en minimisant les RSS (*Residual Sum of Squares*, somme des résidus aux carrés) entre les valeurs expérimentales et calculées.

À titre d'exemple Le Guellec et al. [LLRN20] ont réalisé une courbe MSC à partir de leurs données de frittage. Comme cela est visible en Figure 19.a) les RSS atteignent un minimum aux alentours de 600 kJ/mol. À partir de cette énergie la MSC est tracée en Figure 19.b). Il est visible que les points expérimentaux issus des différentes vitesses de chauffe s'alignent selon une seule trajectoire.

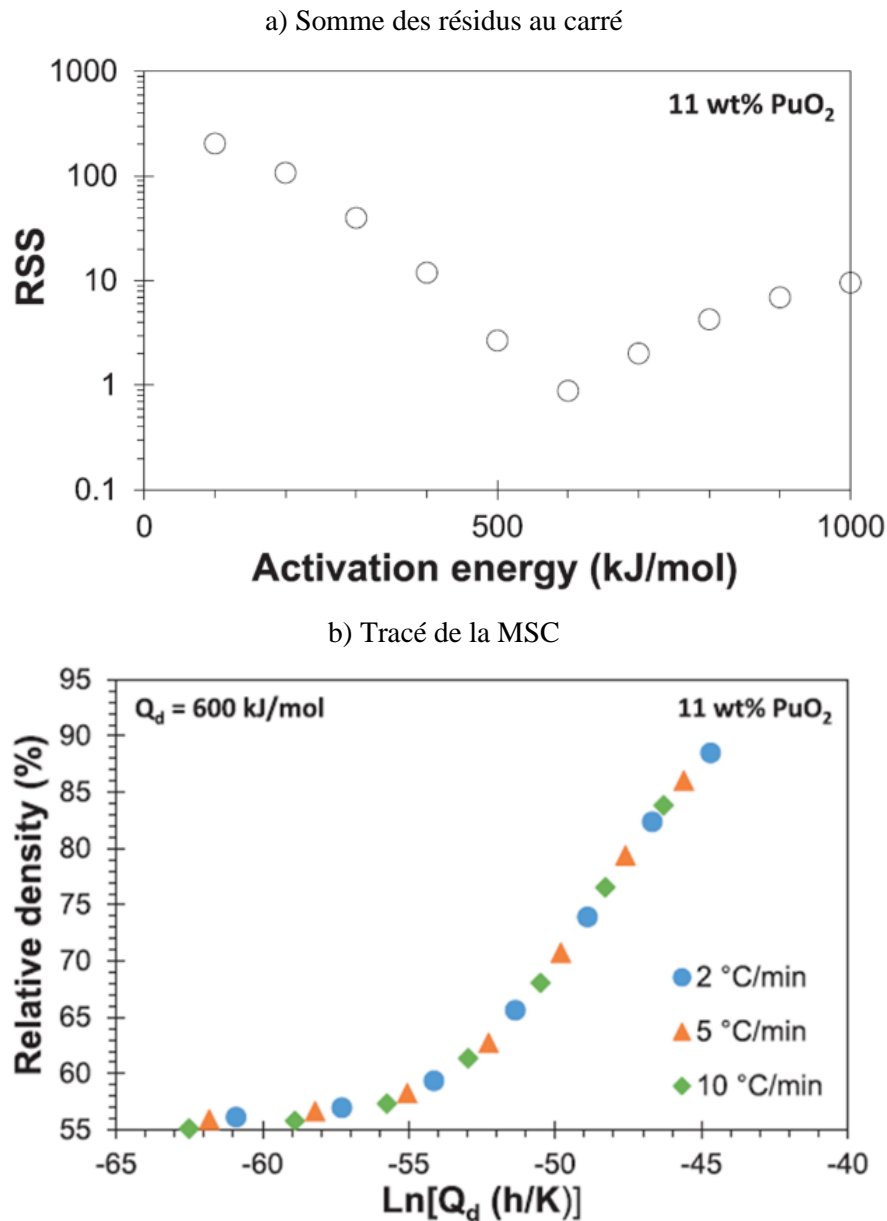


Figure 19. Détermination de l'énergie d'activation apparente de la densification par l'approche de la méthode anisotherme MSC. Courbes publiées par Le Guellec et al. [LLRN20] pour une poudre obtenue par granulation cryogénique intégrant 11 %mas de PuO₂.

3.4.3. Données de la littérature

À titre d'information, le Tableau 7 donne une liste non exhaustive de valeurs d'énergie d'activation de densification, obtenues par les méthodes CRH et MSC, dans le cas d'un frittage d'UO₂ ou d'oxydes mixtes variés. Ce recensement permet d'avoir une estimation des énergies attendues pour ce type de frittage. Dans l'ensemble, les valeurs (hormis celles de Nakamichi et al. [NHKS20] obtenues pour un rapport O/M égal à 1,99) sont comprises entre 430 et 635 kJ/mol.

Tableau 7. Énergies d'activations calculées rapportées dans la littérature pour le frittage de divers dioxydes nucléaires de type fluorine.

Référence	Oxyde	Atmosphère	Méthode	Énergie d'activation (kJ/mol)
Dehaut et al. (2001) [DeBC01]	UO ₂	H ₂	CRH	430
Horlait et al. (2013) [HLDB13]	U _{0.85} Am _{0.15} O _{2-x}	Ar-4%H ₂	CRH	580
Le Guellec et al. (2020) [LLRN20]	UO ₂ -11%PuO ₂	Ar - 4% H ₂ + 1200 vpm H ₂ O	CRH	635
			MSC	600
Nakamichi et al. (2020) [NHKS20]	U _{0.70} Pu _{0.30} O ₂	O/M constant	CRH et MSC	482
	U _{0.70} Pu _{0.30} O _{1.99}	O/M constant	CRH et MSC	919

4. Comportement au frittage des oxydes mixtes

(U,Pu)O_{2±x}

De nombreux auteurs ont travaillé sur les oxydes mixtes d'uranium et de plutonium, mais peu sur le retrait de frittage ou le développement de la microstructure en cours de frittage et encore moins sur une étude couplée densification / développement de la microstructure relative à ce type de matériaux. À ce titre, il est difficile de réaliser des comparaisons simples entre les différents auteurs. En effet beaucoup de paramètres influent sur les résultats obtenus, comme la méthode de synthèse des poudres d'oxydes, les techniques de broyage éventuellement utilisées, la distribution granulométrique des poudres impliquées, l'atmosphère de frittage, etc... En conséquence, dans la partie suivante, seuls des aspects généraux et des conclusions globales sur les tendances obtenues lors de l'étude du retrait en températures sont présentés.

4.1. Influence de l'U₃O₈

La poudre d'UO₂ dite « Voie Sèche Lingen » utilisée dans cette thèse contient une proportion non-négligeable d'U₃O₈ (8,5 %mas) qui y est ajoutée pour faciliter son pressage industriel. Compte-tenu des conditions de frittage employées, cet U₃O₈ va être réduit en UO_{2+x} lors de la montée en température. La température de transition de phase pour des compacts frittés d'UO₂-U₃O₈ (avec des proportions d'U₃O₈ de 10 à 100 %mas) sous hydrogène est comprise entre 500 et 600°C [SKKJ00]. Du fait des différences cristallographiques entre ces

deux espèces (voir Tableau 1, Chapitre 1, Partie 2.1.3), cette transition s'accompagne d'une diminution du volume de la maille de 30 % [KuMy94], générant de ce fait de la porosité supplémentaire dans les compacts lors de la phase initiale de frittage à basse température.

4.2. Influence de la teneur en plutonium Pu/(U+Pu)

Dans cette thèse, trois teneurs $\text{Pu}/(\text{U}+\text{Pu}) = 15, 26$ et 33 % mol ont été étudiées. À ce titre il convient d'analyser en amont l'influence de la quantité de plutonium ajouté sur le comportement au frittage des oxydes mixtes plutonifères. Les résultats de Kutty [KHKM00] présentés Figure 20 concernent des essais dilatométriques sur des compacts obtenus après pressage, à 300 MPa, de poudres d'oxyde d'uranium et de plutonium avec des teneurs $\text{Pu}/(\text{U}+\text{Pu})$ de 0, 20, 50, 75 et 100 % mol. Les frittages ont été réalisés sous Ar - 8 % vol H_2 avec une vitesse de montée en température fixée à $6^\circ\text{C}/\text{min}$.

Les densités finales obtenues après frittage sont de 96, 94, 92, 91 et 88 % pour des teneurs en PuO_2 respectives de 0, 20, 50, 76 et 100 %. Plus la quantité d'oxyde de plutonium augmente dans la formulation, plus la densité relative finale du matériau fritté diminue, ce qui est également visible sur les courbes de retrait visibles Figure 20.a). Les auteurs ont réalisé les mêmes expériences sous CO_2 et constatent également une diminution de la densité relative après frittage avec l'augmentation de la proportion d'oxyde de plutonium (avec des valeurs de 95 % pour $\text{UO}_2\text{-}20\%\text{PuO}_2$ et 85 % pour $\text{UO}_2\text{-}76\%\text{PuO}_2$).

Sur la Figure 20.b), le maximum de vitesse de retrait évolue en fonction de la teneur en plutonium. Plus la teneur en plutonium est élevée (supérieure à 50%) plus la température de frittage diminue. Par exemple, pour le mélange $\text{UO}_2\text{-}20\%\text{PuO}_2$, le pic de retrait maximum est centré sur 1450°C , contre 1350°C pour le mélange $\text{UO}_2\text{-}76\%\text{PuO}_2$. De plus, le pic associé à la vitesse maximale de retrait s'élargit également avec l'augmentation de la teneur en plutonium. Ce phénomène est par ailleurs également rapporté dans la littérature par Toury [Tour01], qui a aussi réalisé des essais comparatifs sur l'influence de la teneur en plutonium lors du frittage d'oxydes mixtes U-Pu.

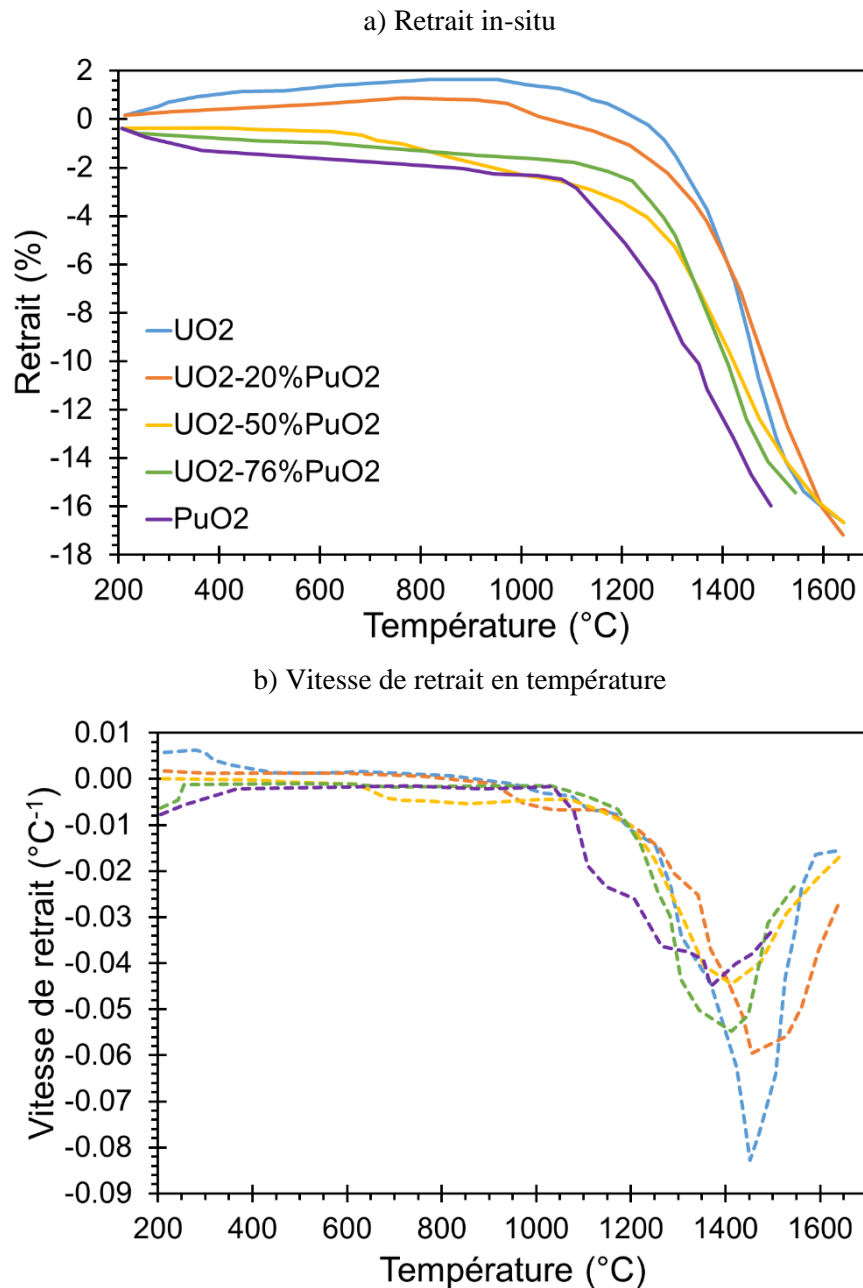


Figure 20. Données dilatométrique pour des mélanges UO_2/PuO_2 à différentes teneurs en plutonium obtenues par Kutty et al. [KHKM00] : a) Courbes de retrait en température, b) Courbes de vitesses de retrait en température.

4.3. Influence de l'atmosphère sur le frittage

4.3.1. Interaction pastille atmosphère lors du frittage

Berzati [Berz13a] a étudié l'évolution de la pression partielle en dioxygène lors du frittage de compacts de poudre de dioxyde d'uranium, de plutonium et un cobroyé mixte (de teneur $Pu/(U+Pu) = 30$ % mas). Le cobroyé a été obtenu en broyeur planétaire durant 4 h, puis pressés à 300 MPa. Les frittages ont été réalisés avec un même cycle, avec une vitesse de montée en

température fixée à 1°C/min jusqu'à un palier à 1600°C de 4 h, en atmosphère réductrice (Ar - 5 %vol H₂ + 10 vpm H₂O). Le potentiel d'oxygène est calculé à -553 kJ/mol à 1600°C par la relation (7) en Chapitre 1, Partie 2.3.1. La régulation est faite par l'intermédiaire d'une pompe à oxygène et la mesure du potentiel d'oxygène en sortie est réalisée à l'aide d'une sonde à oxygène lors du frittage.

Les données de potentiels d'oxygène recueillies par Berzati [Berz13a] montrent que l'évolution de la pression partielle du mélange 70 % UO_{2+x} + 30 % PuO₂ est une combinaison des courbes obtenues respectivement pour UO₂ et PuO₂. Avant 300°C, les dégagements d'oxygène sont attribués à l'élimination de l'eau adsorbée à la surface des échantillons. Puis un dégagement d'oxygène est observé autour de 400°C, Berzati [Berz13a] l'attribue à la réduction de UO_{2+x} en UO_{2,00}. La surface de ce pic est plus faible par rapport à UO_{2+x}, ce qui est cohérent avec la moindre quantité d'UO_{2+x} présente dans le mélange (70 %). De 500 à 800 - 900°C la pression partielle en oxygène diminue ; ce phénomène correspond à une mise à l'équilibre de l'atmosphère par rapport au mélange gazeux de frittage. Un dernier dégagement d'oxygène important est observé entre 950 et 1600°C. Il est attribué à la réduction du PuO_{2-x}.

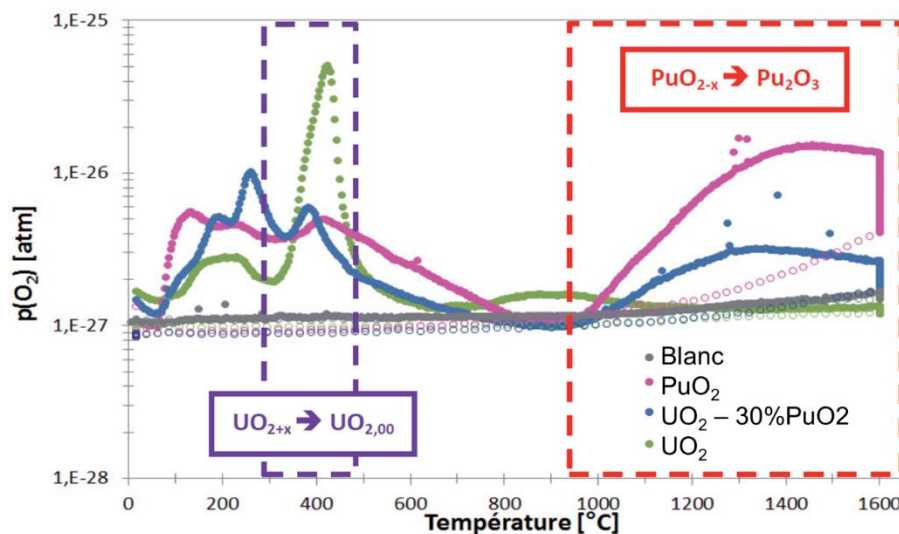


Figure 21. Évolution de la pression partielle en dioxygène ($p(O_2)$) au cours du frittage sous Ar - 5 %vol H₂ + 10 vpm H₂O (-553 kJ/mol à 1600°C) pour des cycles réalisés à 1°C/min jusqu'à 1700°C pour des échantillons UO₂, PuO₂, et UO₂-30%PuO₂. Comparaison avec un blanc associé aux cycles de frittage. Les symboles pleins correspondent au chauffage et les symboles ouverts au refroidissement. Données recueillies par Berzati [Berz13a].

4.3.2. Influence de l'atmosphère sur le retrait

L'atmosphère de frittage a une grande importance sur la frittabilité d'un matériau et de surcroît dans le cadre des oxydes mixtes d'uranium-plutonium destinés aux RNR (rapport O/M final strictement inférieur à 2). La Figure 22 présente des essais de dilatométrie de Berzati

[Berz13a]. Les retraits ont été mesurés à partir de compacts de poudre d'oxyde d'uranium et de plutonium (teneur Pu/(U+Pu) = 30 % mas), cobroyés en broyeur planétaire durant 4 h, puis pressés à 300 MPa. Les frittages ont été réalisés avec un même cycle, avec une vitesse de montée en température fixée à 1°C/min jusqu'à un palier à 1600°C de 4 h, en atmosphère réductrice (Ar + 5% H₂). Le potentiel d'oxygène est régulé à -553, -360 et -306 kJ/mol à 1600°C (régulation par l'intermédiaire d'une pompe à oxygène).

Les comportements en température des pastilles sous les trois atmosphères utilisées sont sensiblement identiques, avec un décalage de la température de vitesse maximale de densification avec l'augmentation en valeur absolue du potentiel d'oxygène : 1500°C pour -553 kJ/mol à 1600°C, contre 1100°C pour -306 kJ/mol à 1600°C, soit 400°C d'écart. Dans le même temps, les densités finales des trois pastilles diminuent avec l'augmentation du potentiel d'oxygène : 96,5 %, 95,5 % et 92,8 % pour potentiel d'oxygène de -553, -360 et -306 kJ/mol à 1600°C, respectivement.

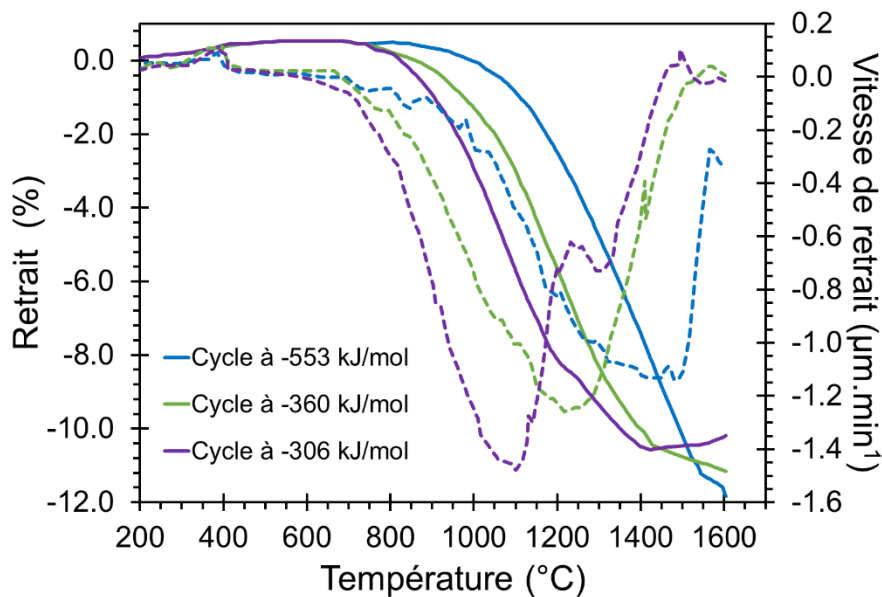


Figure 22. Courbe de retrait (en traits plein) et cinétique de retrait (en pointillés) en fonction de la température, sous Ar-5 %vol H₂ -553, -360 et -306 kJ/mol [Berz13a].

Ainsi, quand le potentiel d'oxygène augmente, la densification commence et est maximale à de plus faibles températures lors de la phase de chauffe. Cependant, cela se traduit aussi par une plus faible densité finale des compacts frittés. Ces résultats sont corroborés par d'autres études sur les oxydes mixtes d'uranium/plutonium [KHKK99, KHKM00, TaKS11].

4.3.3. Influence de l'atmosphère sur la trajectoire de frittage

Sur la Figure 23 sont résumés les résultats obtenus par Noyau [Noya12] sur des essais de frittage sous différentes atmosphères, sur un cobroyé d'oxyde mixte $U_{0.55}Pu_{0.45}O_{2-x}$. Un déplacement des points sur la carte en fonction du potentiel d'oxygène de frittage est visible sur cette figure. Une augmentation du potentiel d'oxygène entraîne ainsi une diminution de la densité relative des échantillons (déjà relevé avec les résultats de Berzati [Berz13a]) et une augmentation de la taille de grains.

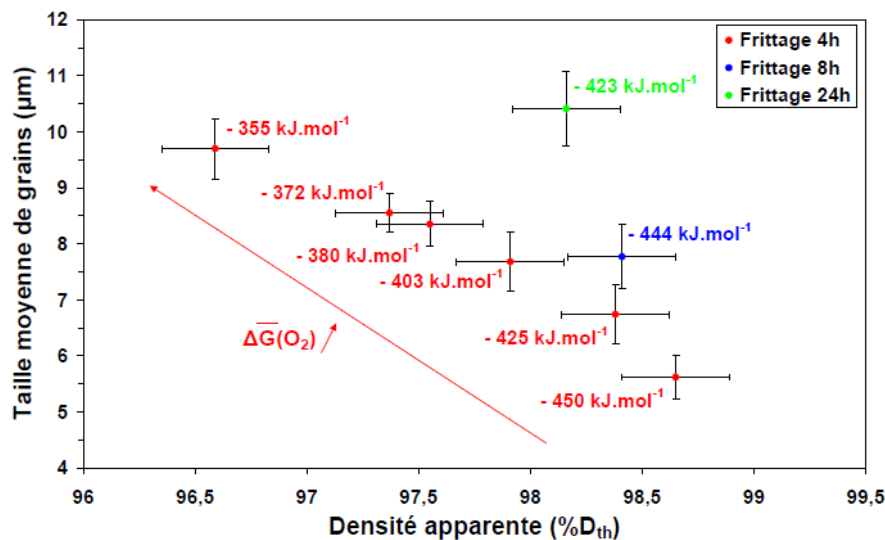


Figure 23. Évolution de la taille de grains en fonction de la densité pour une solution solide $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$ frittée sous différents potentiels d'oxygène [Noya12].

4.4. Coefficient de dilatation thermique

Des travaux ont déjà été réalisés pour déterminer le coefficient de dilatation thermique linéaire sur les matériaux d'oxyde mixte. Entre autres, Kato et al. [KISN16] ont mené des expériences à différents rapport O/M et teneur Pu/(U+Pu). Les données expérimentales ont été obtenues par recuit de matériaux denses et comparées avec celles disponibles dans la littérature. L'objet de la publication était en outre de proposer une relation empirique pour décrire l'expansion thermique en fonction de la température, du rapport O/M et de la teneur en plutonium. La relation (29) a été obtenue, avec $\frac{\Delta L}{L_f}$ la dilatation thermique, T la température (°C) et les coefficients a_i ($i = 0$ à 3) sont calculés selon la relation (30), avec y la teneur molaire en Pu/(U+Pu), x l'écart à la stœchiométrie dans $(U,Pu)O_{2-x}$ et les coefficients b_j ($j = 0$ à 5) sont répertoriés dans le Tableau 8.

$$\frac{\Delta L}{L_f} = a_0 + a_1 \cdot T + a_2 \cdot T^2 + a_3 \cdot T^3 \quad (29)$$

$$a_i = b_0 + b_1 \cdot y + b_2 \cdot x + b_3 \cdot y^2 + b_4 \cdot x^2 + b_5 \cdot y \cdot x \quad (30)$$

Tableau 8. Coefficients b_j ($j = 0$ à 5) correspondant à l'équation (30).

a_i ($i = 0$ à 3)	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5
a_0	-2.8809	0.0301	-4.3954	0.0156	-15.1759	2.5642
a_1	9.5024	-0.1864	15.8173	-0.0229	7.6258	-7.5789
a_2	2.0894	2.9483	-19.9227	-1.0355	73.8931	11.6442
a_3	4.4096	-1.4263	23.5638	0.0251	-54.7510	-14.4180

La dilatation thermique en fonction de la température pour différents teneurs et différents rapports O/M a été tracée (exemple en Figure 24). En accord avec la littérature [KISN16, Mart88] la teneur en plutonium a un faible impact sur la dilatation, au contraire du rapport O/M qui fait varier un peu la pente de la dilatation.

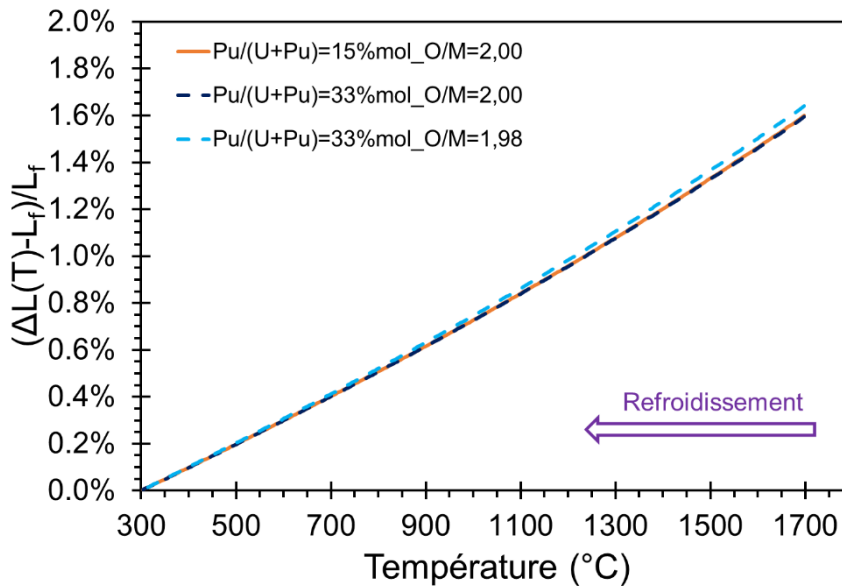


Figure 24. Dilatation thermique calculée selon la méthode Kato et al. [KISN16] pour des teneur en plutonium $Pu/(U+Pu) = 15$ et 33 %mol avec un rapport O/M de $2,00$ et $1,98$ pour la teneur 33 %mol.

5. Conclusion

La revue de littérature a permis de faire un bilan général sur les connaissances relatives aux oxydes mixtes d'uranium et de plutonium. Il a ainsi été possible d'identifier des résultats qui pourront servir de comparaison par la suite lors des dépouillements expérimentaux.

L'étude des données sur les coefficients de diffusion a mis en évidence que la diffusion de l'oxygène est de loin la plus rapide. Elle n'est par conséquent pas limitante pour le frittage. Le rapport O/M de recuit ne semble pas avoir d'impact sur la diffusion des cations. Ensuite, quel que soit le chemin de diffusion, l'espèce limitante qui va contrôler la densification, a été identifiée comme étant le plutonium. De plus, parmi les chemins de diffusion possibles, le plus rapide est la diffusion aux joints de grains.

L'étude des travaux concernant le comportement au frittage des oxydes mixtes d'uranium-plutonium a permis de mettre en évidence plusieurs éléments. D'une part, la présence d' U_3O_8 dans les poudres mères entraîne la création de porosité au sein du matériau lors du frittage. De plus, l'augmentation de la teneur en plutonium semble induire une augmentation de la taille de grains et une diminution de la densité finale des frittés après traitement thermique. D'autre part, l'atmosphère de frittage semble avoir un effet non négligeable sur le comportement au frittage, entraînant une diminution de la densité relative finale des échantillons et une augmentation de la taille de grains lorsque le potentiel d'oxygène augmente. De plus l'atmosphère de frittage influe également sur la valeur du coefficient de dilatation thermique linéaire.

Chapitre 2 : Matériels et méthodes

1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est de présenter le procédé expérimental mis en place et les équipements utilisés lors de cette thèse. Celle-ci a été réalisée majoritairement sur l'INB (Installation Nucléaire de Base) ATALANTE (ATelier Alpha et Laboratoires pour ANalyses Transuraniens et Études de retraitement) sur le site du CEA Marcoule, au sein des laboratoires L7, L26, LN0, L20, et L15. Des observations de microscopie électronique en transmission ont été conduites sur le site du CEA Cadarache, dans l'INB LECA-STAR (Laboratoire d'Examen des Combustibles Actifs - Station de Traitement et d'Assainissement et de Reconditionnement de combustibles irradiés).

En plus des risques conventionnels rencontrés dans un laboratoire de recherche, le travail en INB présente des risques propres au domaine du nucléaire. Un travailleur est notamment exposé à des risques d'irradiation et de contaminations externe (sur la peau) ou interne (par inhalation, ingestion ou plaie ouverte) par les radioéléments. Dans le cadre de la thèse, ces risques concernent en majorité l'exposition aux radiations et la contamination par des radioéléments alpha liés à la manipulation de plutonium. Pour pallier ces risques, toute manipulation d'éléments radioactifs se fait en boîte à gants (nommé BâG dans la suite du manuscrit). Ces dernières sont étanches (confinement statique) et en dépression par rapport au laboratoire (confinement dynamique), afin de limiter toute sortie de matière en cas de rupture de confinement (gant percé par exemple). De plus, afin de limiter l'exposition au rayonnement gamma majoritairement dû à l'isotope ^{241}Am (60 keV), les vitres des BâG sont doublées de verre TRIPLEX dopés au plomb. Ainsi, la majorité des photographies des équipements présentés ici ont des tons jaunâtres liés aux panneaux de verre dopés au plomb présents sur les BâG.

2. Préparation des poudres

Dans cette étude, les poudres ont été préparées avec deux méthodes différentes : par granulation cryogénique (réalisé au L7), selon le procédé mis en place par Florian La Lumia [Lalu19], et par cobroyage énergétique (réalisé au LN0), méthode traditionnelle de fabrication des poudres pour les pastilles de combustibles à destination des RNR [Gerv95].

Trois lots de poudres ont été réalisés par granulation cryogénique avec des teneurs Pu/(U+Pu) visées de 15, 26 et 33 %mol, appelés dans la suite G-15, G-26 et G-33. Un lot d'une teneur Pu/(U+Pu) de 26 %mol a été préparé par cobroyage direct, appelé C-26.

2.1. Équipements de caractérisation des poudres

2.1.1. Morphologie et composition

Les poudres ont été caractérisées à l'aide de plusieurs instruments disponibles dans les laboratoires sur ATALANTE. L'observation des matières premières (UO_2 voie sèche et PuO_2) et des différents lots de poudre a été effectuée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) JEOL-JCM6000 nucléarisé au LN0 et leur surface spécifique est obtenue par BET (Gemini 2375 V5.00) au L15.

Les observations morphologiques et la réalisation de cartographies EDS des lots de granules et du cobroyé ont été réalisées à l'aide d'un Zeiss Supra 55 VP nucléarisé au LES216.

L'analyse chimique des poudres a été effectuée par TIMS (*Thermal Ionization Mass Spectrometry*, VG-54 *magnetic sector mass spectrometer*, Isotopx) au L20. Cette technique a permis de mesurer les teneurs en uranium, plutonium et américium et la composition isotopique de ces éléments des poudres mères ainsi que des quatre lots de poudres préparées.

Pour l'ensemble des poudres (primaires, granules et cobroyées) la distribution granulométrique a été obtenue par granulométrie laser en voie sèche (Mastersizer 3000, Malvern Panalytical, au L7), en configuration de Mie, avec différentes pressions d'air dans le venturi comprises entre 0,1 et 3,0 bar.

Dans le cas des lots G-15 et G-33, la technique de granulométrie laser s'est révélée inappropriée pour l'étude de leur distribution granulométrique. En effet, les granules de ces deux lots présentent de grandes dimensions et une coulabilité élevée. Ainsi les granules passent rapidement et en grande quantité devant le rayon laser rendant les mesures inexploitable. Pour améliorer cela et permettre d'acquérir efficacement les données, il aurait fallu augmenter la quantité de poudre utilisée. Cependant, du fait de la présence de plutonium dans la formulation, la quantité de poudre disponible après fabrication est limitée (un maximum de 15 g de granules a été obtenue pour le lot G-33). La mesure de la distribution en taille a donc été réalisée par microscopie optique (mesure non destructive) pour ces deux lots afin de préserver la poudre disponible. Une analyse par exploitation de clichés optiques a été réalisée à l'aide une macro

codée pour le logiciel d'analyse FIJI [SAFK12]. L'analyse a été conduite sur plus de 800 granules par lots, assimilées à des sphères pour le calcul de leur diamètre équivalent.

2.1.2. Caractérisation structurale

Les analyses par DRX (Diffraction des Rayons X) ont permis d'identifier les phases en présence dans les échantillons analysés et d'obtenir leurs paramètres de maille. Deux diffractomètres ont été utilisés aux laboratoires L26 et L7. Dans ces deux laboratoires, le diffractomètre utilisé est un modèle D8-Bruker équipé d'une source cuivre (émission $\text{Cu } \lambda(K_{\alpha 1}) = 1,54056\text{\AA}$ et $\lambda(K_{\alpha 2}) = 1,54439\text{\AA}$) et d'un détecteur LYNXEYE en configuration Bragg-Brentano θ/θ . Un système de chambre amovible et étanche permet de faire la navette entre la BâG et le diffractomètre pour l'étude d'échantillons radioactifs [VFMM21]. Celle-ci est équipée d'une fenêtre en béryllium afin de laisser passer les rayons X. Une photographie de l'appareil avec la chambre amovible en place est disponible en Figure 25.

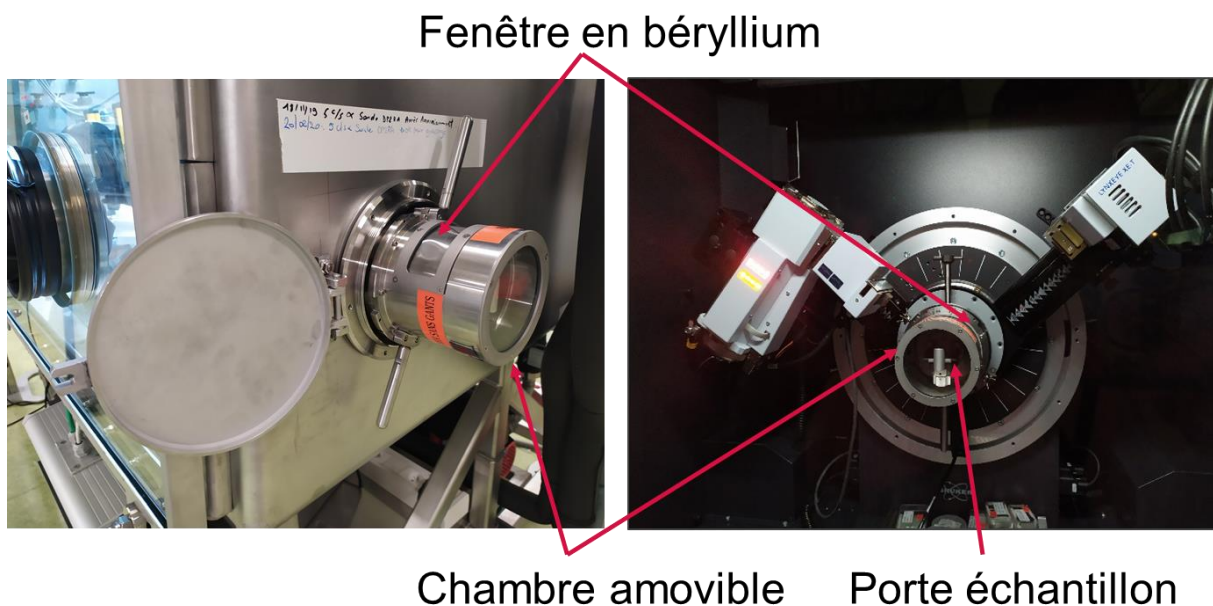


Figure 25. Photographie de la chambre amovible pour la diffraction des rayons X (L26), connectée à la boîte à gant (à gauche) et connectée au diffractomètre (à droite).

Les analyses DRX ont été réalisées sur poudre. Environ 50 à 75 mg d'échantillon et 20 mg de poudre d'or (Au, Alfa Aesar, 99,96%) sont cobroyés manuellement dans un mortier en agate. Les pics de l'or sont utilisés comme références des positions 2θ pour compenser les décalages pouvant intervenir du fait de la chambre amovible. L'or cristallise dans une structure de type fluorine cubique à face centrée (c.f.c.) (groupe d'espace 225, $Fm-3m$) avec un paramètre de maille de $4,0786\text{\AA}$ qui est fixé lors des affinements. Une fois le mélange finement broyé, de la

graisse polymère (pour l'adhérence) est ajoutée afin de former une pâte qui est ensuite étalée sur une plaque de silicium monocristallin orienté à faible fond. À noter que les raies $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ du cuivre sont toutes deux visibles sur les diagrammes de diffraction présentés dans cette thèse.

Les diffractogrammes ont été traités par une méthode dite de Le Bail [Leba05]. Elle permet d'extraire rapidement toutes les intensités de pic d'un diagramme de diffraction. L'intensité est représentée avec une unité arbitraire et les pics sont normalisés par rapport à l'intensité du pic principal de la phase majoritaire de l'échantillon. Le calcul de la teneur en plutonium a été réalisé selon la loi de Végard entre UO_2 et PuO_2 [DAGP00].

$$a(U_{1-y}Pu_yO_2) = 5,471 + 0,074 y \quad (31)$$

D'un point de vue pratique il s'est écoulé quelques mois (de 6 à 30) entre le frittage et la réalisation des mesures par diffraction. Ainsi, le O/M est considéré stœchiométrique [Vauc14] et les effets de l'auto-irradiation ont été corrigés selon les données de Kato et al. [KKUS09]. En effet, du fait de la présence de radioéléments émetteurs alpha dans les phases étudiées, un gonflement du paramètre de maille est observé dans le temps.

2.2. Caractérisation des poudres mères

Les poudres mères utilisées dans cette thèse sont anciennes et stockées depuis quelques années en BâG. Des caractérisations nécessaires ont donc été réalisées dans le cadre de cette thèse, afin de connaître les caractéristiques des poudres au moment de leur utilisation.

2.2.1. Morphologie et surface spécifique

La poudre d' UO_2 voie sèche Lingén utilisée, nommée UO_2 par la suite, a été synthétisée par voie sèche par réduction de l' UF_6 en phase gazeuse. Selon le fournisseur (Framatome), elle est composée de 8,5 % en masse d' U_3O_8 . Compte tenu de la présence d' U_3O_8 , le rapport O/M initial global est donnée à 2,20. L' UO_2 se présente sous la forme d'agglomérats sphériques visibles sur la Figure 26. Ces agglomérats semblent constitués de petites particules submicroniques. La surface spécifique de l' UO_2 est mesurée à $1,91 \pm 0,01 \text{ m}^2/\text{g}$.

La poudre de PuO_2 utilisée, nommée PuO_2 M401, a été obtenue par précipitation oxalique du nitrate de plutonium (IV) suivie d'une calcination sous air. Cette voie confère un aspect de plaquettes plus ou moins agrégées aux particules élémentaires, comme cela est également visible en Figure 26. La surface spécifique de cette poudre est de $3,02 \pm 0,01 \text{ m}^2/\text{g}$.

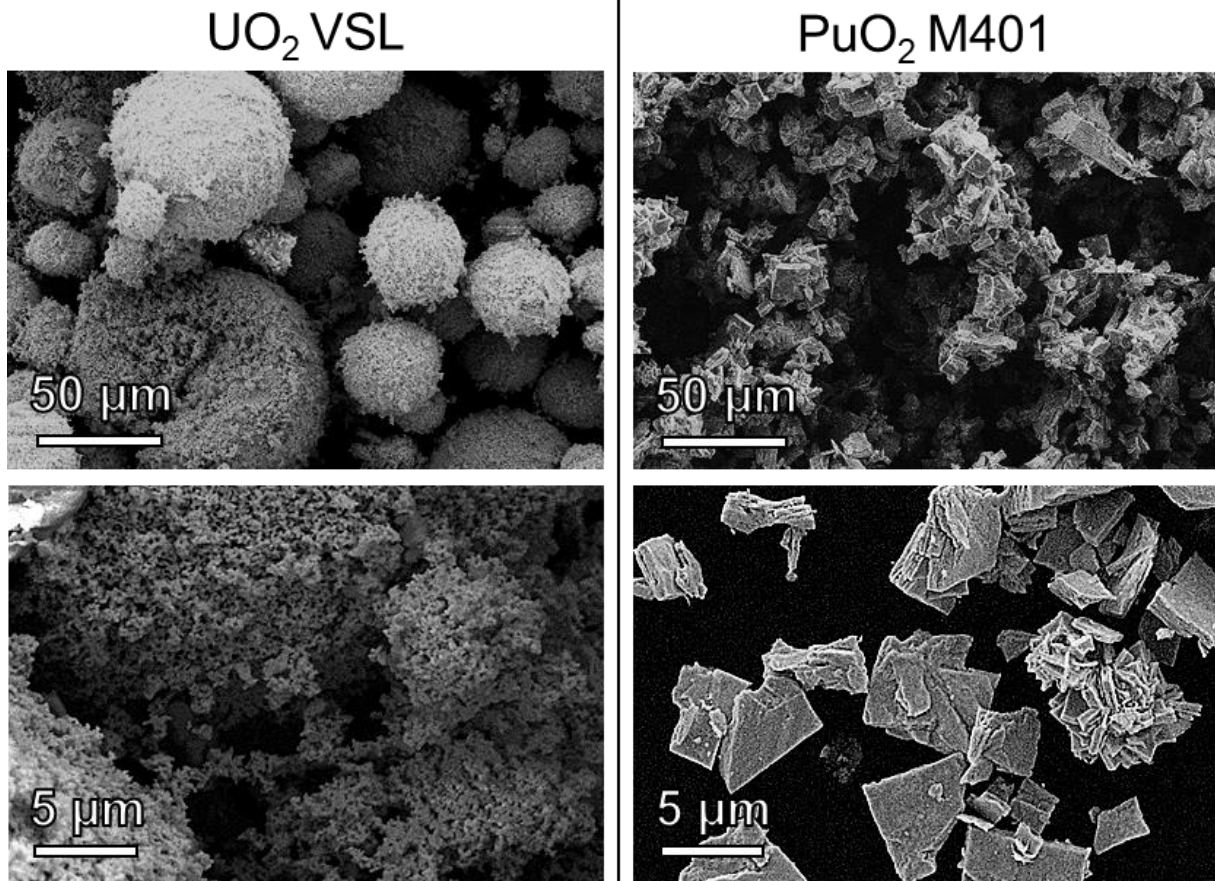


Figure 26. Micrographies MEB à 10 kV de l'UO₂ (gauche) et du PuO₂ M401 (droite).

2.2.2. Composition isotopique

Des mesures TIMS ont permis de connaître la composition isotopique de ces deux poudres. Les résultats avec les incertitudes associées sont fournis dans le Tableau 9. L'oxyde d'uranium possède une isotopie dite appauvrie, avec une majorité de ²³⁸U et $0,25 \pm 0,01$ % mol d'²³⁵U. Dans le cas de l'oxyde de plutonium, près de 80 % mol est constitué par l'isotope ²³⁹Pu.

L'américium a fait l'objet d'une mesure de teneur par TIMS, il est présent à hauteur d'un ratio Am/(Pu+Am) de 1,84 % mol. Sa présence dans la poudre d'oxyde de plutonium est liée à la décroissance du ²⁴¹Pu initialement présent dans la poudre.

Tableau 9. Compositions isotopiques de l'uranium de l'UO₂ VSL (analyse effectuée en 2015) et du plutonium du PuO₂ M401 (analyse effectuée en 2016).

Poudre	UO ₂ VSL		PuO ₂ M401					
Élément	U		Pu					Am
Isotope	235	238	238	239	240	241	242	241
Fraction molaire (%)	0,25 ± 0,01	99,75 ± 0,33	0,13 ± 0,01	79,78 ± 0,22	18,44 ± 0,09	1,03 ± 0,01	0,62 ± 0,01	100 ± 0,33

2.2.3. Distribution granulométrique

Les distributions granulométriques en volume des poudres UO₂ et PuO₂, obtenues par granulométrie laser en voie sèche, sont présentées en Figure 27 et Figure 28. Trois modes sont visibles pour l'UO₂. Le principal est centré sur environ 65 µm et les secondaires sur 1 et 1500 µm. Cette poudre est donc constituée majoritairement de particules de dimension comprise entre 20 et 200 µm ainsi que d'une petite fraction de fines et de rares grosses particules millimétriques, en cohérence avec les clichés MEB. Le D₅₀ en volume est de 50 µm.

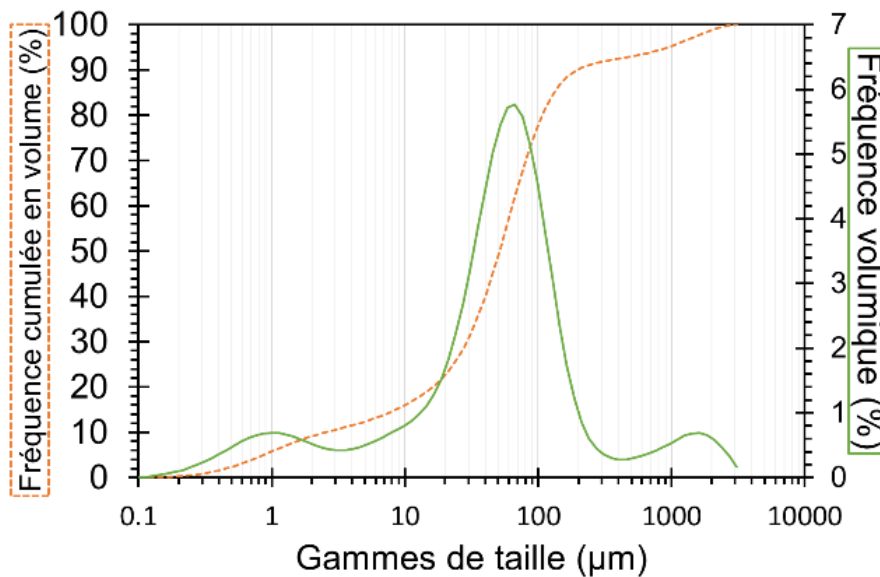


Figure 27. Poudre UO₂ VSL, répartition granulométrique en volume et courbe de fréquence cumulée en volume associée (0,1 bar).

Pour le PuO₂ M401, la distribution est monomodale avec un épaulement dénotant la présence de particules fines de taille submicronique. Le mode principal est centré sur 7 µm. Le D₅₀ en volume est de 6 µm.

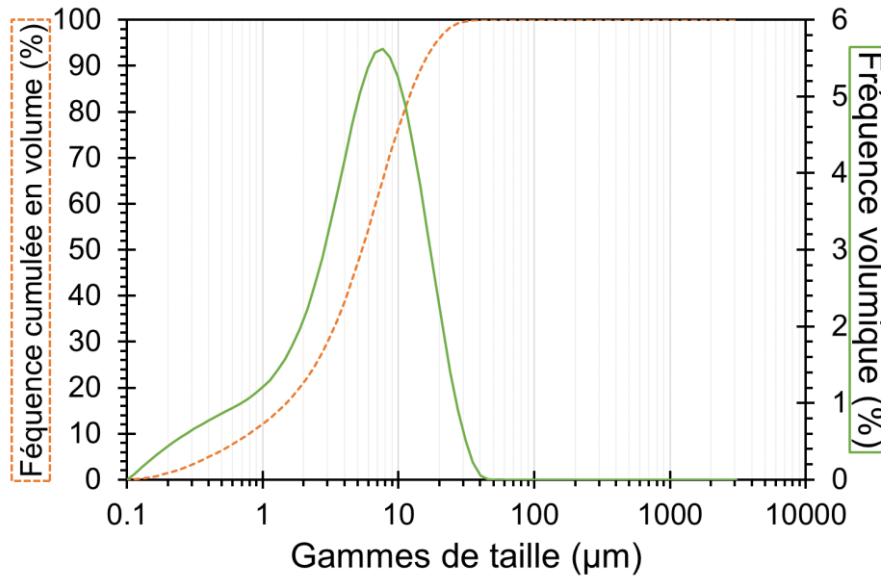


Figure 28. Poudre PuO_2 M401, répartition granulométrique en volume et courbe de fréquence cumulée en volume associée (0,1 bar).

2.2.4. Structure cristalline

Les diagrammes de diffraction des rayons X des deux poudres initiales sont présentés en Figure 29. La poudre UO_2 VSL est composée majoritairement d' UO_2 de structure fluorine ($a = b = c = 5,467 \text{ \AA}$ de groupe d'espace $Fm-3m$). Elle contient également de l' U_3O_8 (groupe d'espace $C2mm$ avec les paramètres de maille suivants : $a = 6,731 \text{ \AA}$ / $b = 11,918 \text{ \AA}$ / $c = 4,152 \text{ \AA}$).

La poudre de PuO_2 M401 est également de structure fluorine ($a = b = c = 5,412 \text{ \AA}$, groupe d'espace $Fm-3m$). Après correction des effets d'auto-irradiation, le paramètre de maille est de $5,396 \text{ \AA}$, correspondant à un rapport O/M de 2,00.

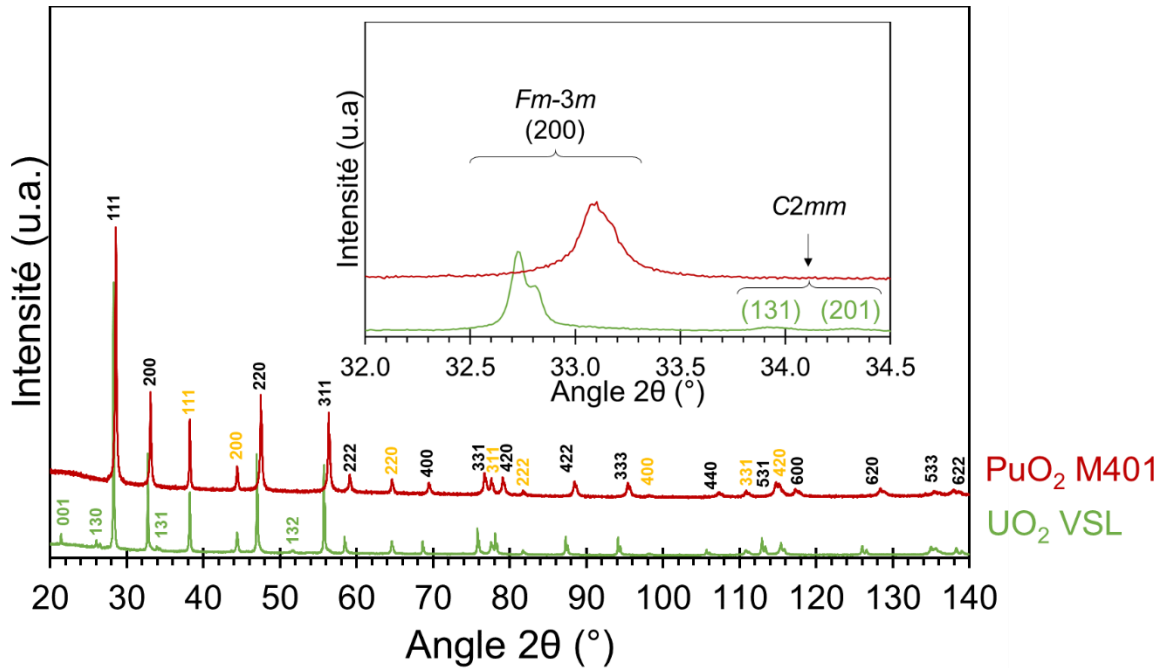


Figure 29. Diagramme DRX de la poudre d' UO_2 VSL et de la poudre de PuO_2 M041. Les indexes hkl en noir correspondent à ceux de la phase $Fm-3m$ d' UO_2 et PuO_2 . Les indexes hkl en vert correspondent à ceux de la phase $C2mm$ de l' U_3O_8 . Les indexes hkl en jaune correspondent à ceux de l'or utilisé comme référence.

2.3. Méthodes de préparation des poudres

2.3.1. Préparation des poudres G-15, G-26 et G-33 par granulation cryogénique

L'atomisation cryogénique d'une suspension aqueuse d'un mélange de poudres d' UO_2 et de PuO_2 (+ additifs organiques) a été employée pour permettre l'élaboration de granules sphériques d' UO_2 - PuO_2 . Cette méthode de préparation ainsi que les caractérisations des suspensions sont développées et détaillées dans la thèse de Florian La Lumia [Lalu19]. Le taux de charge de la suspension (30 % en volume de solide) ainsi que les quantités de chaque constituant ont été optimisés par La Lumia [Lalu19] pour obtenir des granules sphériques, sans fines en surface, avec une répartition homogène des constituants.

Le polyméthacrylate d'ammonium (Rohm & Haas, D3005, de masse molaire 2400 g/mol), sous forme de solution aqueuse contenant 35 % mas de polymère a été utilisé comme dispersant. Il permet d'obtenir une suspension dispersée, homogène et stable. Le polyéthylène glycol (PEG), sous forme pulvérulente (Sigma-Aldrich, de masse molaire 3400 g/mol), a été utilisé comme liant afin d'apporter de la tenue mécanique aux granules. Ces deux additifs sont présents dans les suspensions, chacun à des concentrations de 1 % de la masse totale d'oxydes dans la suspension.

La suspension élaborée pour l'atomisation est préparée avec 30 % en volume de solide dans de l'eau déminéralisée. Des billes de zircone yttrée (ZirProbilles, Saint-Gobain) de diamètres de 3, 5 et 10 mm ont été utilisées avec des rapports volumiques respectifs de 70, 10 et 20 %. Elles sont disposées dans une jarre en quantité suffisante pour affleurer à la surface de la suspension (avec un volume de suspension équivalent à 30/70 du volume de billes). L'eau, le polyméthacrylate d'ammonium, puis les poudres d'oxydes brutes sont ajoutées dans la jarre. À cette étape la jarre est placée sur un agitateur à rouleaux à 20 tr/min pendant 20 h. Le PEG est ensuite ajouté, puis la suspension est replacée sur l'agitateur pendant 2 h supplémentaires. Le schéma de principe de l'élaboration des suspensions est disponible en Figure 30.

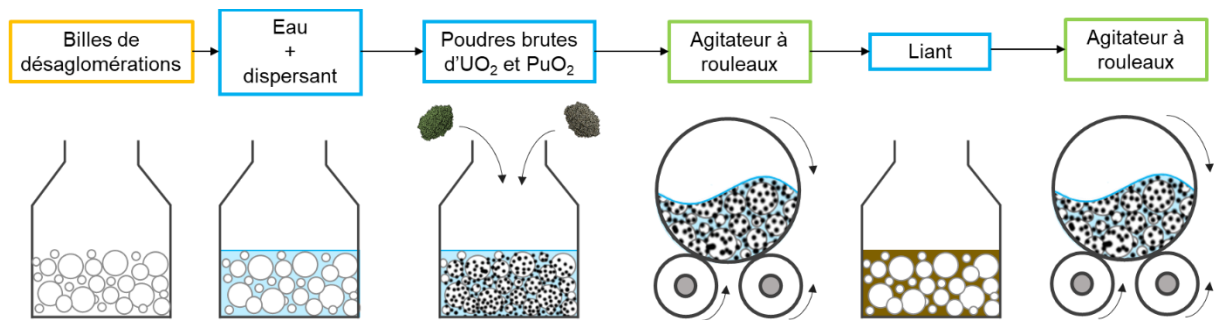


Figure 30. Schéma de principe de la préparation de la suspension pour l'atomisation cryogénique.

La suspension est atomisée (pulvérisée) en fines gouttelettes dans de l'azote liquide maintenu sous agitation rapide. L'équipement de granulation utilisé est un LS-2 PowderPro AB. La buse d'atomisation est de type double fluide, choisie pour sa capacité à atomiser des liquides visqueux et pour sa simplicité d'utilisation. Pour le gaz et la suspension, les entrées présentent un diamètre intérieur de 4 mm et la buse de pulvérisation des gouttelettes en sortie présente un diamètre intérieur d'1 mm. Le gaz d'atomisation est de l'air recomposé (ALPHAGAZ 1 Air SMARTOP). La vitesse de rotation de l'agitateur magnétique du béccher contenant l'azote liquide est réglée à 350 tr/min. La distance entre la sortie de la buse de pulvérisation et la surface de l'azote liquide a été maintenue aux alentours de 8 cm pour l'ensemble des granulations. L'eau présente dans les gouttelettes gèle dès que celles-ci entrent en contact avec l'azote liquide. Les granules gelés sont lyophilisés afin d'éliminer par sublimation la glace qu'ils contiennent ; cette étape dure moins de 2 h. Le schéma de principe l'atomisation cryogénique est présenté en Figure 31.

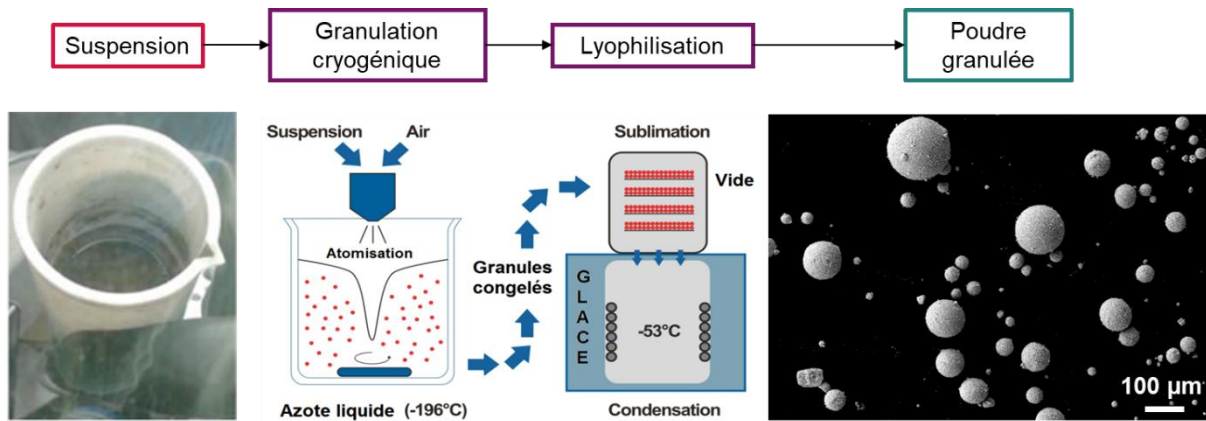


Figure 31. Schéma de principe de la fabrication de poudre granulée par atomisation cryogénique : photographie de la suspension du lot G-15 en BâG au L7 et image MEB (20kV, SE) des granules issus de la formulation à G-15.

2.3.2. Préparation de la poudre C-26 par cobroyage

La préparation du lot de poudre cobroyée à un ratio Pu/(U+Pu) de 26 % mol (C-26) a été effectuée selon le protocole standard de broyage de poudres destinées à la fabrication de pastilles de type combustible RNR. La première étape consiste à mélanger les poudres à l'aide d'un mélangeur TURBULAT-2T pendant 10 min, à 23 tr/min, à l'aide un peigne en inox (Figure 32.a)) placé à l'intérieur d'une jarre en plastique. Cette étape permet de mélanger et d'homogénéiser les poudres en réduisant grossièrement la taille des agglomérats présents dans les matières premières initiales.

La deuxième étape est effectuée dans un broyeur à boulets DIMEO-ARD841019 avec une cuve en verre et inox de 0,5 L (en Figure 32.b)). Les corps broyant sont composés d'un alliage d'uranium et de titane métal (en Figure 32.c)). Ils présentent une géométrie orthocylindrique et ont une masse de 18 g chacun.

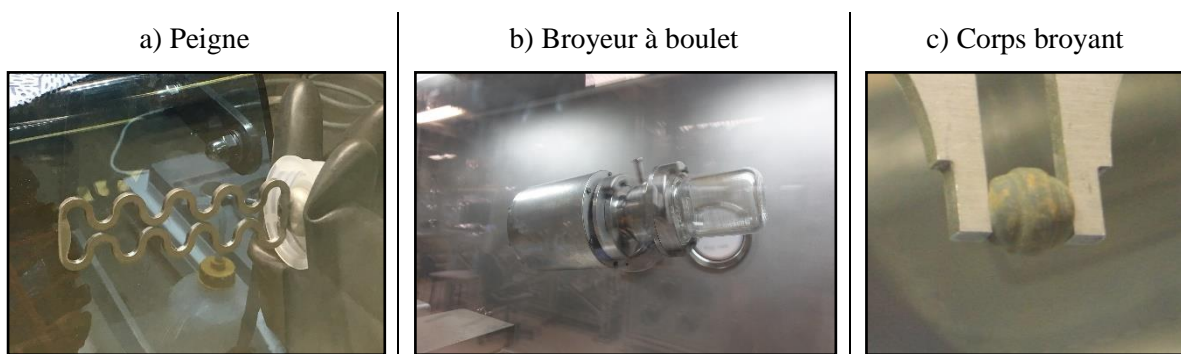


Figure 32. Photographies des équipements en BâG du LN0 : a) Peigne de mélange du TURBULMAT-2T. b) Broyeur à boulets DIMEO-ARD841019. c) Corps broyant alliage d'uranium et de titane métal de géométrie orthocylindrique de 18g.

Dans la cuve de broyage sont introduits 21 galets avec les 30 g de mélange de matière (soit 22,10 g d'UO₂ VSL et 7,90 g de PuO₂ M401). Le mélange de poudre est broyé, la cuve tourne sur elle-même à 60 tr/min puis est soumise à différentes inclinaisons. Le cycle de broyage du mélange est divisé en quatre segments correspondant aux différentes inclinaisons imposées à la cuve. Un récapitulatif du cycle est disponible en Tableau 10. Enfin, une étape de tamisage manuel de la poudre cobroyée a été réalisée à l'aide d'un tamis de 200 µm, afin d'homogénéiser la taille des particules et d'éliminer les plus gros agglomérats résiduels.

Tableau 10. Cycle de broyage du lot C-26.

N° de segment	Inclinaison en degré	Durée (min)	Nombre d'itération du segment
1	60	1	0
2	30	1	0
3	10	30	8
4	90	1	0

2.4. Caractérisations des lots de poudres fabriqués

2.4.1. Morphologie des lots de poudres

2.4.1.1 Cas des lots de granules

L'objectif de la méthode de granulation cryogénique est l'obtention de granules pleins et sphériques afin d'améliorer la coulabilité des poudres [Lalu19]. Les granules obtenus pour les lots G-15 et G-33 correspondent à cette description, ils sont sphériques, pleins et sans fines en surface, comme cela est visible en Figure 33. Cependant, le lot G-26 présente des granules moins sphériques, couverts de fines, et semblant moins denses que ceux des autres lots. Cette différence s'explique par des conditions expérimentales de granulation non équivalentes à celles des deux autres lots. En effet, lors de la granulation du lot G-26, une alarme de radioprotection s'est déclenchée¹, entraînant un arrêt au cours de la préparation. Cette interruption est intervenue juste avant la mise en place des granules congelés dans le lyophilisateur. Cependant, le temps qu'il soit possible de revenir dans le laboratoire, les granules avaient fondu et la suspension avait en partie séché. Afin de limiter la perte de matière

¹ Pour rappel, le travail en INB s'accompagne d'une réglementation stricte. La balise de radioprotection de cet épisode possède deux niveaux d'alarme. Dans le cas de l'expérience de granulation décrit ici, c'est le deuxième niveau (la balise rouge) qui s'est enclenchée. Il est alors impératif de sortir du laboratoire le plus rapidement possible.

(la quantité en oxyde de plutonium alloué pour la thèse était limitée), il a été décidé de regranuler la suspension. Pour rappel les suspensions sont idéalement fabriquées avec un taux de charge en poudre de 30 %vol qui a été optimisé en vue de la granulation cryogénique [Lalu19]. Une certaine quantité d'eau a donc été ajoutée de *visu* à la suspension afin de permettre une nouvelle granulation rapide. De ce fait le taux de charge réel en poudre de la suspension n'est pas connu et il se peut que celle-ci ait été trop fluide lors de la regranulation. Ainsi, les granules présentent des morphologies non sphériques avec une surface rugueuse. De plus, visuellement la densité des granules fabriqués semble plus faible que les ceux des lots G-15 et G-33. Les observations en SE montrent des interstices plus grands entre les cristallites élémentaires constitutives des granules. Ces deux aspects vont impacter le taux de remplissage du moule et le taux de compaction de la poudre au moment du pressage des pastilles destinées aux études de frittage.

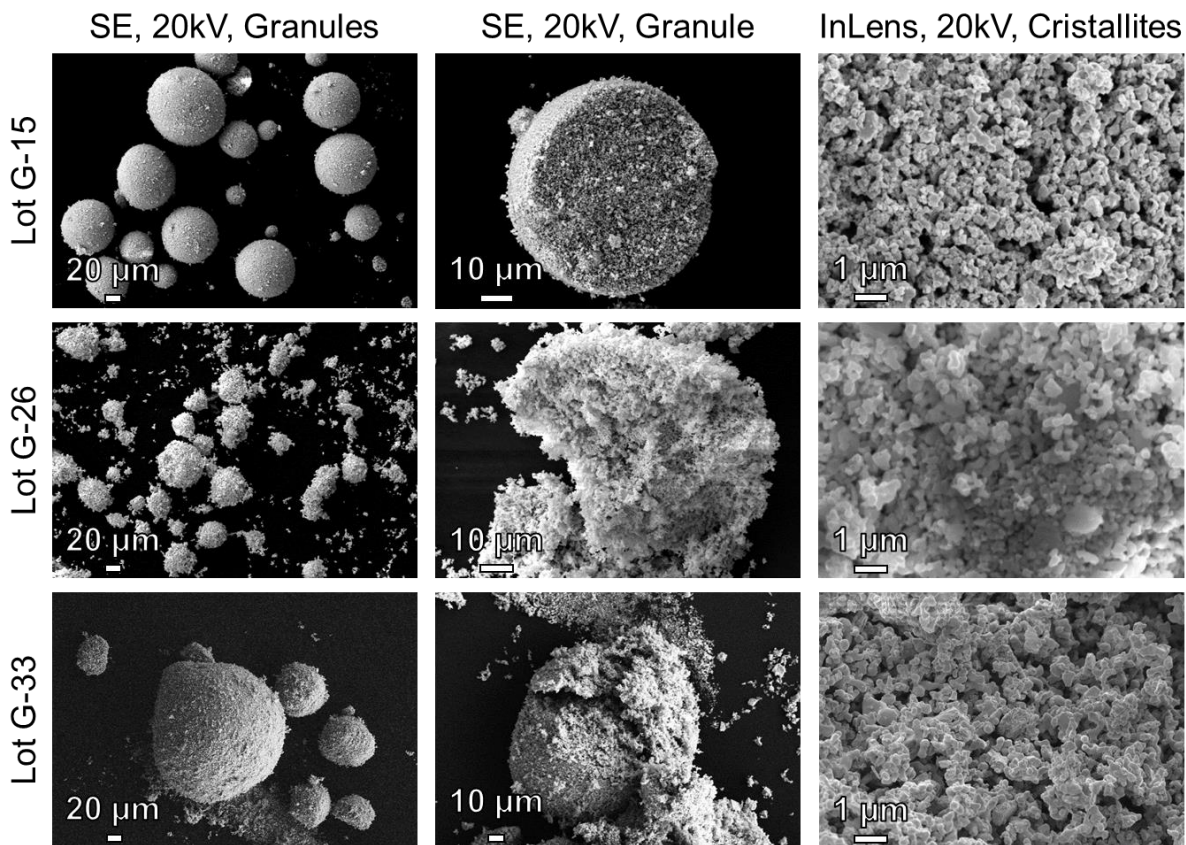


Figure 33. Observations MEB en électrons secondaires et inLens à 20 kV des granules des formulations G-15, G-26 et G-33 à différents grossissements.

La taille des cristallites élémentaires constituant les granules a été mesurée, sur la base d'images à fort grossissement, telles que celles de la Figure 33, par la méthode des intercepts décrite par la suite en Chapitre 2, Partie 4.4.1. Le Tableau 11 présente les résultats de cette

mesure, avec les écart-type associés. Cette mesure met en évidence que la granulation non idéale du lot G-26 n'a pas d'impact sur la taille des cristallites élémentaires.

Tableau 11. Taille des cristallites par la méthode des intercepts sur les différents lots de granules.

Lot de granules	G-15	G-26	G-33
Taille des cristallites (μm)	$0,33 \pm 0,02$	$0,34 \pm 0,02$	$0,35 \pm 0,03$

2.4.1.2 Cas du mélange cobroyé

Dans le cas du matériau cobroyé C-26, la poudre présente une morphologie différente de celle des poudres granulées G-15, G-26 et G-33. En Figure 34 sont observés de gros agglomérats pelucheux (avec des chapelets de particules fines collés à la surface), ainsi que des agglomérats de tailles plus petites. Ces derniers présentent une morphologie moins régulière, caractéristique de débris provenant d'une fragmentation issue des agglomérats plus gros et plus fragiles. De plus, au regard des micrographies à plus fort grandissement, des résidus de plaquettes d'oxyde de plutonium semblent incrustés en surface des agglomérats d' UO_2 . La taille des cristallites n'a pas été mesurée dans le cas de ce mélange hétérogène du fait de la non-disponibilité de clichés à fort grandissement.

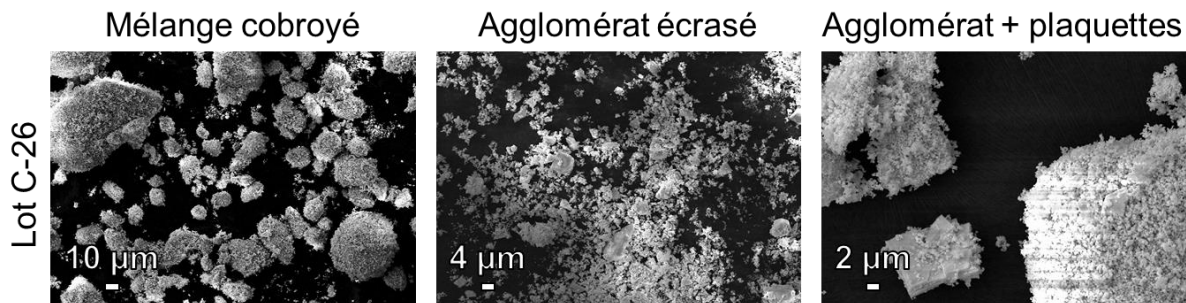


Figure 34. Observation MEB, à 20 kV, en électrons secondaires du mélange cobroyé C-26.

2.4.2. Évaluation de la teneur en plutonium

Les teneurs en uranium et plutonium des poudres préparées dans cette étude ont été mesurées par TIMS. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 12 sous la forme de ratios $\text{Pu}/(\text{U}+\text{Pu})$. La concentration en plutonium de chaque poudre granulée est proche de la valeur cible.

Tableau 12. Fraction massique et molaire en plutonium des lots G-15, G-26, G-33 et C-26 par méthode TIMS. Incertitude pour une mesure avec un facteur d'élargissement à $k=2$.

Lot	G-15	G-26	G-33	C-26
Pu/(U+Pu) massique (%)	14,3 ± 3,0	24,5 ± 2,9	31,9 ± 2,9	25,8 ± 2,9
Pu/(U+Pu) molaire (%)	14,5 ± 3,0	24,7 ± 2,9	32,1 ± 2,9	26,0 ± 2,9

2.4.3. Distribution granulométrique des poudres

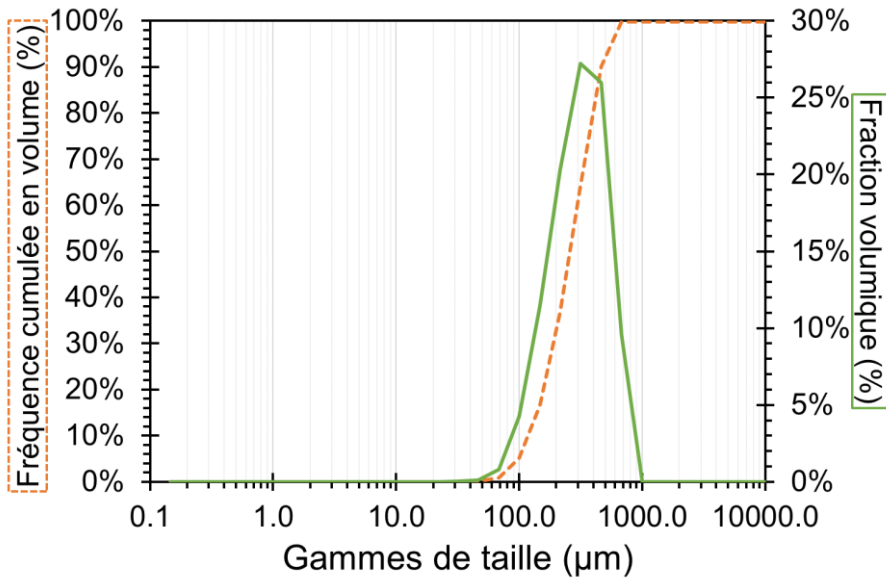
Comme déjà mentionné dans le Chapitre 2, Partie 2.1.1, pour les granules des lots G-15 et G-33 les résultats obtenus par la technique de granulométrie laser se sont révélés inexploitable. Ainsi, les distributions en volume obtenues par traitement d'image sont visibles sur la Figure 35 et les distributions granulométriques obtenues par granulométrie voie sèche pour les lots G-26 et C-26 sont disponibles en Figure 36. Le Tableau 13 regroupe les tailles de particules mesurées pour chaque lot.

Tableau 13. Tailles des particules dans les poudres obtenues pour les différents lots.

Lot	G-15	G-26	G-33	C-26
Méthode de mesure	Optique	Granulométrie VS	Optique	Granulométrie VS
Mode principal (µm)	300	200	1000	850
D ₅₀ en volume (µm)	250	120	650	50

Les distributions pour les lots G-15 et G-33 sont monomodales. La taille des particules du lot G-33 fait plus du double de celle du lot G-15. De plus, il faut noter l'absence de petites particules sur les deux lots. Cela est possiblement lié au fait, d'une part, que lors des observations MEB peu de fines sont visibles en surface des granules pour ses deux lots et, d'autre part, que la méthode optique est peu adaptée à l'analyse de particules fines. La distribution pour le lot G-26 est trimodale. Le principal est centré sur 200 µm et les secondaires de moindres importances sont centrés entre 1 et 10 µm, d'une part, et autour de 1850 µm, d'autre part. Pour le lot C-26 cobroyé, trois modes principaux sont également observés dans la distribution. Le secondaire est centré sur 1 µm et le principal sur 850 µm. Finalement la granulation non-idéale du lot G-26 a donné lieu à une poudre dont la granulométrie est proche de celle des lots G-15 et G-33, avec cependant une plus forte représentation des particules inférieures à 10 µm qui représentent près de 20 % de la fraction volumique analysée.

a) Lot G-15



b) Lot G-33

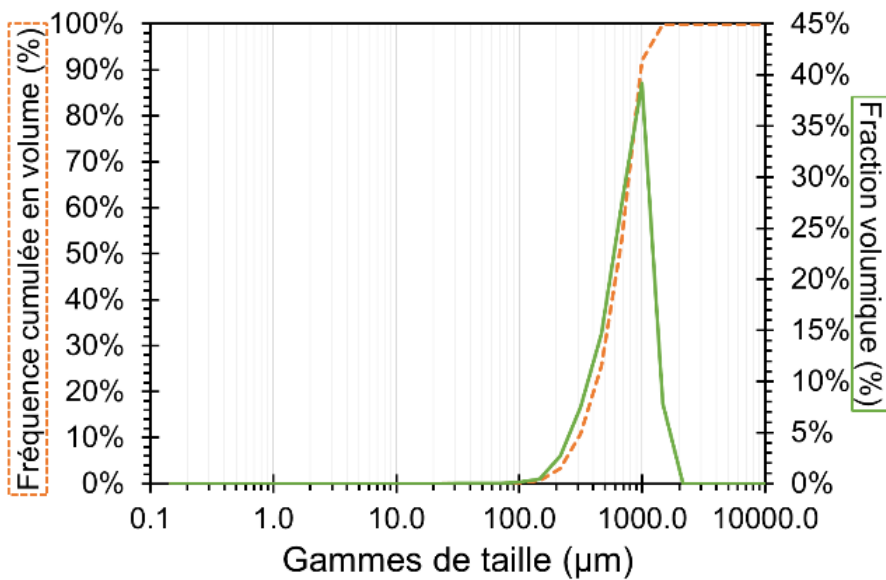


Figure 35. Répartition granulométrique en fraction volumique et fréquences cumulées obtenues par méthode optique des lots de granules : a) Lot G-15 et b) Lot G-33.

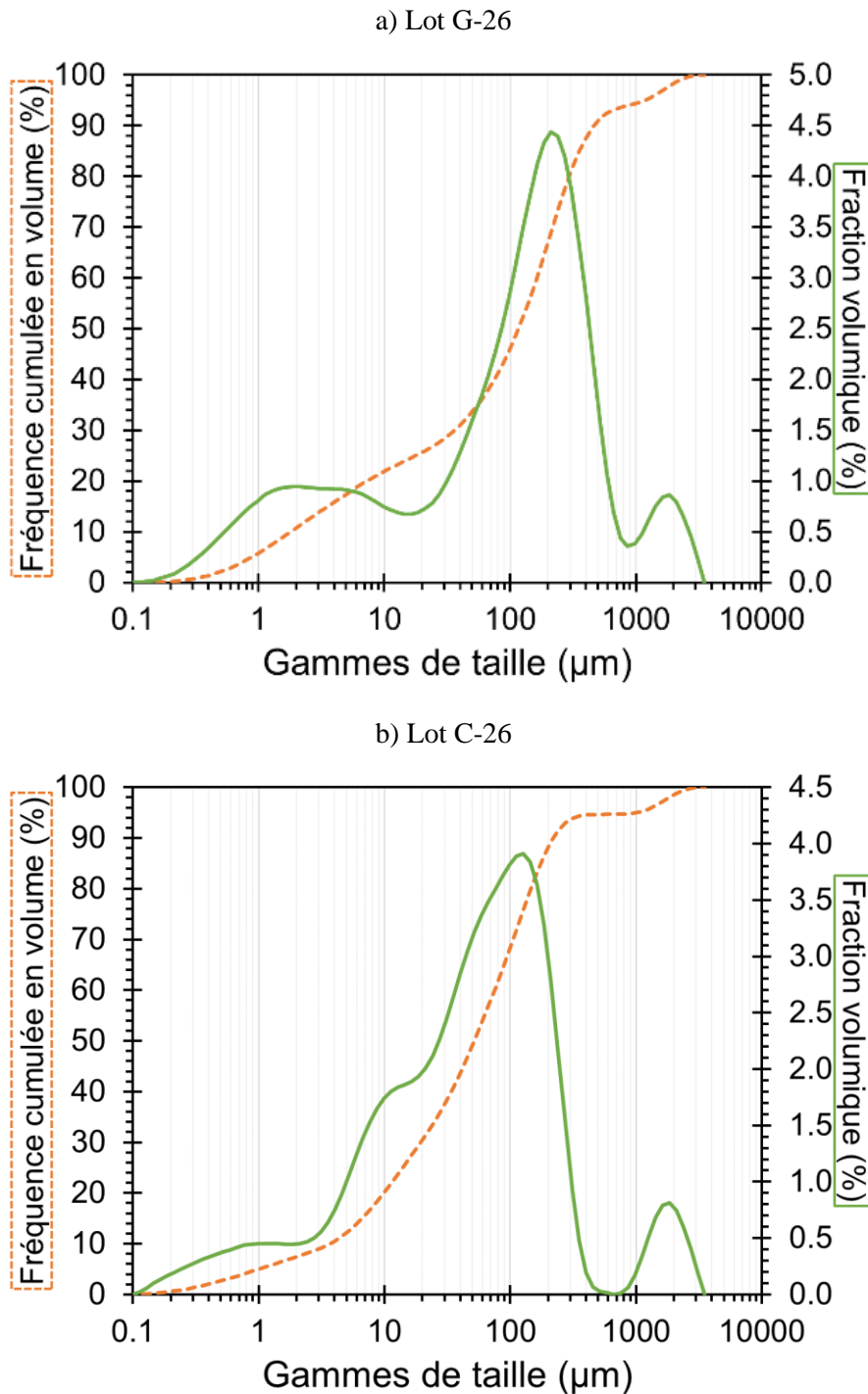


Figure 36. Répartition granulométrique en volume par granulométrie laser voie sèche et courbe de fréquences cumulées pour les lots a) Lot G-26 et b) Lot C-26.

2.4.4. Surface spécifique

Les surfaces spécifiques des différents lots de granules produits sont répertoriées en Tableau 14. Le premier constat est que ces valeurs sont positionnées entre celles obtenues pour l'UO₂ VSL et celles du PuO₂ M401. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur, mais différentes pour chaque lot. Cet effet peut être lié, d'une part à la taille des particules, qui

constituent les granules et donc résulter d'un effet lié à l'étape de broyage des suspensions. D'autre part, la synthèse de poudre par granulation cryogénique conditionne l'agencement des particules élémentaires au sein des granules. Ainsi, cette différence de surface spécifique est possiblement liée aux deux étapes clefs du protocole de granulation cryogénique : le broyage et la granulation de la suspension.

La surface spécifique du mélange cobroyé est plus élevée, comparativement aux valeurs obtenues pour l'ensemble des lots issus de granulation cryogénique et que celles des poudres mères. Ce dernier point confirme l'efficacité du cobroyage dont le but final, outre la favorisation d'un mélange plus intime des constituants, est l'augmentation de la réactivité des poudres

Tableau 14. Surface spécifique des poudres obtenues par BET les différents lots.

Lot	G-15	G-26	G-33	C-26
Surface spécifique (m ² /g)	2,59 ± 0,02	1,56 ± 0,04	1,87 ± 0,01	3,30 ± 0,04

2.4.5. Homogénéité U/Pu

2.4.5.1 Cas des lots de granules

L'un des objectifs de la granulation cryogénique est d'obtenir une homogénéité de répartition spatiale des éléments chimiques U et Pu dans chaque granule élémentaire constituant les poudres. Pour vérifier cette homogénéité, des analyses par MEB/EDS ont été réalisées. Les résultats sont présentés en Figure 37. Le lot G-15 ne présente quasiment pas de surconcentrations plutonifères (à l'exception de rares zones de quelques micromètres) au contraire des lots G-26 et G-33 dont les cartographies en contiennent davantage et de taille plus élevée. Ainsi, la teneur en PuO₂ aurait un impact sur l'état final des plaquettes au sein des granules élémentaires.

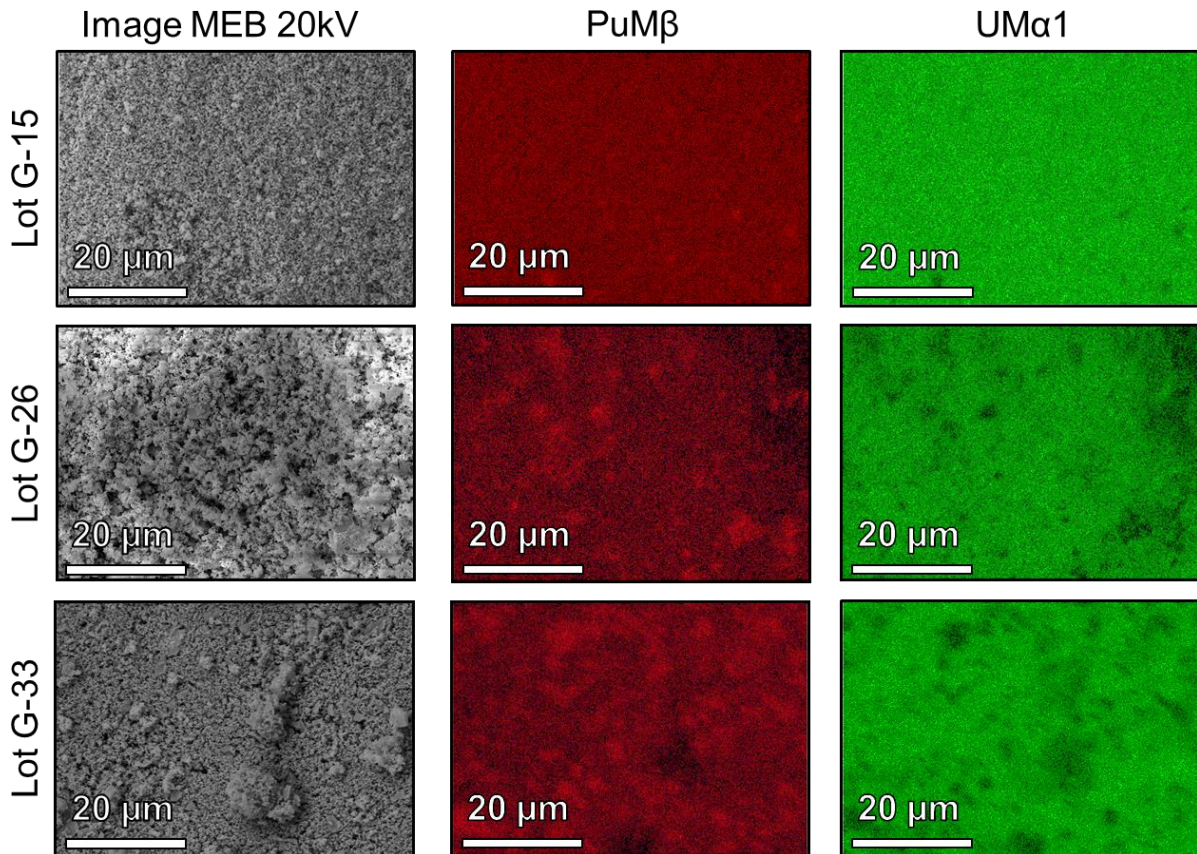


Figure 37. Cartographies d'analyses EDS à 20 kV sur les raies $UM\alpha 1$ et $PuM\beta$ sur les lots G-15, G-26, G-33.

2.4.5.2 Cas du mélange cobroyé

L'homogénéité du lot C-26 est visuellement évaluable dans le sens où le cobroyé est composé de résidus d'agglomérats d' UO_2 VSL (encore solidaire) et de résidus de plaquettes de PuO_2 M401 disposés aléatoirement sur le support d'observation. Néanmoins, des mesures par EDS ont été réalisées en Figure 38. Un résidu de plaquette et deux agglomérats sont visibles sur l'image. En accord avec les observations morphologiques, du plutonium est visible sur l'agglomérat en bas à droite des cartographies avec un résidu de plaquettes incrusté à la surface. Des fines d' UO_2 sont également visibles sur la surface de la plaquette en bas à gauche. Cependant, comptes tenus de la taille de la plaquette en exemple (plus de $10\mu m$), le mélange reste moins intime que ce qui est obtenu pour les granulations cryogéniques.

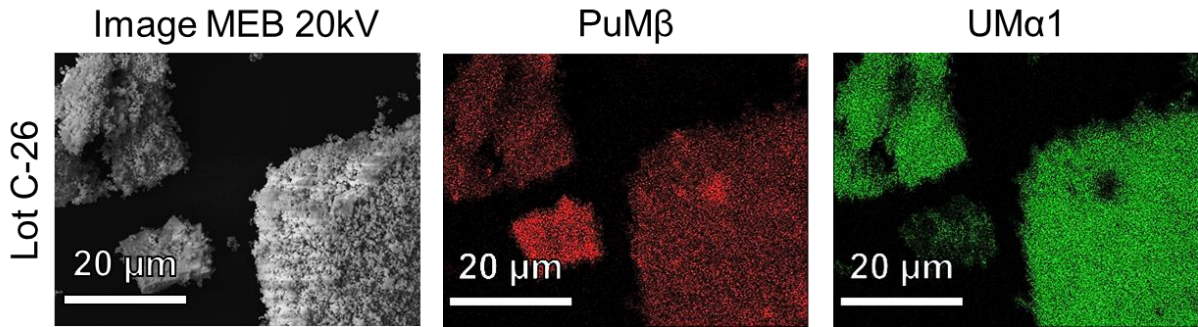


Figure 38. Cartographies d'analyses EDS à 20 kV sur les raies $UM\alpha 1$ et $PuM\beta$ sur le lot C-26.

2.4.6. Structure cristalline

Les phases cristallines en présence dans les lots G-15 et G-33 obtenus par granulation cryogénique ont été étudiées par DRX. Concernant les résultats sur les granules à proprement parler, les diffractogrammes de chaque lot sont comparés avec les poudres d' UO_2 et de PuO_2 sources utilisées en Figure 39. Les mêmes phases UO_2 , PuO_2 et U_3O_8 que celles constituant les poudres initiales UO_2 VS Lingen et PuO_2 M401 sont détectées. Les phases cristallines présentes dans les granules sont les mêmes que celles des poudres initiales.

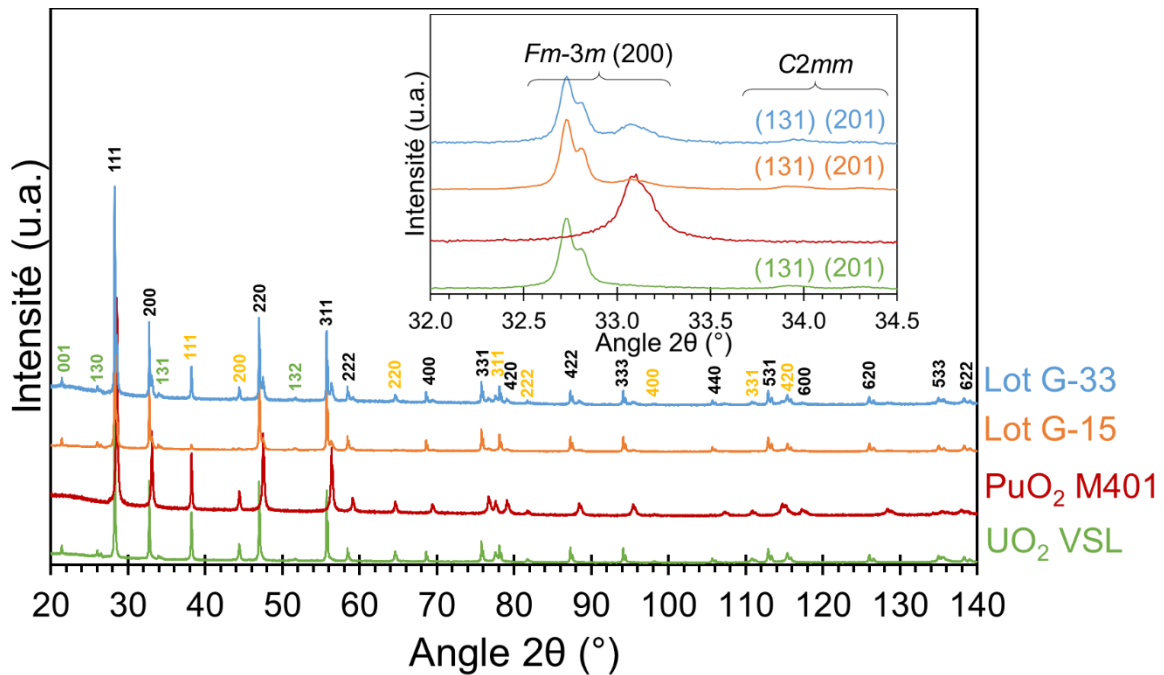


Figure 39. Comparaison des diagrammes de DRX des lots G-15 et G-33 avec les diffractogrammes des poudre UO_2 VSL et PuO_2 M401. Les indexes hkl en noir correspondent à ceux de la phase $Fm-3m$ d' UO_2 et PuO_2 . Les indexes hkl en vert correspondent à ceux de la phase $C2mm$ de l' U_3O_8 . Les indexes hkl en jaune correspondent à ceux de de l'or utilisé comme référence.

3. Préparation et caractérisations des pastilles

3.1. Étape de pressage/pastillage

3.1.1. Présentation de l'équipement

Les poudres de chaque lot ont été comprimées sous la forme de pastilles à l'aide d'une presse hydraulique manuelle 15T (SPECAC Atlas™, en Figure 40) à environ 450 MPa, dans un moule tricoquilles. À cette pression, selon la littérature [WWSZ15], les granules sont complètement écrasés et les pastilles doivent présenter une structure homogène. Extérieurement, elles sont sans défaut apparent (surface lisse sans fissures visibles ni éclats). La masse des pastilles est comprise entre 0,8 et 1,0 g. Ce mode opératoire permet la fabrication de pastilles cylindriques de formes régulières. Un lubrifiant externe (acide stéarique) est utilisé afin de lubrifier la matrice et les pistons du moule tricoquilles. Le liant (PEG), présent dans les granules pour assurer leur bonne tenue mécanique, agit également comme un lubrifiant interne dans le cadre des lots granulés [LyKR03].



Figure 40. Photographie de la presse manuelle SPECAC en BâG au L7. Photographie d'un moule tricoquille au centre avec en blanc une pastille d'alumine en BâG au L7. Photographie d'une pastille du lot G-15 issue de la thèse de La Lumia [Lalu19].

3.1.2. Densité à crue

Le calcul des masses volumiques théoriques est présenté dans une partie suivante (Chapitre 2, Partie 3.6.2). À cru les densités géométriques sont comprises entre 57 et 59 % pour les pastilles issues des lots de granules et d'environ 62 - 64 % pour les pastilles issues de la poudre cobroyée. Ainsi, les densités à crue des pastilles issues du cobroyé sont bien supérieures à celles des lots issus de la granulation cryogénique (entre 3 et 7 % d'écart sur les densités crues). Cette différence s'explique en partie car les granules possèdent des tailles élevées (plus

de 50 % font quelques centaines de micromètre) avec une faible largeur de distribution (dans le cas des lots G-15 et G-33). En comparaison, le lot C-26 possède une distribution polydisperse dont la majorité des constituants (70 %) font moins de 100 μm de diamètre, ce qui induit un comportement différent au pressage. Néanmoins, le choix a été fait de conserver une pression de pressage constante plutôt que la même densité en cru, dans l'idée de préserver de la matière. En effet, obtenir la même densité à crue aurait nécessité des essais de compression impliquant de la perte de matière plutonifère.

3.2. Mesure du retrait in-situ en température lors du frittage par dilatométrie

Les traitements thermiques (frittages) ont été conduits en dilatomètre afin de mesurer le gonflement et le retrait des échantillons tout au long du frittage. Le dilatomètre horizontal haute température utilisé est un Netzsch DIL402C avec internes en Al_2O_3 (Laboratoire L7, en Figure 41). La température est réglée à l'aide de deux thermocouples de contrôle (W3%Re-W25%Re), gainés en molybdène. L'un est placé au plus proche de l'échantillon et l'autre est placé au niveau du résistor. Ils sont précis à $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Les thermocouples du dilatomètre ne sont pas adaptés pour des mesures de précision à faible température, c'est à dire inférieures à 300°C . Le retrait est mesuré à l'aide d'un palpeur placé au contact de l'échantillon, précis à $\pm 2 \text{ nm}$.

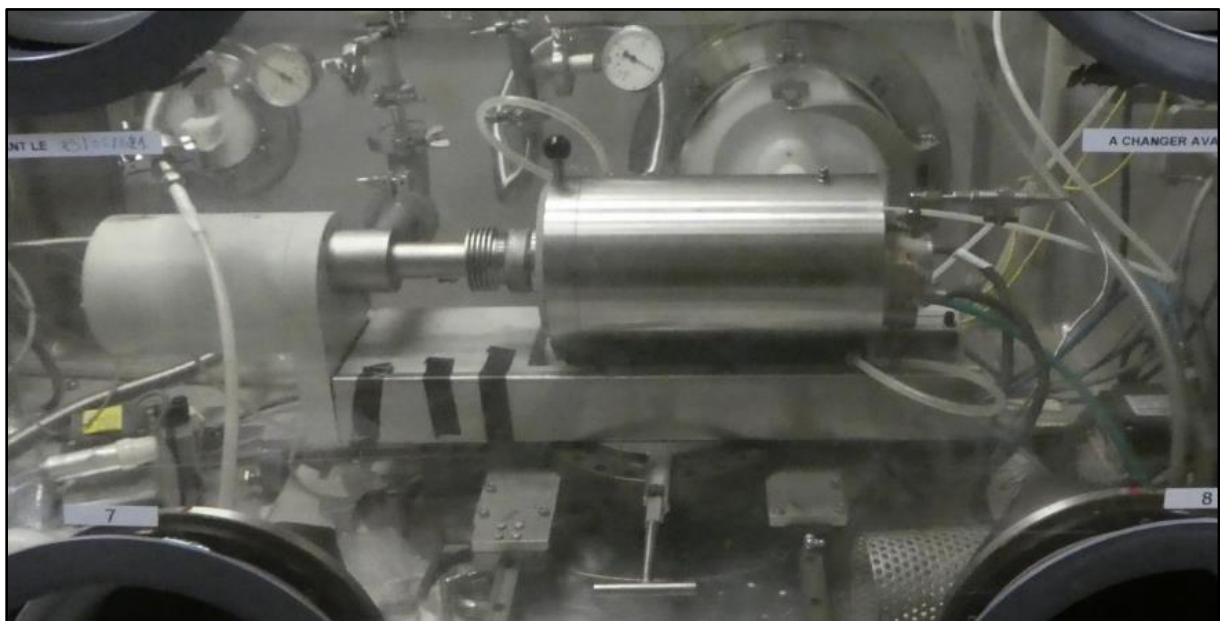


Figure 41. Photographie du dilatomètre horizontal du laboratoire L7.

Le temps pour atteindre les conditions d'atmosphères visées pour cette étude, nécessaire pour la stabilisation de l'atmosphère de frittage dans tout le circuit de circulation du gaz (décrit dans en Chapitre 2, Partie 3.3), prend entre quelques heures (2 - 3 h pour un cycle en atmosphère Ar - 4 % vol H₂ + 1200 vpm H₂O, -386 kJ/mol à 1700°C) et quelques jours (3 - 4 j pour un cycle en atmosphère Ar - 4 % vol H₂ + 100 vpm H₂O, -386 kJ/mol à 1700°C). Ainsi et afin de sauvegarder du temps de manipulation, la contribution due à l'appareil a été soustraite sur la base d'une mesure de blanc effectuée avec un échantillon de référence d'Al₂O₃ pour chaque cycle thermique type réalisé dans l'atmosphère stabilisée (disponible) au moment du frittage du blanc. L'échantillon de référence mesure 6,00 mm car, tous lots confondus, les échantillons présentent en cru des hauteurs comprises entre 5 et 7 mm d'une part, et entre 4 et 6 mm après frittage d'autre part.

3.3. Mesure du potentiel d'oxygène lors des frittages

Expérimentalement, la régulation du potentiel d'oxygène se fait par l'intermédiaire de l'atmosphère de frittage. Le terme de potentiel d'oxygène est utilisé aussi bien pour décrire une atmosphère gazeuse, que le matériau en équilibre dans cette atmosphère.

Les atmosphères de frittage sont généralement constituées d'un mélange d'argon et de dihydrogène humidifié. Le gaz utilisé comme base est de l'argon hydrogéné : Ar - 4 % vol H₂. La pression partielle de dioxygène de l'atmosphère dans le dilatomètre (P(O₂)) est imposée et mesurée en entrée à l'aide d'une pompe à oxygène (Gen'air, Setnag) et mesurée en sortie par une sonde à oxygène (Jok'air, Setnag). Ces mesures de P(O₂) sont réalisées dans ces équipements à 650°C.

Dans cette étude, l'atmosphère a été fixée pour une teneur en plutonium donnée. Le frittage s'effectue sous un débit de gaz de 8 à 10 L/h. Ce balayage gazeux est suffisant pour pouvoir négliger l'influence de la réduction/oxydation de la pastille sur l'atmosphère de frittage.

Certaines données recueillies par le Jok'air sont présentées dans cette étude. Elles ont permis de réaliser des comparaisons entre les différents cycles de frittage des lots de granules et du mélange cobroyé. Cependant, compte tenu du contexte de travail en B&G, ces mesures ne peuvent pas être réalisées directement en sortie (ni en entrée) de la chambre échantillon du dilatomètre. En effet, 8 à 9 m de tuyau et un clapet antiretour séparent le Gen'air du dilatomètre en entrée. En sortie : 2 à 3 m de tuyau, une vanne de purge équipée d'une soupape de surpression, un filtre Swagelok SS-2TF-05 d'une taille de pore de 0,5 µm et un clapet

anti-retour séparent le dilatomètre du Jok'air. Ces clapets et ces filtres sont impératifs pour prévenir toute dissémination de matière radioactive hors BâG. Le filtre au plus proche de l'équipement a, de plus, tendance à se boucher au fur et à mesure des essais. Cela occasionne donc des erreurs de mesures sur la $P(O_2)$ en sortie. Ainsi, les valeurs présentées issues de cet équipement sont données à titre indicatif et les comparaisons entre les essais seront surtout qualitatives.

3.4. Mesure de la densité après frittage

La densité des pastilles a été mesurée par la méthode de pesée hydrostatique (DH par la suite) pour l'obtention de la masse volumique ($\rho_{pastille}$). La Figure 42 présente une photographie du poste de pesée hydrostatique au L7.

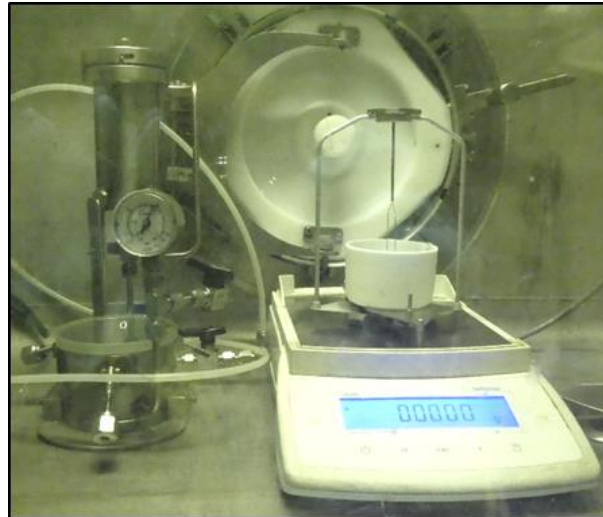


Figure 42. Photographie du poste de pesée hydrostatique en BâG au L7.

Cette méthode est réalisée en trois étapes. Dans un premier temps, les masses sèches (m_s) des pastilles sont mesurées avant de les introduire dans la chambre à vide. Le vide est réalisé pendant 15 min. Ensuite, sans casser le vide, un liquide est versé sur les pastilles jusqu'à ce qu'elles soient totalement immergées. Le vide est encore maintenu pendant 15 min supplémentaire. À la fin des 15 min, la pression est ramenée à la pression de la BâG et les masses en immersion (m_i) des pastilles sont mesurées ainsi que leurs masses humides (m_h). Pour la masse humide, les pastilles sont essuyées sur un Kimtex^{TM 2} humide pour enlever l'excès de liquide en surface des pastilles. Le calcul de la masse volumique des pastilles par la méthode de pesée hydrostatique est réalisé selon la relation (32). La balance utilisée est une Sartorius,

² Le KimtexTM est un essuie-tout technique utilisé en BâG.

précise à $\pm 0,0001$ mg, et le liquide d'imbibition est le bromobenzène, C_6H_5Br . En plus d'être un solvant autorisé en BâG au sein de l'INB ATALANTE, il est choisi pour son pouvoir mouillant élevé vis-à-vis des céramiques oxydes, permettant une efficace pénétration de la porosité ouverte des pastilles. La masse volumique du solvant (ρ_{Bromo}) dépend de la température (T°_{Bromo}) selon la relation (33). Celle-ci est donc relevée à chaque mesure de masse

$$\rho_{pastille} = \frac{m_s \rho_{Bromo}}{m_h - m_i} \quad (32)$$

$$\rho_{Bromo} = 1,4964 + 0,001314 (19 - T^{\circ}_{Bromo}) \quad (33)$$

Les mesures de DH sont effectuées après frittage, avec au moins cinq séries de mesures pour chaque pastille. Le récapitulatif des données relatives aux résultats de pesée hydrostatique sont disponible en Annexe A. Le calcul d'incertitude associée à cette mesure intègre les sources (instrumentales et de mesure. Une incertitude relative de $\pm 0,5$ % a été calculée sur les mesures de densité des pastilles. Selon plusieurs études [Carl07, KaBr69], le bromobenzène est sensible au phénomène de radiolyse. La masse volumique du solvant au contact des pastilles irradiantes peut ainsi évoluer sur le long terme et entraîner une dérive de la mesure de la densité. Le travail en boîte à gant nécessite une gestion drastique des déchets générés. Le bromobenzène n'est donc pas renouvelé entre les mesures réalisées par différents expérimentateurs. L'évaluation de l'impact de ce phénomène est difficile à réaliser, mais il est supposé faible. C'est, d'une part, liée à la forte utilisation du poste de densité hydrostatique et, d'autre part, à l'évaporation du bromobenzène lié au renouvellement constant de l'atmosphère de la BâG. Ainsi la quantité de liquide est régulièrement remise à niveau. Si toutefois un changement de couleur est constaté, le liquide est totalement renouvelé. Par conséquent le phénomène de radiolyse n'est pas pris en compte dans la mesure de la densité par pesée hydrostatique.

3.5. Mesure du O/M

3.5.1. Calcul du O/M à partir de l'atmosphère imposée

Le rapport O/M d'équilibre est calculé en première approche par la méthode de Kato et al. [KWMH17] qui ont proposé une expression (34) pour le rapport O/M des formulations $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$. Cette dernière tient compte de la teneur en plutonium, de la température et de la $P(O_2)$ de l'atmosphère considérée en équilibre avec le matériau. Dans la relation (34), y

représente la teneur molaire en Pu/(U+Pu), $P(O_2)$ la pression partielle en oxygène (en bar), R la constante des gaz parfaits et T la température (en K).

$$\begin{aligned} \frac{O}{M} = 2 - \left\{ \left[e^{\frac{44,0+55,8 y}{R}} \times e^{\frac{-376000}{RT}} \times P(O_2)^{-\frac{1}{2}} \right]^{-5} \right. \\ + \left[\left(e^{\frac{68,8+131,1 y}{R}} \times e^{\frac{-515000}{RT}} \right)^{\frac{1}{2}} \times P(O_2)^{-\frac{1}{4}} \right]^{-5} \\ + \left[\left(2 \times e^{\frac{153,5-96,5 y+331,0 y^2}{R}} \times e^{\frac{-891000}{RT}} \right)^{\frac{1}{3}} \times P(O_2)^{-\frac{1}{3}} \right]^{-5} + \left[\frac{1}{2} y \right]^{-5} \left. \right\}^{-\frac{1}{5}} \\ + \left\{ e^{\frac{-22,8-84,5 y}{R}} \times e^{\frac{105000}{RT}} \times P(O_2)^{\frac{1}{2}} \right\} \end{aligned} \quad (34)$$

La pression partielle de dioxygène $P(O_2)$ est liée au potentiel d'oxygène $\Delta\bar{G}(O_2)$ par la relation (35) avec $P^0 = 1$ bar. Le potentiel d'oxygène est lui-même lié au rapport $P(H_2O)/P(H_2)$ par la relation (36), obtenue par calcul avec le logiciel FactSageTM à partir des données thermodynamiques disponibles dans le NIST-JANAF [Alli96].

$$\bar{G}(O_2) = \Delta\bar{H}(O_2) - T\Delta\bar{S}(O_2) = RT \ln \left[\frac{P(O_2)}{P^0} \right] \quad \text{J/mol} \quad (35)$$

$$\Delta\bar{G}(O_2) = 493453,5 + 109,9 T + 16,6 T \ln \left[\frac{P(H_2O)}{P(H_2)} \right] \quad \text{J/mol} \quad (36)$$

Ainsi pour déterminer l'atmosphère des cycles de frittage correspondant au ratio O/M d'équilibre ciblé à 1700°C, les relations (34), (35) et (36) sont utilisées. Le Tableau 15 récapitule les potentiels d'oxygène appliqués et les atmosphères imposées lors des frittages des différents lots. Dans le cadre du lot G-33, trois atmosphères réductrices ont été étudiées.

Tableau 15. Récapitulatif des potentiels d'oxygène appliqués aux différents lots en fonction de la teneur en plutonium lors des essais de frittage.

Pu/(U+Pu)	O/M cible à 1700°C	Potentiel d'oxygène à 1700°C (kJ/mol)	Atmosphère de frittage
15 %mol	1,96	-468	Ar-4 vol% H ₂ + 100 vpm H ₂ O
26 %mol	1,92	-468	Ar-4 vol% H ₂ + 100 vpm H ₂ O
33 %mol	1,96	-412	Ar-4 vol% H ₂ + 550 vpm H ₂ O
33 %mol	1,94	-430	Ar-4 vol% H ₂ + 325 vpm H ₂ O
33 %mol	1,91	-455	Ar-4 vol% H ₂ + 150 vpm H ₂ O

3.5.2. Protocole de mesure expérimentale

Un protocole de mesure du rapport O/M post-frittage a été mis en place au cours de la thèse. Pour des raisons de disponibilité de four haute température, ces mesures ont été conduites dans le même dilatomètre, servant pour les frittages au L7. Elles ont de plus nécessité la mise en place en BâG d'une microbalance Metler-Toledo précise à 10⁻⁶ g.

Dans un premier temps, les pastilles sont frittées selon un cycle dit standard : 2°C/min à 1700°C pendant 4 h dans l'atmosphère correspondante à chaque lot (Tableau 15). Après frittage, la masse de chaque pastille est mesurée à la microbalance. Pour les mesures de masse, les pastilles sont manipulées avec le plus grand soin afin de limiter les chocs qui occasionneraient des pertes de matière et fausseraient les mesures de O/M. De plus, le temps de transfert entre la sortie du dilatomètre et la mesure de la masse est réduit au maximum afin éviter une réoxydation non contrôlée des pastilles en BâG [Vauc14]. La BâG dans laquelle se situe la microbalance est sous air. Suite à cette première mesure, les pastilles sont remises directement dans le dilatomètre pour un cycle de réoxydation. Le cycle de réoxydation est conduit à 900°C pendant 20 h sous une atmosphère de Ar - 4 % vol H₂ + 24000 vpm H₂O, soit un potentiel d'oxygène de -358 kJ/mol à 900°C. Il va permettre de réoxyder la pastille jusqu'à la stœchiométrie (O/M = 2,000). La masse des pastilles est finalement de nouveau mesurée à la microbalance. Un récapitulatif dudit protocole est disponible en Figure 43.

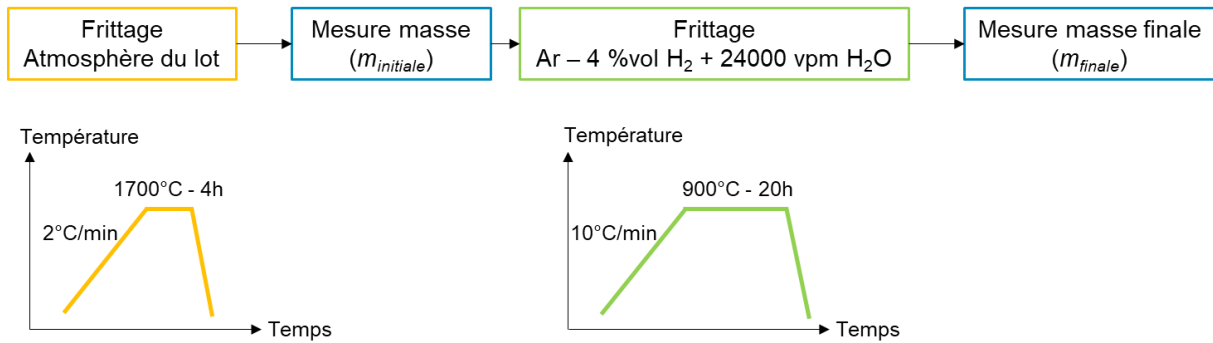


Figure 43. Schéma récapitulatif du protocole de mesure du rapport O/M post-frittage.

La différence de masse entre la mesure post-frittage ($m_{initiale}$) et la mesure post-oxydation (m_{finale}) permet l'obtention du rapport O/M post-frittage des pastilles avec une erreur absolue de $\pm 0,002$ selon la relation (37), avec $M(U_{1-y}Pu_yO_2)$ la masse molaire de la solution solide $U_{1-y}Pu_yO_2$ et $M(O)$ la masse molaire de l'oxygène.

$$\frac{O}{M} = 2 - \frac{M(U_{1-y}Pu_yO_2)}{M(O)} \times \frac{m_{finale} - m_{initiale}}{m_{finale}} \quad (37)$$

3.5.3. Rapport O/M obtenu expérimentalement après frittage

Comme indiqué dans la partie précédente, le rapport O/M d'équilibre est calculé en première approche à 1700°C par la méthode de Kato et al. [KWMH17]. Pour rappel (Chapitre 1, Partie 2.3.2), le potentiel d'oxygène de l'atmosphère et du matériau varie en fonction de la température. Il est par conséquent attendu qu'un phénomène de réoxydation ait lieu lors du refroidissement. Si cette réoxydation a déjà été observée dans la littérature sur les oxydes mixtes à destination des RNR [Berz13a], il n'y a cependant pas de valeur absolue pour la température de fixation du O/M.

Cependant, à partir des valeurs du rapport O/M mesurées en fin de frittage en Tableau 16, la température de fixation du rapport O/M a été évaluée à l'aide de la relation (4) de Kato et al. [KWMH17]. Dans l'ensemble, les températures de fixation sont comprises entre 993 et 1466°C. Ces valeurs sont cohérentes avec les valeurs disponibles dans la littérature [Berz13a]. Il est à noter que le rapport O/M obtenu pour le lot G-15 est très faiblement sous-stœchiométrique (O/M=1,993). C'est dû au fait qu'il est difficile d'atteindre et de contrôler expérimentalement une atmosphère avec un mélange gazeux à Ar - 4 %vol H₂ avec des teneurs en humidité inférieure à 100 vpm H₂O. Par conséquent, il est impossible d'obtenir un rapport O/M proche de 1,98 pour cette teneur avec le dispositif expérimental disponible pour cette étude.

L'influence de l'atmosphère de frittage a été évaluée à partir d'essais menés sur des échantillons de la composition G-33. Il est visible pour ce lot que la température de fixation du rapport O/M est d'autant plus élevée que l'atmosphère est réductrice.

Dans le cas des échantillons G-26 et C-26 le rapport O/M est respectivement mesuré à $1,971 \pm 0,002$ et $1,980 \pm 0,002$. Ces valeurs sont significativement différentes alors que les mesures des rapports O/M des deux lots ont été réalisées dans les mêmes conditions, c'est-à-dire la même atmosphère de frittage et donc un même potentiel d'oxygène imposé à 1700°C . Comme cela a été montré en Chapitre 2, Partie 3.3, il faut entre quelques heures (atmosphère faiblement réductrice) et quelques jours (atmosphère très réductrice) pour stabiliser l'atmosphère dans tout le circuit de gaz. À l'usage, il a été constaté que même quand l'atmosphère finit par se stabiliser, il y a toujours un écart entre la $P(\text{O}_2)$ en sortie de circuit et celle imposée en entrée. De plus, cet écart n'est pas rigoureusement identique d'un cycle à l'autre. Par conséquent il est possible que l'atmosphère de frittage entre ses deux cycles ne soit pas rigoureusement identique.

Tableau 16. Récapitulatif des potentiels d'oxygène et des valeurs du rapport O/M obtenues après différents cycles de frittages et températures de fixation du rapport O/M calculées à partir des rapports O/M post-frittage.

Lot	Humidité du gaz (vpm H ₂ O)	$\Delta G(\text{O}_2)$ à 1700°C (kJ/mol)	O/M calculé à 1700°C [KWMH17]	O/M mesuré post-frittage Erreur relative : $\pm 0,002$	Température calculée de fixation du O/M post-frittage ($^{\circ}\text{C}$) [KWMH17]
G-15	100	-468	1,960	1,993	1350
G-26	100	-468	1,918	1,971	1466
G-33	550	-415	1,960	2,000	993
	325	-430	1,940	1,994	1257
	150	-455	1,906	1,981	1363
C-26	100	-468	1,918	1,980	1397

3.6. Calcul de l'évolution de la densité en température

3.6.1. Présentation de la formule générale

La densité relative instantanée du matériau en température $D(T)$ n'est pas mesurée directement lors des essais de dilatométrie. Elle est calculée à partir des données de retrait en température en relation (38) avec L_0 la longueur initiale de la pastille et $L(T)$ la longueur de la pastille en fonction de la température T mesurée au dilatomètre.

$$\Delta L(T) = L(T) - L_0 \quad (38)$$

La densité relative en température est calculée selon la relation (39) [BBAR11, BeGu08], avec la densité initiale D_0 (en relation (40)), avec ρ_0 la masse volumique crue et ρ_0^{th} la masse volumique théorique) et α le coefficient de dilatation thermique linéaire. Le calcul de ρ_0^{th} et α sont présentés dans le Chapitre 2, Parties 3.6.2 et 3.6.3. Le calcul de la densité in-situ fait également intervenir l'anisotropie de retrait en relation (41) avec d_0 et d_f les diamètres avant et après frittage des pastilles et L_0 et L_f leurs longueurs avant et après frittage. Les mesures avant et après frittages effectuées sur les pastilles des différents lots ont montré que l'anisotropie de retrait est de l'ordre de $1,00 \pm 0,01$.

$$D(T) = D_0 \frac{e^{3\alpha(T-T_0)}}{\xi^2 \left[1 + \frac{\Delta L(T)}{L_0} \right]^3} \quad (39)$$

$$D_0 = \frac{\rho_0}{\rho_0^{th}} \quad (40)$$

$$\xi = \frac{d_f}{d_0} \times \frac{L_0}{L_f} \quad (41)$$

3.6.2. Calcul de la masse volumique théorique

La masse volumique théorique (ρ_0^{th}) est donnée par la relation (42), avec a le paramètre de maille (en cm), N_a la constante d'Avogadro et $M(MO_{2\pm x})$ la masse molaire (en g/mol) de $MO_{2\pm x}$ avec $M = U, Pu$ ou $U_{1-y}Pu_y$. La contribution de chaque isotope présent (dont l'américium 241) a été prise en compte pour le calcul de la masse molaire.

$$\rho_0^{th} = \frac{4 \cdot M(MO_{2\pm x})}{N_a \cdot a^3} \quad (42)$$

Le paramètre de maille théorique est calculé à partir de la loi de Philipponneau [DAGP00] (relation (2) présentée en Chapitre 1, Partie 2.1.3) avec le rapport O/M calculé pour chaque lot (Tableau 17). L'américium (^{241}Am estimé à $\text{Am}/(\text{Pu}+\text{Am}) = 1,84 \%$ mol par TIMS) issu de la désintégration β du ^{241}Pu présent dans la poudre brute de PuO_2 est pris en compte dans ce calcul de la masse volumique. Deux masses volumiques ont été calculées pour chaque lot. Une première à température ambiante avant le frittage avec un rapport O/M de 2,00 qui prend en compte la contribution de l' U_3O_8 . Une seconde masse volumique est calculée après frittage.

Elle n'inclut pas d' U_3O_8 et prend en compte le rapport O/M calculé à 1700°C. Un récapitulatif des masses volumiques théoriques utilisées dans la thèse est présenté en Tableau 17.

Ainsi, dans cette étude, deux valeurs de masse volumique théorique sont calculées, celle en crue et celle après frittage. Pour le calcul en cru, l'ensemble des constituants a été pris en compte (à savoir UO_2 , $(Pu,Am)O_2$ et U_3O_8) en passant par une loi des mélanges. Pour le calcul après frittage, la contribution de l' U_3O_8 est supprimée (réduction complète au-delà de 800°C) et le constituant devient unique sous forme d'une solution solide $U_{1-y-\delta}Pu_yAm_\delta O_{2-x}$.

Tableau 17. Paramètres de maille et masses volumiques théoriques calculés pour les compositions étudiées.

Pu/(U+Pu)	ρ_{th} crue (g/cm ³)	O/M à 1700°C	a (Å)	ρ_{th} fritté (g/cm ³)
15 % mol	10,85	1,96	5,472	11,01
26 % mol	10,92	1,92	5,476	11,05
33 % mol	10,96	1,96	5,458	11,08
		1,94	5,465	11,07
		1,91	5,474	11,05

3.6.3. Coefficient de dilatation linéaire (CDTL)

D'un point de vue pratique, la phase de refroidissement des essais de frittage a été exploitée pour remonter à une valeur du coefficient dilatation thermique linéaire (CDTL par la suite). Les courbes expérimentales de dilatation thermique ont été obtenues à partir des refroidissements des cycles réalisés à 2°C/min jusqu'à 1700°C pendant 4 h, avec une vitesse de refroidissement imposée à 6°C/min. Ces dernières ont ensuite été comparées en Figure 44 avec les données de dilatation calculées selon le formalisme de Kato et al. [KISN16] déjà présenté dans le Chapitre 1, Partie 4.4. Pour rappel, dans ce formalisme, les données de dilatation sont décrites en fonction de la température sous la forme de polynômes de degré 3 en relation (43) avec $L(T)$ qui est la longueur de la pastille à une température donnée, L_f la longueur finale (i.e., à température ambiante) de la pastille après frittage, chaque coefficient a_i dépendant de la teneur en plutonium et du rapport O/M.

$$\frac{\Delta L}{L_f} = \frac{L(T) - L_f}{L_f} = a_0 + a_1 \cdot T + a_2 \cdot T^2 + a_3 \cdot T^3 \quad (43)$$

Il est communément admis [BBAR11, BeGu08, LLRN20] que le CDTL est calculé en assimilant les données des dilatations thermiques au refroidissement à des droites dont les

pentés fournissent la valeur du CDTL. Une telle démarche semble effectivement légitime dans le cas de courbes obtenus par le calcul de Kato et al. [KISN16]. Cependant la morphologie de des courbes expérimentales interroge sur la validité de cette approche. En effet, celles-ci présentent une courbure bien plus marquée que celles obtenues par le calcul selon Kato et al. [KISN16].

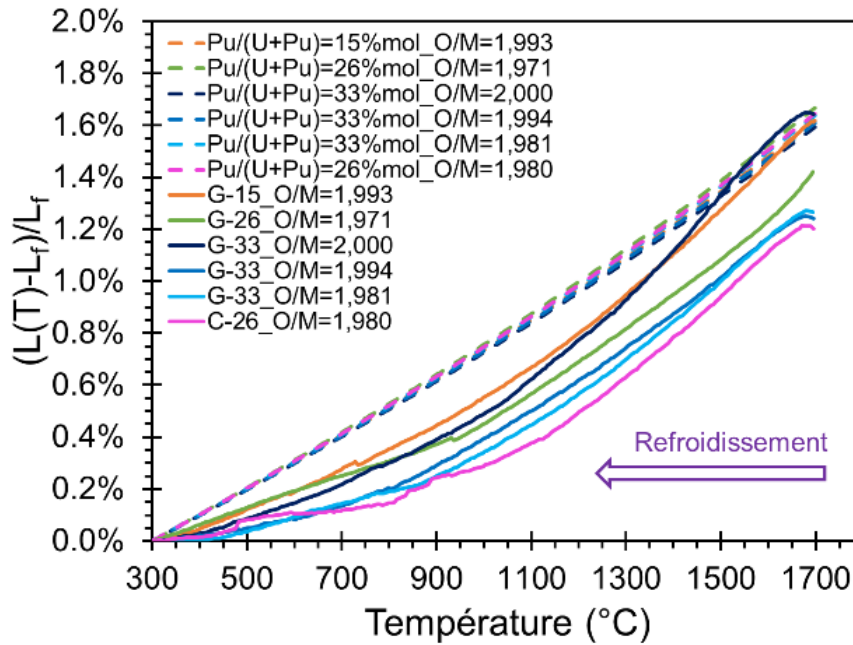


Figure 44. Dilatation thermique linéaire en fonction de la température. Comparaison des données calculées (courbes en pointillés) par l'approche de Kato et al. [KISN16] et expérimentales (courbes pleines) pour chaque lot issu du cycle à 2°C/min jusqu'à 1700°C pendant 4 h avec une décente en température de 6°C/min.

Les données expérimentales étant celles qui ont été acquises au cours de ces expériences de thèse, il a été choisi de faire les calculs en se basant sur celles-ci. Ainsi, le CDTL a été calculé en assimilant les données des dilatations thermiques au refroidissement à des droites. Les valeurs retenues ont été calculées à partir du cycle thermique où la vitesse de chauffe imposée était de 2°C/min. Les résultats de régression linéaire sont disponibles en Tableau 18. Dans l'ensemble, les valeurs expérimentales restent du même ordre de grandeur que celles obtenus par la méthode Kato et al. [KISN16].

Tableau 18. Coefficient de dilatation thermique linéaire calculés selon la littérature et obtenus expérimentalement pour chaque lot.

Lot	Teneur en plutonium Pu/(U+Pu) (% mol)	O/M post-frittage Erreur relative : $\pm 0,002$	CDTL calculés [KISN16]	CDTL expérimentaux
G-15	15	1,993	$11,48.10^{-6}$	$10,6.10^{-6}$
G-26	26	1,971	$11,83.10^{-6}$	$8,9.10^{-6}$
G-33	33	2,000	$11,32.10^{-6}$	$10,1.10^{-6}$
		1,994	$11,42.10^{-6}$	$9,5.10^{-6}$
		1,981	$11,63.10^{-6}$	$9,4.10^{-6}$
C-26	26	1,980	$11,67.10^{-6}$	$7,3.10^{-6}$

3.7. Essais de frittage sans déliantage des échantillons issus de granulation cryogénique

3.7.1. Défauts microstructuraux observés après frittage en atmosphère réductrice sans déliantage préalable des pastilles

Des essais de frittage ont été conduits sur des pastilles issues du lot G-15 en atmosphère faiblement réductrice ($\text{Ar} - 4 \text{ \% vol H}_2 + 1200 \text{ vpm H}_2\text{O}$, potentiel d'oxygène fixé à -386 kJ/mol à 1700°C) par La Lumia [Lalu19]. Les pastilles ainsi fabriquées ne présentaient pas de dédensification lors du frittage et les pastilles étaient sans défaut apparent (pas de fissuration) [LRPC20].

Dans le cadre de cette étude, des pastilles du même lot G-15 ont été frittées avec une atmosphère plus réductrice ($\text{Ar} - 4 \text{ \% vol H}_2 + 100 \text{ vpm H}_2\text{O}$), imposant un potentiel d'oxygène égal à -468 kJ/mol à 1700°C . Suite à ces essais, les pastilles obtenues présentent toutes de larges fissures radiales se propageant sur la hauteur de l'échantillon. Ces défauts macroscopiques sont associés à une différence de microstructure entre le cœur et le bord de la pastille en termes de taille de grains (taille moyenne légèrement plus élevée en périphérie selon la méthode des intercepts) et de porosité (plus poreux au centre). Un exemple de pastille fissurée est montré sur la Figure 45. Il concerne les résultats obtenus pour une pastille du lot G-15 frittée avec un cycle avec une phase de chauffe à 2°C/min suivie d'un palier de 4 h à 1700°C .

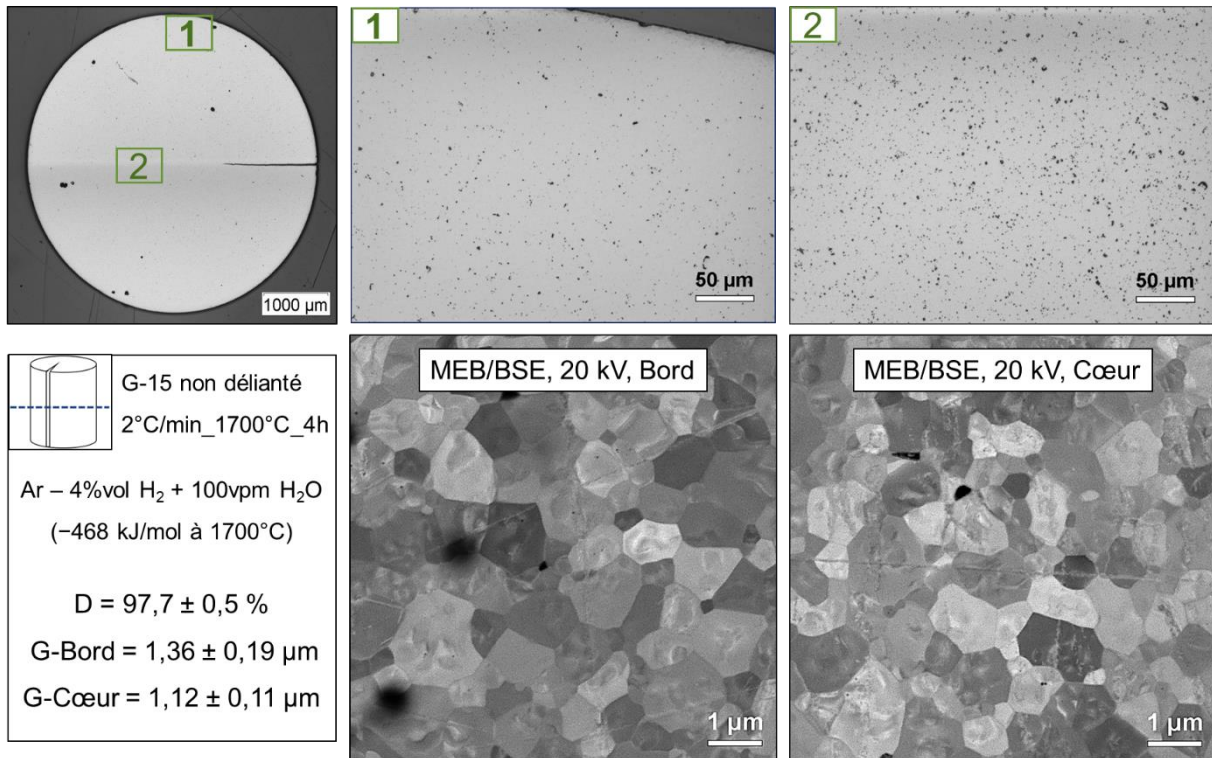


Figure 45. En haut à gauche, macrographies de la pastille frittée à 2°C/min à 1700°C pendant 4 h d'une pastille du lot G-15 sans déliantage en coupe radiale après polissage et enrobage : 1) Micrographie MO d'un bord de la pastille, 2) Micrographie MO du centre de la pastille et micrographie MEB à 20 kV du bord et du centre de la pastille.

Pour rappel, les additifs organiques correspondent à 2 % de la masse totale de poudre (liant (PEG) et dispersant polyméthacrylate d'ammonium ajoutés dans la suspension lors de la fabrication des lots par granulation cryogénique). Les fiches d'hygiène et sécurité (H&S) de ces produits indiquent qu'ils se dégradent respectivement autour de 600°C (PEG) et 100°C (polyméthacrylate d'ammonium) dans une atmosphère oxydante (sous air).

La courbe d'évolution du potentiel d'oxygène en sortie du dilatomètre lors de la montée en température pour l'échantillon fissuré (G-15 sans déliantage) a été recueillie par Jok'air en Figure 46. Sur cette courbe, deux pics sortent à 100°C et à 400°C. Le premier, à 100°C, est attribué au départ de l'eau adsorbée et le second, à 400°C, à la réduction de l'U₃O₈ en UO₂ [Berz13a]. Un troisième pic de relâchement d'oxygène est observé entre 700 et 800°C. Il est attribué au relâchement des gaz de dégradation des additifs organique. La fissuration est donc possiblement due au relâchement brutal de gaz générés lors de la dégradation des organiques. Du fait de l'utilisation d'une atmosphère de frittage comparativement plus réductrice que l'air, la température de relâchement de gaz est légèrement supérieure à ce qui est indiqué sur la fiche H&S. La présence de gaz retenus au cœur de la pastille, à cause des organiques ajoutés, peut

donc expliquer la différence bord/cœur observée dans la microstructure et la fissuration de la pastille.

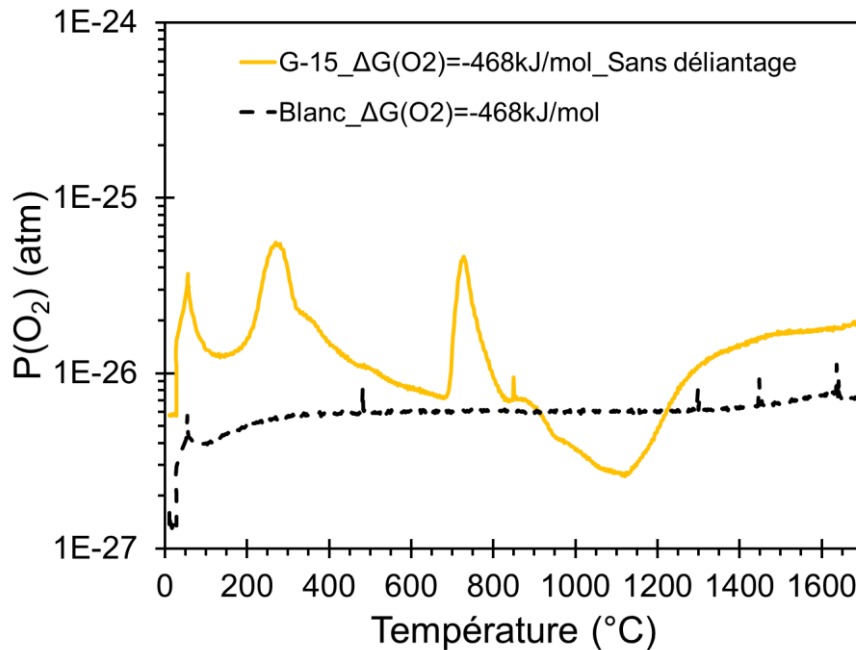


Figure 46. Pression partielle en dioxygène en sortie du dilatomètre recueillie par Jok'air lors de la montée à 2°C/min à 1700°C pour la pastille du lot G-15 sans déliantage et pour un blanc réalisé sous la même atmosphère de consigne imposée au Gen'air.

3.7.2. Effet d'un cycle de déliantage

Pour éviter le phénomène de fissuration, les pastilles crues (pressées) des différents lots de granulation ont toutes subies un cycle de déliantage constitué par une vitesse de chauffe de 2°C/min jusqu'à un palier de 2 h à 600°C. Ce cycle a été réalisé sous une atmosphère moins réductrice que celles utilisées pour le frittage (Ar - 4 % vol H₂ + 1200 vpm H₂O, fixant un potentiel d'oxygène de -450 kJ/mol à 600°C). Les courbes d'évolution du potentiel d'oxygène en sortie du dilatomètre lors de la montée en température (recueillie par Jok'air, Figure 47) ont été recueillies pour un essai de frittage avec et sans déliantage. Comme présentée précédemment, ces courbes font ressortir les deux premiers pics, à 100°C et à 400°C. Le premier, à 100°C, correspond au départ de l'eau adsorbée et le second, à 400°C, à la réduction de l'U₃O₈ en UO₂ [Berz13a]. Il est intéressant de constater que le pic associé à la réduction de l'U₃O₈ est toujours présent même après un cycle de déliantage. Cependant le pic lié au dégazage entre 700 et 800°C est absent. De plus, l'efficacité du déliantage est confirmée par l'absence de fissuration et de macro défaut apparent sur les pastilles frittées après un déliantage.

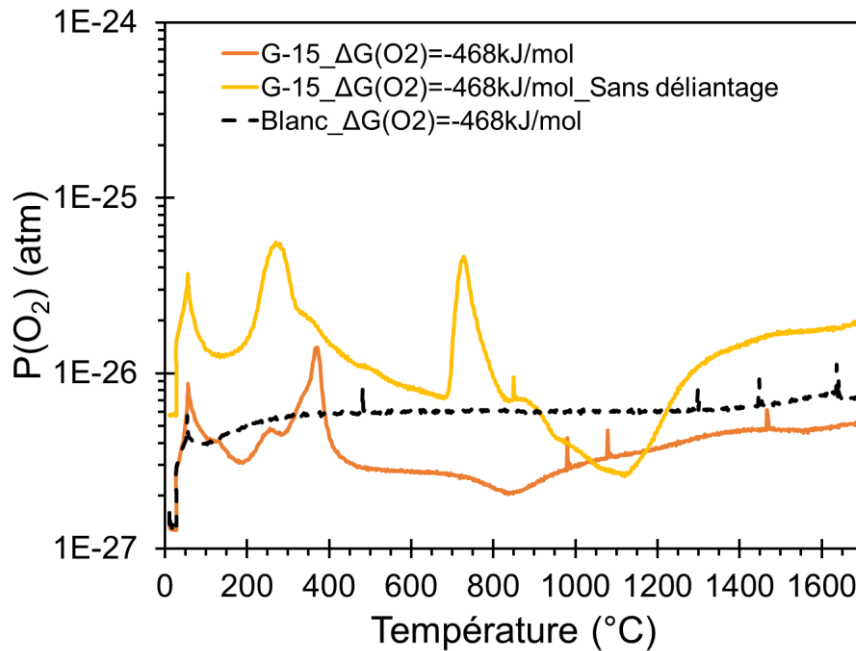


Figure 47. Pression partielle en dioxygène en sortie du dilatomètre recueillie par Jok'air lors de la montée à $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ à 1700°C pour des pastilles du lot G-15 avec et sans déliantage et pour un blanc réalisé sous la même atmosphère de consigne imposée au Gen'air.

4. Caractérisation de la microstructure

4.1. Préparation céramographique

La préparation céramographique a été conduite au sein du L26. Afin d'observer la microstructure au cœur des échantillons, ils sont enrobés dans une résine polyester et découpés longitudinalement. Le tronçonnage des échantillons se fait sous eau. L'une des sections est ensuite polie jusqu'à un état poli miroir. Une photographie du poste de polissage est en Figure 48. La première étape est le prépolissage, elle permet d'avoir un échantillon plan, sans facette ni arrachement. Elle est effectuée avec des disques contenant des grains d'abrasifs en carbure de silicium (ESCIL) avec des granulométries de plus en plus faibles : P800 (grains de $22\ \mu\text{m}$), P1200 (grains de $15\ \mu\text{m}$), P2400 (grains de $10\ \mu\text{m}$), P4000 (grains de $5\ \mu\text{m}$). La deuxième étape est le polissage à proprement dit, c'est l'étape de finition qui permet d'avoir un échantillon dit "poli-miroir". Une suspension diamantée Buehler MetaDi ($1\ \mu\text{m}$) et un drap MD-Chem (Struers) sont utilisés pour cette étape. Une photographie d'un enrobé poli-miroir est disponible en Figure 48.

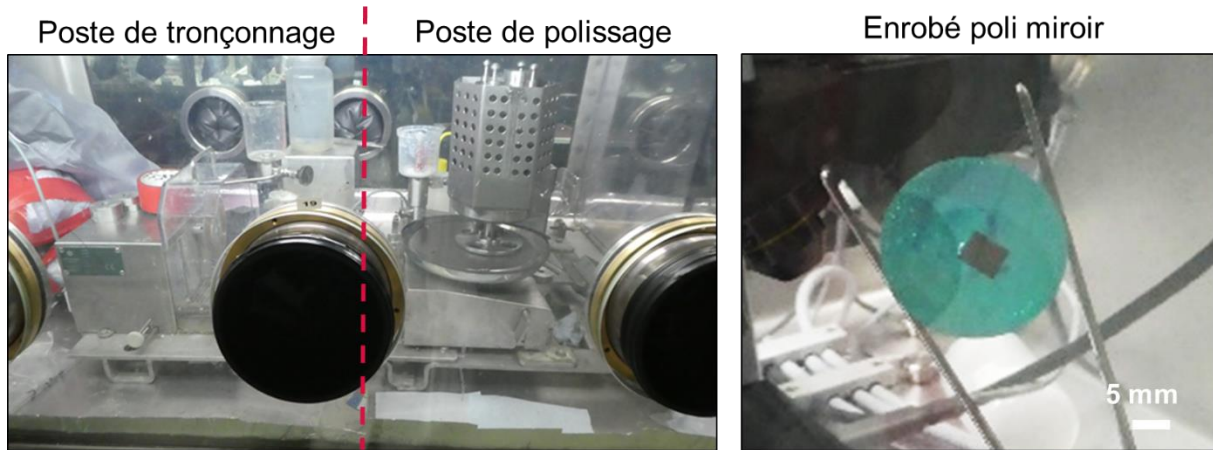


Figure 48. Photographie de la BâG de céramographie au L26 avec le poste de tronçonnage et de polissage de polissage. Photographie d'une pastille du lot G-26 enrobée et polie-miroir au L26.

4.2. Matériel d'observation

4.2.1. Microscope Optique

Le microscope optique (MO), présenté en Figure 49, est un équipement nucléarisé conçu par Optique Peter et dont le système de pilotage (platine de déplacement x, y, z) est déporté hors BâG. La tourelle est équipée d'une caméra Olympus et de cinq objectifs (grossissements x1,25, x10, x20, x50 et x100). Les caractéristiques en termes de résolution des clichés obtenus sont présentées en Tableau 20 du Chapitre 2, Partie 4.3.

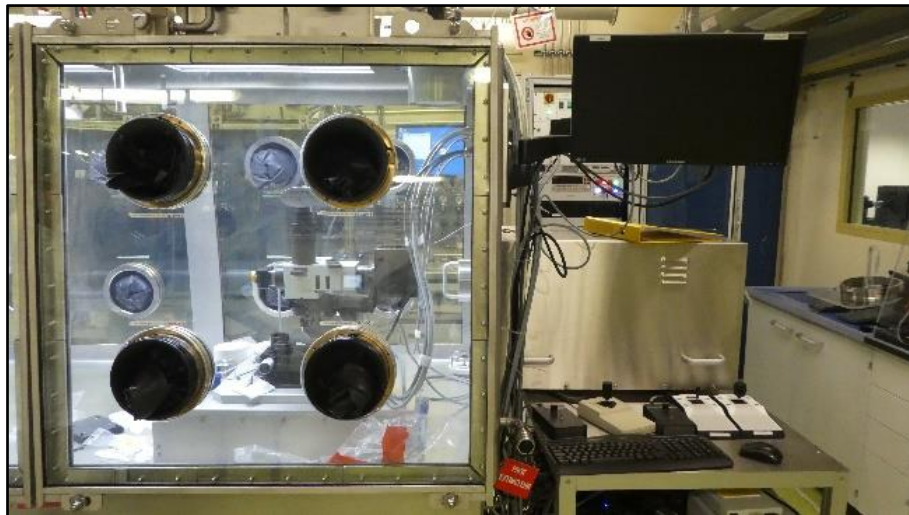


Figure 49. Photographie de la BâG du microscope optique au L26.

4.2.2. Microscopie électronique à balayage

4.2.2.1 Présentation de l'équipement

Le MEB est un MIRA 3, Tescan, équipé d'un détecteur BSE (*Backscatter Electron*, électrons rétrodiffusés) de type YAG (Yttrium Aluminium Garnet) et d'une caméra EBSD (*Electron Backscatter Diffraction*, diffraction des électrons rétrodiffusés) AMETEK DigiView5. Une photographie de l'équipement avec les différents détecteurs est visible en Figure 50. Les résolutions des micrographies en BSE collectés et exploités dans cette étude sont disponibles dans le Tableau 20 en Chapitre 2, Partie 4.3.

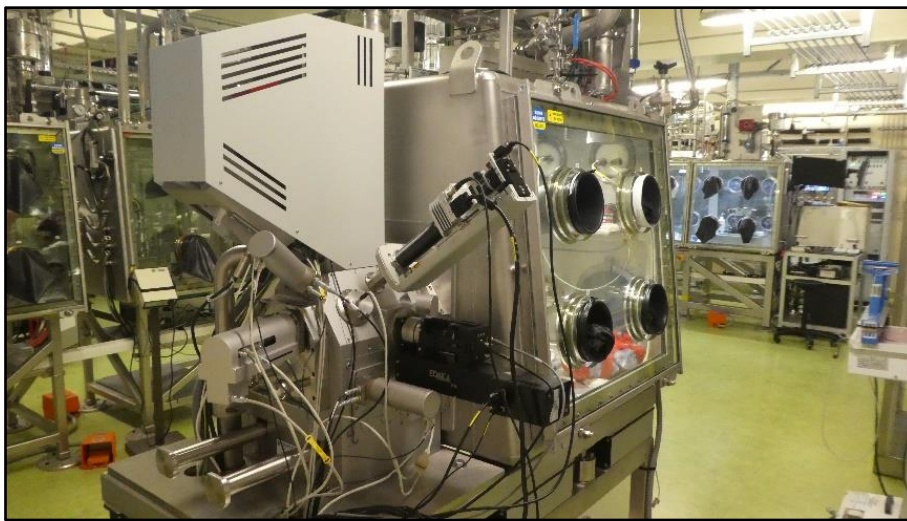


Figure 50. Photographie de la BàG du MEB au L26.

4.2.2.2 Technique EBSD

4.2.2.2.1 Rappels théoriques

La technique de l'EBSD permet de réaliser une mesure locale de l'orientation cristalline sur des matériaux cristallisés. Lors de l'interaction du faisceau d'électrons avec la surface d'un échantillon, des électrons rétrodiffusés diffractent en position de Bragg sous forme de cône de diffraction avec différents angles d'ouverture en fonction de la famille de plan qui diffractent. L'intersection des cônes avec une caméra placée à un angle connu (c'est à dire typiquement un angle de 70° par rapport au faisceau d'électrons incident), face à l'échantillon, forme sur la caméra des lignes correspondant aux plans qui diffractent. Ces lignes de diffractions sont nommées lignes de Kikuchi. Les logiciels de traitement des cartographies permettent de superposer au diagramme expérimental un diagramme de ligne théorique calculé en fonction du paramètre de maille et de la position des atomes au sein de la maille cristalline élémentaire. Le schéma de principe de ce type de montage est présenté en Figure 51.

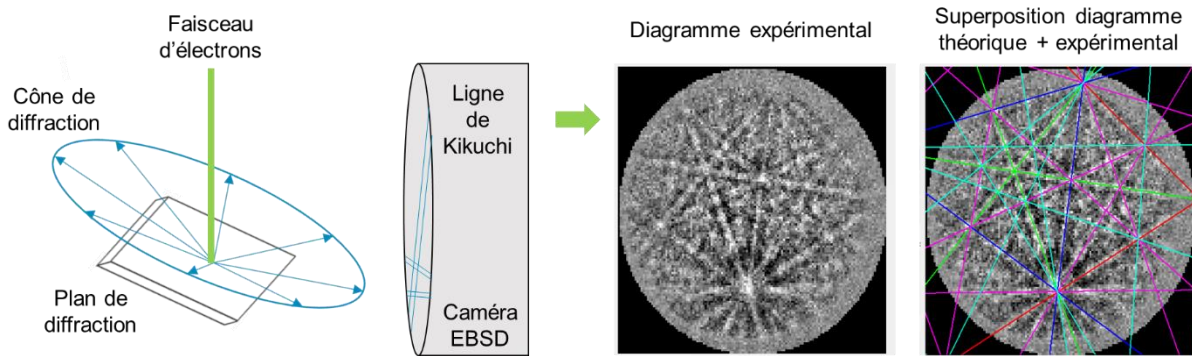


Figure 51. Schéma de principe de fonctionnement d'une acquisition d'un diagramme de diffraction d'électrons rétrodiffusés. Diagramme expérimental acquis un échantillon du lot G-15 fritté à 2°C/min à 1700°C pendant 4h, $O/M=1,997$. Diagramme théorique calculé à partir du logiciel OIM Analysis 8.

D'un point de vue pratique, des cartographies d'orientation des grains sont obtenues en balayant le faisceau d'électrons à la surface de l'échantillon poli-miroir et en acquérant point par point un cliché des lignes de Kikuchi. Le paramètre important qui permet de qualifier une acquisition est le CI (*Confidence Index*, taux de confiance). Ce facteur, compris entre 0 et 1, traduit le taux de confiance associé à la corrélation entre les diagrammes expérimentaux et théoriques. Plus ce paramètre est proche de 1, plus l'indexation des points correspond aux données expérimentales. Chaque point acquit possède donc son propre CI. À noter qu'un point avec un CI non nul est un grain. À l'inverse, un point dont le CI est nul est considéré comme étant un anti-grain. Afin d'augmenter la valeur des CI d'une cartographie il est nécessaire d'effectuer un retraitement. Celui-ci consiste, dans un premier temps, à nettoyer les cartographies. En effet les orientations dans certains clichés sont difficiles à identifier, par exemple aux joints de grains où les lignes de Kikuchi de différentes orientations cristallines sont superposées. Enfin, une étape de réindexation permet de recalculer l'orientation cristalline associé à chaque pixel après le nettoyage des cartographies.

4.2.2.2 Condition d'acquisition des cartographies

Les cartographies de cette étude ont été acquises avec les paramètres présentés ci-après. La tension d'accélération est de 20 kV et l'intensité du faisceau (BI) est de 20 avec un courant de sonde de 9,8 nA. L'angle de tilt est (logiquement) de 70° et la distance de travail (WD) de 15 à 17 mm. La taille de la tâche du faisceau (*Spot Size*) sur l'échantillon est de 240 nm.

Dans cette étude, la compilation et le traitement des cartographies sont effectués sur le logiciel OIM Analysis 8. La génération des lignes théoriques est effectuée sur la base des paramètres disponibles en Tableau 19. Seul l'atome d'uranium dispose d'un degré d'oxydation

car le logiciel OIM Analysis 8 ne dispose pas de ceux de l'oxygène et du plutonium dans sa base de données.

Tableau 19. Paramètres de génération des lignes de Kikuchi dans le logiciel OIM pour des cartographies EBSD à différentes teneurs.

Pu/(U+Pu)	Paramètre de maille (Å)	Atome	Taux atomique	Position		
				x	y	z
15 %mol	5,459	U ⁴⁺	0,85	0,00	0,00	0,00
		Pu	0,15	0,00	0,00	0,00
		O	1,00	0,25	0,25	0,25
26 %mol	5,452	U ⁴⁺	0,74	0,00	0,00	0,00
		Pu	0,26	0,00	0,00	0,00
		O	1,00	0,25	0,25	0,25
33 %mol	5,446	U ⁴⁺	0,67	0,00	0,00	0,00
		Pu	0,33	0,00	0,00	0,00
		O	1,00	0,25	0,25	0,25

Dans le logiciel, les grains sont identifiés comme des amas de points dont le CI est différent de 0 et ayant la même orientation cristalline. Pour toutes les cartographies, un nettoyage est effectué par normalisation des CI. Cela permet d'homogénéiser les valeurs des CI au sein des grains identifiés, sans modifier l'orientation cristalline globale du grain, avec un angle de tolérance de 5° et une taille de minimale de grain/anti-grain de 2 (cette valeur correspond au nombre minimum de points de mesure constitutifs d'un grain/anti-grain). Dans cette thèse le CI global des cartographies après retraitement est compris entre 0,5 et 0,7. Cela fournit des résultats exploitables pour la détermination des distributions des tailles de grain. Les caractéristiques en termes de résolution des cartographies collectées pour chaque lot sont disponibles dans le Tableau 21 du Chapitre 2, Partie 4.4.2. Un exemple de cartographies EBSD obtenue après traitement est disponible en Figure 52. En regardant attentivement la cartographie IPF, des zones constituées, « à priori », d'une multitude de petits grains sont détectées. En réalité se sont des anti-grains représentés sur la cartographie. Ils correspondent à de la porosité, des joints de grains ou d'éventuelles rayures sur la surface d'analyse. Ce type de zone n'est pas prise en compte par le logiciel lors de l'analyse des tailles de grains comme cela est visible sur la cartographie des grains après traitement.

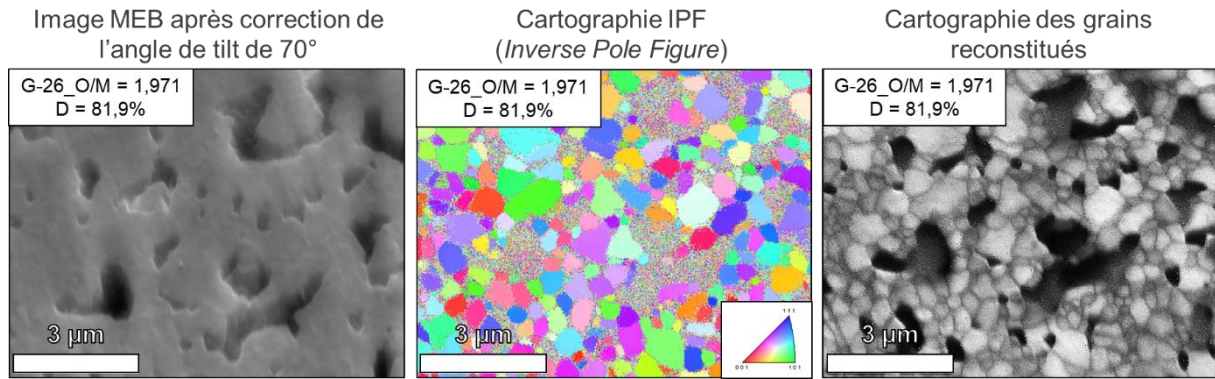


Figure 52. Cartographie EBSD d'un échantillon du lot G-26, $O/M=1,971$. Sur les micrographies sont fournis le lot d'origine de l'échantillon, le O/M et la densité finale.

4.2.2.3 Observation de la surface des grains

Pour l'ensemble des microstructures, observées en MEB-BSE, issues des différents lots (G-15, G-26, G-33 et C-26), l'intérieur de la plupart des grains présente des zones d'un niveau de gris (NG) différent du reste du grain comme cela est visible en Figure 53. Étant donné le type de détecteur utilisé (BSE), il serait logique de penser que ces contrastes de NG peuvent correspondre à un contraste chimique ou de désorientation cristalline. Ainsi, afin de déterminer la nature de ses zones, des images ont été acquises en SE (qui permet d'obtenir un contraste topographique) et en BSE sur la même zone de travail. Les micrographies sont disponibles en Figure 53. Les observations réalisées en électrons secondaires présentent également ces zones observées en électrons rétrodiffusés. Il faut rappeler que la dernière étape du polissage avec la solution Buller n'est pas seulement mécanique mais est en fait un polissage mécano-chimique. À noter également que les cartographies EBSD ne mettent pas en évidence de désorientation au cœur des grains. Par conséquent, ce contraste ne peut être imputé à un polissage préférentiel de certaines orientations mais à un polissage de la surface qui attaque aléatoirement la surface des grains.

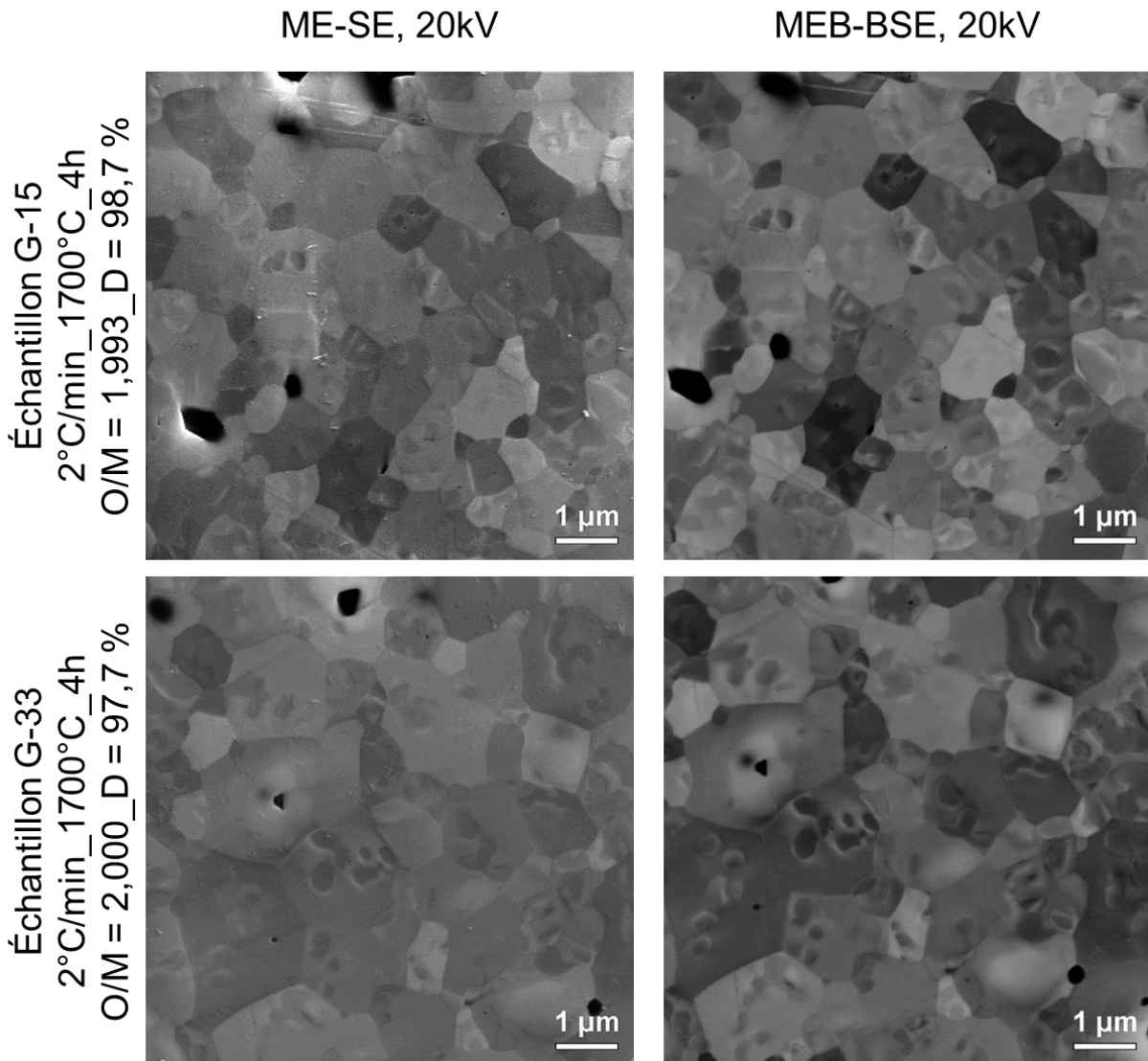


Figure 53. Clichés MEB-BSE d'échantillons polis miroir frittés à 2°C/min jusqu'à 1700°C pendant 4 h issus lots G-15 et G-33. Pour chaque microstructure frittée sont donnés dans l'ordre d'apparition, le lot d'origine, la valeur de la vitesse de montée en température, la température de frittage, le temps passé à la température de frittage, le rapport O/M après frittage et la densité relative D de l'échantillon fritté.

4.3. Méthode de détermination de la distribution en taille de la porosité

Afin de caractériser la distribution en taille et en nombre des pores des échantillons frittés, l'outil informatique a été privilégié. Pour cela, un programme a été développé sur le logiciel libre et gratuit d'analyse d'image ImageJ (Fiji) [SAFK12]. Ce programme fournit une liste contenant la surface de chaque pore, le DCE associé (diamètre de cercle équivalent), ainsi que la surface exploitée de l'image. Ces données collectées à différents grossissements sont ensuite

compilées afin d'extraire la répartition, en fractions surfaciques, des porosités détectées sur des gammes de taille en DCE allant de 0,1 μm à 5 μm .

L'analyse de la porosité est faite au travers d'un ensemble de clichés de microscopie optique (MO) et microscopie électronique à balayage (MEB). Pour ces dernières, la tension d'accélération est réglée à 20 kV, la distance de travail entre 9 et 10 mm et le courant de sonde autour de 2,5 nA. Tous les clichés MEB ont été pris via le détecteur BSE, qui permet d'obtenir un fort contraste des porosités. Plusieurs clichés sont pris à différents grossissements sur les deux équipements, afin d'obtenir un ensemble de clichés représentatif de toutes les tailles de porosités de l'échantillon. Les grossissements et leurs caractéristiques sont présentés en Tableau 20. Les clichés pour un même grossissement sont pris sur différentes zones de l'échantillon, afin d'éviter de recouper les observations sur un même grossissement et ainsi fausser la représentativité. Les gammes de tailles DCE (μm) correspondent aux tailles minimales et maximales des porosités considérées par grossissement.

Tableau 20. Caractéristiques des types d'images utilisés pour l'analyse des porosités.

Mode d'acquisition	Grossissement	Dimensions de l'image		Largeur du pixel (μm)	Gamme de tailles DCE (μm)
		(pixels)	(μm)		
MO	$\times 1,25$	1040 \times 772	5778 \times 4289	5,56	
	$\times 10$	1040 \times 772	717 \times 532	0,69	> 5
	$\times 20$	1040 \times 772	359 \times 266	0,34	2 – 50
	$\times 50$	1040 \times 772	142 \times 106	0,14	1 – 20
	$\times 100$	1040 \times 772	72 \times 54	0,07	0,5 – 10
MEB	$\times 500$	1024 \times 1024	309,0 \times 309,0	0,3018	2 – 40
	$\times 1000$	1024 \times 1024	154,5 \times 154,5	0,1509	1 – 20
	$\times 2500$	1024 \times 1024	61,85 \times 61,85	0,0604	0,4 – 8
	$\times 5000$	1024 \times 1024	30,92 \times 30,92	0,0302	0,2 – 4
	$\times 10000$	1024 \times 1024	15,45 \times 15,45	0,0151	0,1 – 2
	$\times 20000$	1024 \times 1024	7,72 \times 7,72	0,00754	0,05 – 1
	$\times 30000$	1024 \times 1024	5,15 \times 5,15	0,00503	0,03 – 0,7

Les pores sont détectés à partir d'un seuillage en niveau de gris (NG) pour chaque série de clichés à chaque grossissement. Le choix de ce seuil se fait visuellement, afin de recouvrir de manière cohérente les porosités présentes sur l'image. Les pores en contact avec les bords de l'image sont exclus du traitement et la surface qu'ils représentent est soustraite à la surface de l'image considérée comme analysée. Les pores retenus sont répartis en classes selon leur

taille. Le seuil est affiné de manière à ce que les données recueillies pour un même intervalle de gamme de tailles soient cohérentes entre plusieurs grossissements.

Il est à noter que la fraction surfacique totale de porosité obtenue est utilisée pour calculer une densité qui est comparée à celle mesurée par pesée hydrostatique.

La taille moyenne des pores est également calculée à partir des données de l'analyse d'images. Les surfaces de chaque pore, ainsi que la surface d'analyse totale, sont extraites pour chaque image. Ainsi, la taille moyenne des pores est la moyenne des DCE pondérée par la surface des pores et par l'inverse de la surface d'analyse totale des images considérées pour cette gamme de taille. Elle est calculée selon l'équation (44) avec $S_{i,j}$ et $DCE_{i,j}$ la surface et le DCE associés du pore j dans l'image i , et Saf_i la surface d'analyse totale des images i d'un même grandissement. L'ensemble des données relatives aux distributions de tailles de porosités sont répertoriées en Annexe B.

$$M = \frac{\sum_{i=0}^{nb\ images} \sum_{j=0}^{nb\ pores} S_{i,j} \times DCE_{i,j} \times \frac{1}{Saf_i}}{\sum_{i=0}^{nb\ images} \sum_{j=0}^{nb\ pores} S_{i,j} \times \frac{1}{Saf_i}} \quad (44)$$

4.4. Méthode de mesure de la taille de grains

Dans cette thèse, deux méthodes de mesure de la taille de grains ont été utilisées. Une première mesure de la taille de grains a été menée par la méthode des intercepts, puis une détermination des tailles de grains a été menée à partir de la distribution en fractions surfaciques des grains.

4.4.1. Méthode des intercepts

Cette méthode a été appliquée sur plus de 300 grains par échantillon. Pour l'ensemble des tailles moyennes obtenues, un facteur correctif de 1,56 est appliqué [Mend69]. La méthode des intercepts a été appliquée sur deux lots d'échantillons. D'une part sur le lot G-15, à partir de clichés obtenus via le détecteur BSE avec une tension d'accélération réglée à 30 kV (exemples en Figure 54). D'autre part, cette méthode a été appliquée sur le lot G-33 à partir de cartographies EBSD (exemples de cartographies dans le Chapitre 2, Partie 4.2.2.2.2).

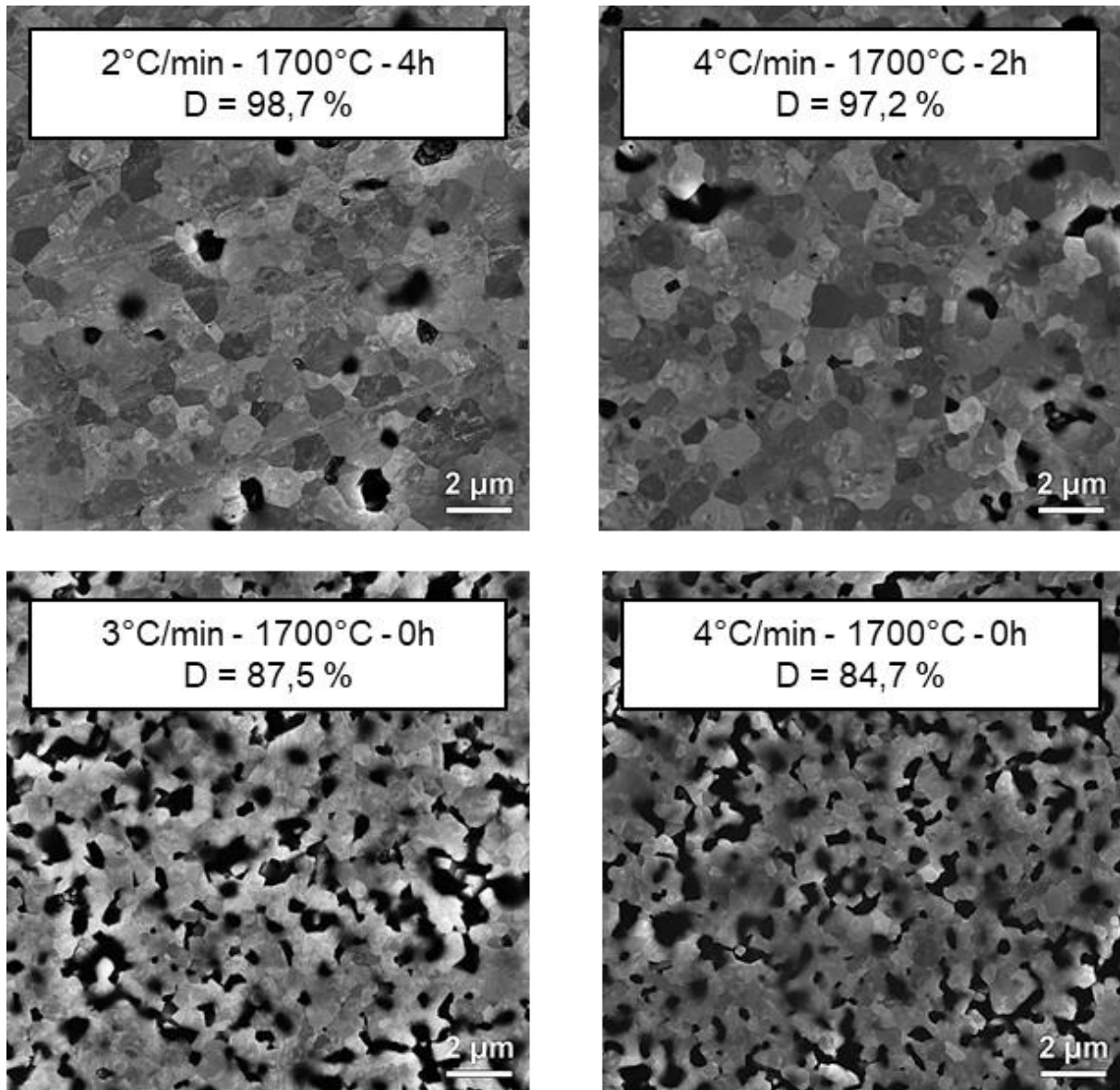


Figure 54. Exemple de micrographies MEB à 30 kV ayant servi à la mesure de taille de grains par la méthode des intercepts pour le lot G-15. Pour chaque microstructure frittée sont données la densité relative D et la taille des grains G de l'échantillon fritté.

4.4.2. Distribution en fraction surfacique des grains

Pour l'ensemble des pastilles sélectionnées, quatre zones ont été cartographiées en EBSD selon les paramètres disponibles en Tableau 21. À partir des cartographies, les aires et les DCE respectifs de chaque grain sont calculés. Les grains sont approximés par des sphères. Ainsi, un facteur correctif tridimensionnel de 1,2 a été appliqué sur l'ensemble des tailles de grains obtenues [ApBr03]. Les données sont compilées afin d'obtenir une distribution en fractions surfaciques des tailles des grains.

Tableau 21. Paramètres d'acquisition des cartographies EBSD pour les différents lots

Lots	Nombre de pastilles	Type	Dimensions de l'image (pixels)	Largeur du pixel (μm)
G-15	5	$\times 10000$	1280×997	0,0152
G-26	1	$\times 10000$	1280×997	0,0152
	2	$\times 20000$	1280×997	0,0076
C-26	1	$\times 10000$	1280×997	0,0152
	1	$\times 15000$	1280×997	0,0102
	1	$\times 18000$	1280×997	0,0098
	1	$\times 20000$	1280×997	0,0076
G-33	2	$\times 5000$	1280×997	0,0304
	1	$\times 10000$	1280×997	0,0152
	2	$\times 15000$	1280×997	0,0102

L'ensemble des distributions est répertorié en Annexe C avec le diamètre médian en fraction surfacique Ds_{50} , la taille en DCE correspondant au mode principal des distributions en fractions surfaciques et la taille moyenne des grains. Cette dernière est calculée selon la relation (45) avec S_i la surface du grain et DCE_i le diamètre du cercle équivalent associé.

$$G = \frac{\sum_{i=0}^{nb \text{ grain}} S_i \times DCE_i}{\sum_{i=0}^{nb \text{ grain}} S_i} \quad (\mu\text{m}) \quad (45)$$

Dans cette étude, la taille de grains correspond à celle mesurée pour le mode principal de la distribution. En effet, cette mesure est moins affectée par les valeurs extrêmes qui sont peu représentatives de la globalité de l'échantillon.

4.5. Tracé des trajectoires de frittage

4.5.1. Méthode de tracé des trajectoires

Les trajectoires de frittage ont été obtenues à partir d'ajustements de premier niveau à l'aide du logiciel LabFitCurve Fitting Software à partir de la relation (46), avec G la taille de grain (μm) et D la densité relative (%) et où A et B sont des constantes.

$$G = \frac{1}{A \times D + B} \quad (46)$$

4.5.2. Comparaison des données par intercepts et distribution surfacique

Les données de trajectoires des lots G-15 et G-33 ont été obtenues par les deux méthodes des mesures : méthode des intercepts et par distribution surfacique (Figure 55). Dans cette partie seule la comparaison entre la trajectoire obtenue par la méthode des intercepts et la fraction surfacique sera effectuée. L'analyse propre aux trajectoires de frittage sera effectuée dans le Chapitre 3, Partie 4.1.

Les deux trajectoires obtenues par les deux méthodes de mesure sont en bon accord notamment pour le lot G-33. Les deux trajectoires ont un bon coefficient de corrélation R^2 même si celui obtenu pour la trajectoire du mode du pic principale est légèrement meilleur. En regardant plus attentivement les données, les valeurs associées au lot G-33 sont très proches selon les deux méthodes. En effet, les écarts-types de mesures ne permettent pas de les distinguer. Ce lot a bénéficié d'une analyse par intercepts et distribution surfacique sur les mêmes supports (cartographies EBSD), ce qui explique le bon accord entre les méthodes de mesure. À l'inverse des disparités sont visibles pour les échantillons de faible densité pour le lot G-15. Ces différences peuvent s'expliquer car les mesures par intercepts et par distribution surfacique n'ont pas été effectuées sur les mêmes supports (micrographie BSE pour le premier et cartographie EBSD pour le deuxième). Cependant les données restent en bon accord et les mesures par intercepts des cristallites seront par la suite intégrées aux trajectoires de frittage obtenues par distribution surfacique.

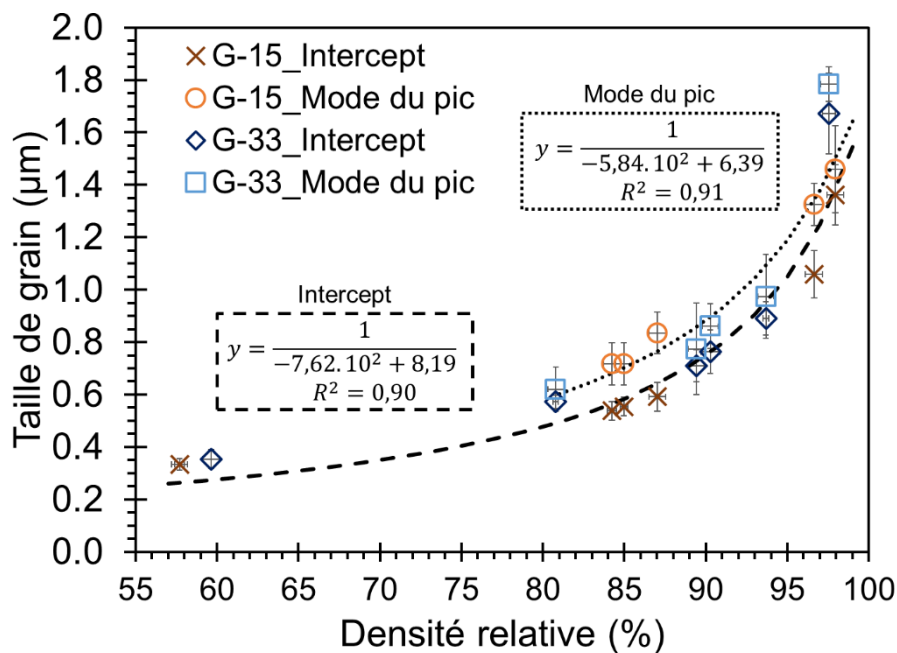


Figure 55. Comparaison des trajectoires de frittage obtenues par méthode des intercepts et par maximum du mode principal de la distribution surfacique des tailles de grains.

4.6. Calcul des coefficients de diffusion

Le coefficient de diffusion suit une loi d'Arrhenius en fonction de la température et peut être exprimé sous la forme de la relation (9), avec le facteur pré-exponentiel D_0 et Q l'énergie d'activation associée au mécanisme de diffusion.

$$D_{diffusion} = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (47)$$

Le coefficient de diffusion aux joints de grains D_{JdG} est calculé selon la relation (48). La taille de grain G est obtenue à partir de la trajectoire de frittage ($G = f(D)$). L'épaisseur du joint de grain noté δ_{JdG} est fixée à 1 nm et la tension surfacique solide/vapeur γ_{sv} à 1 J/m². Le volume molaire V_m est calculé pour chaque teneur (soit $2,45 \cdot 10^{-5}$ m³/mol pour Pu/(U+Pu) = 15 % mol et $2,44 \cdot 10^{-5}$ m³/mol pour Pu/(U+Pu) = 26 et 33 % mol). La vitesse de densification $\frac{d(D)}{dt}$, avec D la densité relative en fonction de la température, a été obtenue partir les données de retrait in-situ lors des essais de frittage en dilatomètre. Pour l'ensemble des lots (G-15, G-26, G-33 et C-26), le cycle sélectionné pour le calcul du coefficient de diffusion aux JdG est celui avec une vitesse de montée en température fixée à 2°C/min et allant jusqu'à 1700°C.

$$D_{JdG} = \frac{RT G^4}{400 V_m \gamma_{sv} \delta_{JdG}} \frac{d(D)}{dt} \quad (48)$$

5. Évaluation de l'homogénéité U/Pu

5.1. Microsonde

L'homogénéité des échantillons a été évaluée par microsonde électronique, à l'aide d'une CAMECA SX100 installée au laboratoire L26 (Figure 56). L'instrument étant hors boîte à gant, les échantillons sont décontaminés afin d'éviter la dissémination d'éléments radioactifs. Ils sont métallisés au carbone dans une BâG propre avant d'être introduits dans la chambre d'analyse de la microsonde. Toutes les mesures ont été réalisées avec un filament tungstène, une tension d'accélération de 20 kV et un courant de sonde de 50 nA. Les acquisitions ont été réalisées par WDS (*Wavelength Dispersive Spectroscopy*, analyse dispersive en longueur d'onde) à l'aide de cristaux analyseurs de type PET ou L-PET ($C_5H_{12}O_4$, $2d = 0,874$ nm) pour les raies

U-M α , Pu-M β et Am-M α et à l'aide d'un analyseur multicouche de type L-PC1 (W-Si, 2d = 6,1 nm) pour la raie O-K α .

La zone sondée dans ces conditions pour U-M α et Pu-M β dans (U,Pu)O₂ a un diamètre et une profondeur d'environ 0,8 μ m et 0,5 μ m, respectivement. Les mesures ont été réalisées sous la forme de cartographies de l'intensité des raies dans des champs carrés de 1024 μ m de côté, avec des pas horizontaux et verticaux de 1 μ m, obtenus par déplacement du porte-échantillon. Des cartographies dites de détails ont également été collectées sur des champs carrés de 128 μ m de côté, avec un pas de 0,5 μ m obtenu par déplacement du faisceau. Des mesures quantitatives par méthode ZAF ont également été réalisées le long de profils de quelques centaines de micromètres, avec un pas de 1 μ m par déplacement du porte-échantillon. Les étalons utilisés sont un UO₂ pour l'uranium et l'oxygène, un PuO₂ pour le plutonium et des amas (Pu,Am)O₂ d'un échantillon (U,Pu)O₂ fortement américié pour l'américium.

Les cartographies en plutonium ont été pseudo-quantifiées par comparaison des distributions des teneurs en plutonium mesurées le long des profils à celle des nombres de coups dans les cartographies. Cela permet de calculer une fonction affine, en relation (49), entre le nombre de coups et la teneur en plutonium associée à chaque pixel, avec [NG] le niveau de gris et [%Pu] la fraction massique de plutonium (dans l'oxyde) et où A et B sont des constantes.

$$[NG] = A. [\%Pu] + B \quad (49)$$

La teneur massique moyenne en plutonium sur une cartographie peut alors être obtenue, ainsi que la répartition surfacique par classes des teneurs en plutonium, pour lesquelles l'incertitude élevée de chaque pixel est compensée par le nombre important de points (typiquement 1024 \times 1024). Cette pseudo-quantification permet également de réaliser des cartographies des teneurs en plutonium (représentées en fausses couleurs).



Figure 56. Photo de la microsonde du L26.

5.2. Microscopie Raman

Le laboratoire L26 est équipé d'un microscope optique confocal installé dans une BâG et couplé par fibres optiques à un spectromètre Raman iHR-320 (HORIBA), déporté dans une baie électronique, à droite de la photo en Figure 57. La tourelle du microscope est équipée de quatre objectifs de grossissements x5, x20, x50 et x100. La calibration du spectromètre est réalisée au moyen d'un échantillon de silicium (Si) monocristallin. Toutes les mesures ont été réalisées avec un laser vert (532 nm, 11 mW) doté un filtre de puissance de 10 % en utilisant un réseau de 1200 t/mm (trait par millimètre). Le réseau d'un spectromètre disperse le signal sur le détecteur CCD en déviant chaque longueur d'onde à un angle différent. Le nombre de trait par millimètre détermine les caractéristiques de dispersion.

Les cartographies ont été réalisées avec le grossissement x100 avec une taille de spot de $0,8 \times 0,8 \mu\text{m}^2$. L'incertitude instrumentale est estimée à $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$. Dans le cas des oxydes mixtes (U,Pu)O₂, la profondeur sondée est comprise entre 1 et 2 μm . Les acquisitions ont été réalisées en utilisant le logiciel d'acquisition Labspec 6.2 d'HORIBA. Les spectres ont été traités avec une fonction « baseline » pour ajuster les modes actifs.



Figure 57. Photo de la BàG Raman (à gauche) et de sa baie de contrôle (à droite) au L26.

Les oxydes UO_2 , PuO_2 et $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ cristallisent dans le même groupe d'espace $Fm-3m$ (spectre Raman de UO_2 et PuO_2 en Figure 58). Cela implique que pour ces matériaux, les modes actifs en Raman seront les mêmes : le mode T_{2g} (de premier ordre) qui correspond aux élongations des liaisons O-O et le mode $2T_{1u}(\text{LO})$ qui est un harmonique de second ordre du mode infra-rouge $T_{1u}(\text{LO})$ correspondant aux élongations asymétriques des liaisons O-M. Ce dernier mode est principalement utilisé pour mettre en évidence la présence d' UO_2 dans la microstructure du matériau [LiSt06, MNCB20]. En effet, l' UO_2 rentre en résonance avec le laser vert de l'équipement en BàG.

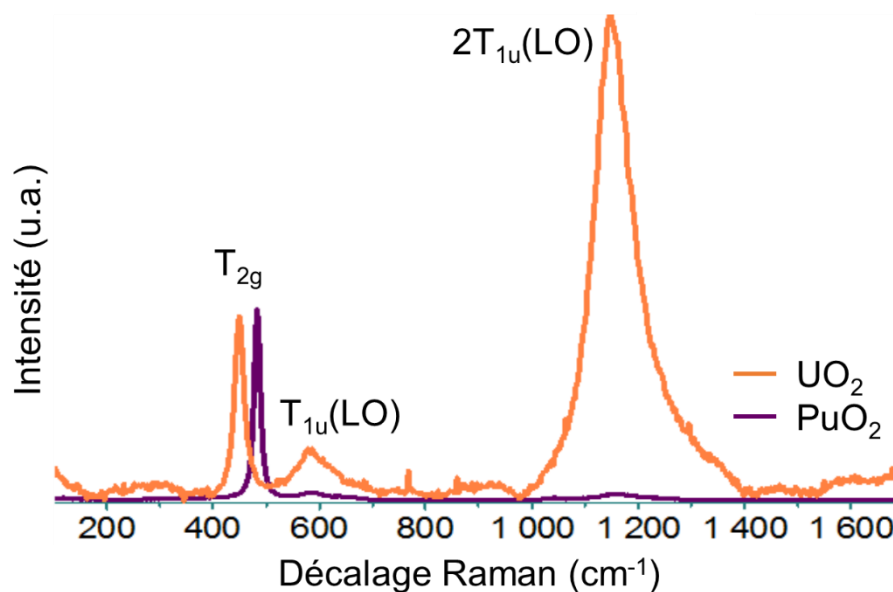


Figure 58. Spectres Raman de l' UO_2 (orange) et du PuO_2 (violet) acquis avec une longueur d'onde de 532 nm et un réseau de 1200 t/mm [MNCB20].

Medyk [MMCB20] a montré que pour des échantillons (U,Pu)O₂ stœchiométriques en oxygène, il est possible de déterminer la teneur en plutonium Pu/(U+Pu) par rapport à la position de la bande T_{2g} [BWPC14, EMBV17, MMCB20] selon la relation (50), avec ω la position de la T_{2g} en cm⁻¹ et y la teneur molaire en plutonium. La précision de la mesure de ω est de ± 1 cm⁻¹, ce qui implique une erreur relative de ± 3 % sur la valeur de la teneur en plutonium.

$$y = \frac{0,1131 - 0,0186\sqrt{482 - \omega}}{0,074} \quad (50)$$

Les données ont été notamment collectées sous la forme de cartographies obtenues par déplacement de l'échantillon. En chaque point, un spectre Raman complet est collecté. Il est ensuite possible de représenter les résultats sous la forme de cartographies de certaines caractéristiques issues du spectre Raman (intensité ou position d'une raie donnée par exemple).

5.3. Microscopie électronique en transmission (MET)

Les observations en MET ont été réalisées dans l'INB-55 (Installation Nucléaire de Base) du LECA-STAR à Cadarache. Le microscope électronique en transmission (MET) permet via un faisceau d'électrons transmis au travers d'une lame mince de quelques centaines de nanomètres d'imager la microstructure du matériau, la structure des phases étudiées et la composition chimique lorsqu'il est couplé à un système d'analyse élémentaire. Il faut souligner ici, que pour des combustibles nucléaires, l'épaisseur optimale d'observation des lames minces se situe entre 20 à 100 nm maximum. De plus, la structure cristalline des composés peut être identifiée au moyen des propriétés de diffraction des électrons. La résolution du MET (ici 0,25 nm) est supérieure à celle d'un microscope électronique à balayage (de l'ordre de la dizaine de nanomètres).

5.3.1. Préparation de la lame mince

Une pastille frittée du lot G-15 a été préparée pour l'observation au MET, afin de caractériser le plus finement possible la microstructure des échantillons issus de la granulation cryogénique. La pastille enrobée et polie pour l'observation de la microstructure a été découpée par scie à fil (Figure 59.a) au laboratoire L26 d'ATALANTE. Dans un premier temps une tranche de 1 mm d'épaisseur de l'échantillon a été réalisée (Figure 59.b). Puis des cubes de

1 mm de côté ont été découpés dans la tranche (dont l'une des faces est polie miroir). Un cube, comme celui visible en Figure 59.c), a été transféré au LECA-STAR.

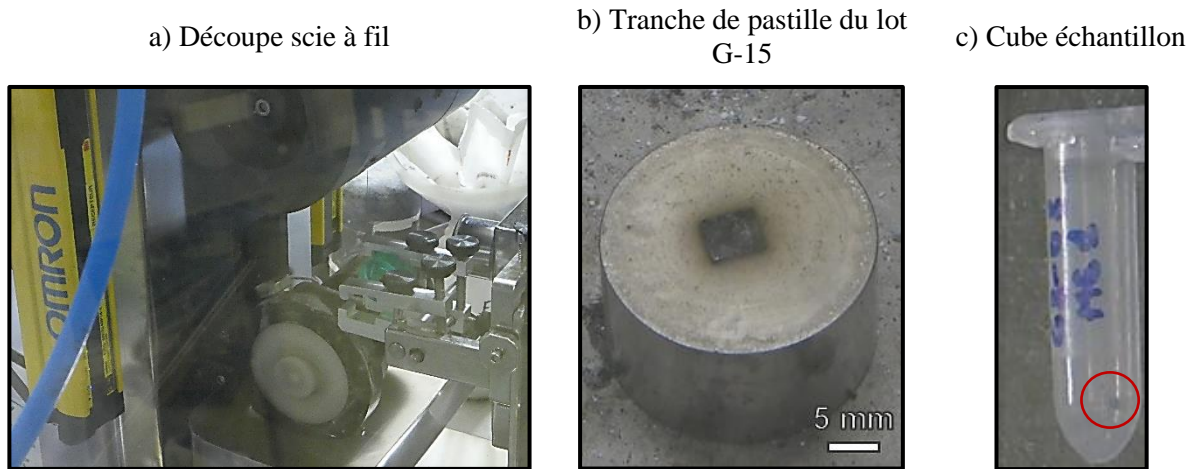


Figure 59. a) Découpe d'une tranche par scie à fil de l'enrobé à ATALANTE. b) Photographie de la tranche obtenue pour l'échantillon collé sur un support de découpe par scie à fil. c) Échantillon dans son pilulier, le cube de 1 mm de côté est dans le cercle rouge.

La face polie de l'échantillon a été repérée et la face opposée collée à la laque d'argent sur un porte-échantillon. La laque d'argent a été choisie pour faciliter l'évacuation des charges du faisceau d'électrons du MEB. Deux lames ont été découpées (dont une de secours) au MEB-FIB (*Focused Ion Beam*, faisceau d'ions focalisé) localisé au laboratoire DEC/SA3E/LCPC du LECA-STAR au CEA Cadarache, comme visible en Figure 60.

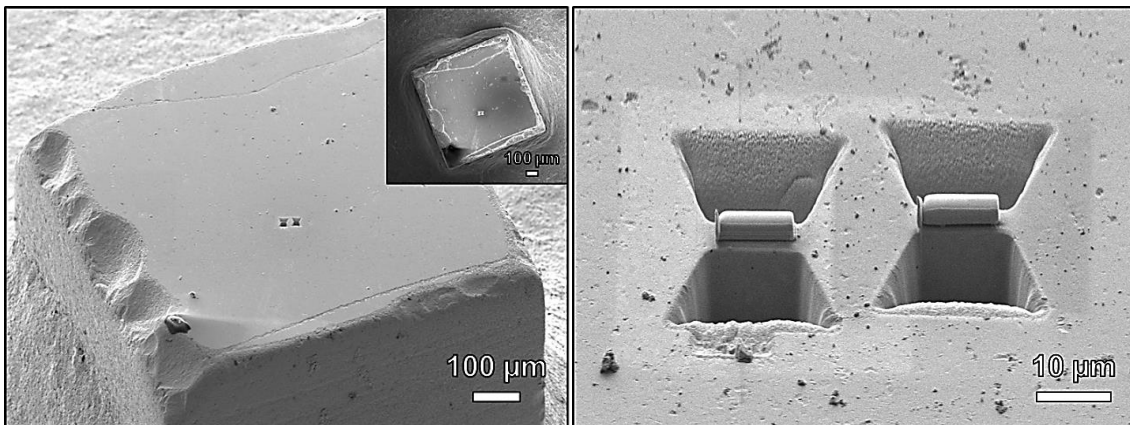


Figure 60. Échantillon collé à la laque d'argent et décaissement de deux lames FIB (dont une de secours).

La lame sur laquelle ont été conduites les observations MET est collée au platine sur une grille en molybdène (Figure 61). Un grand nombre de grains y sont visibles ainsi que quatre porosités.

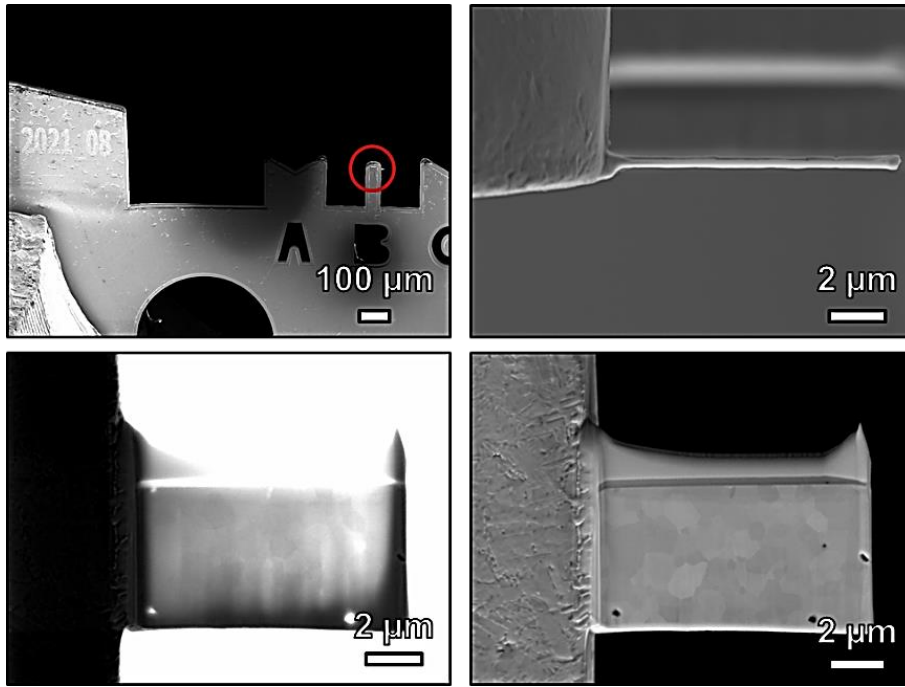


Figure 61. Lamme MET en sortie de FIB collée au platine sur une grille en molybdène.

Le MET est équipé d'un système de filtre en énergie de marque GATAN, le modèle est le GIF continuum system. Grâce à ce système, il a été possible de réaliser des cartographies d'épaisseurs par EELS (*Electron Energy Loss Spectroscopy*, spectroscopie de perte d'énergie des électrons) pour caractériser l'épaisseur de la lame. Les spectres et cartographies EELS ont été traités sur Digital Micrograph.

La cartographie d'épaisseur, avec le profil associé obtenue par EELS directement après préparation au MEB-FIB, est disponible en Figure 62. À la sortie de la découpe FIB la lame fait entre 150 et 425 nm ce qui est très épais pour conduire des observations.

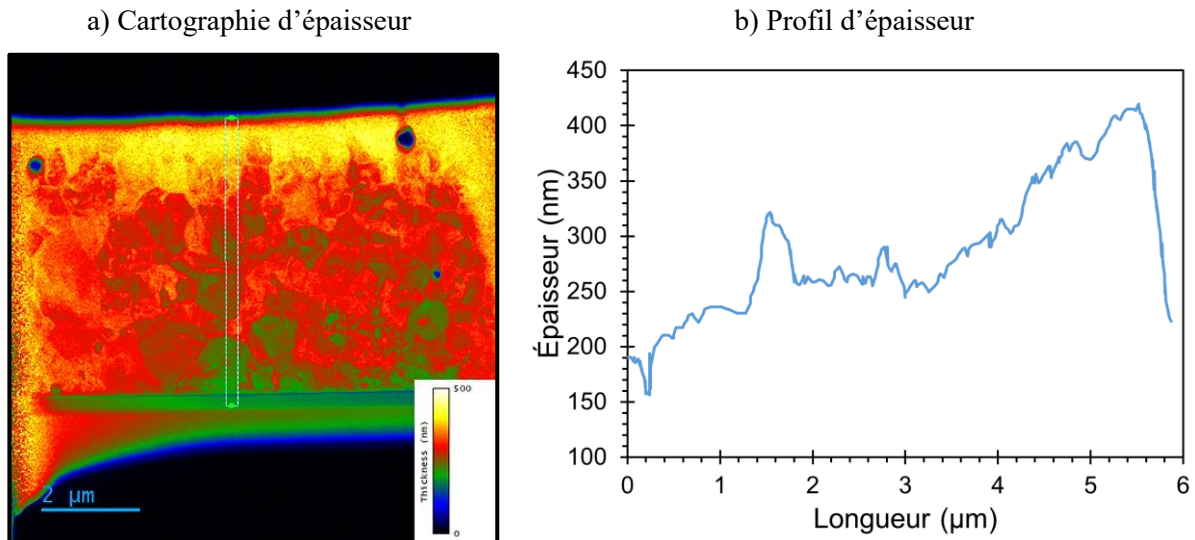


Figure 62. a) Cartographie d'épaisseur obtenue par EELS après préparation au MEB-FIB sans diaphragme objectif, b) Profil d'épaisseur de la lame, il part de la couche de protection en platine (Pt) vers le pied de la lame (ici en couleur orangée).

5.3.2. Affinement de la lame

Compte tenu de l'épaisseur de la lame, celle-ci a subi deux affinements au PIPS-GATAN (*Precision Ion Polishing System*, amincissement par bombardement ionique réalisé à l'aide d'un faisceau d'ions d'argon). Chacun est entrecoupé d'une observation afin de caractériser la lame nouvellement affinée. Les amincissements de la lame ont été réalisés à des tensions d'accélération successives de 2, 1, 0,5 et 0,3 keV avec des temps variant entre 2 et 10 min par énergies. La cartographie et le profil EELS obtenu après le dernier passage au PIPS sont disponibles en Figure 63. La lame bien que plus mince (entre 70 et 325 nm) reste encore épaisse par endroit. Cependant cela n'a pas empêché les observations et l'acquisition de donnée en se focalisant sur les zones fines.

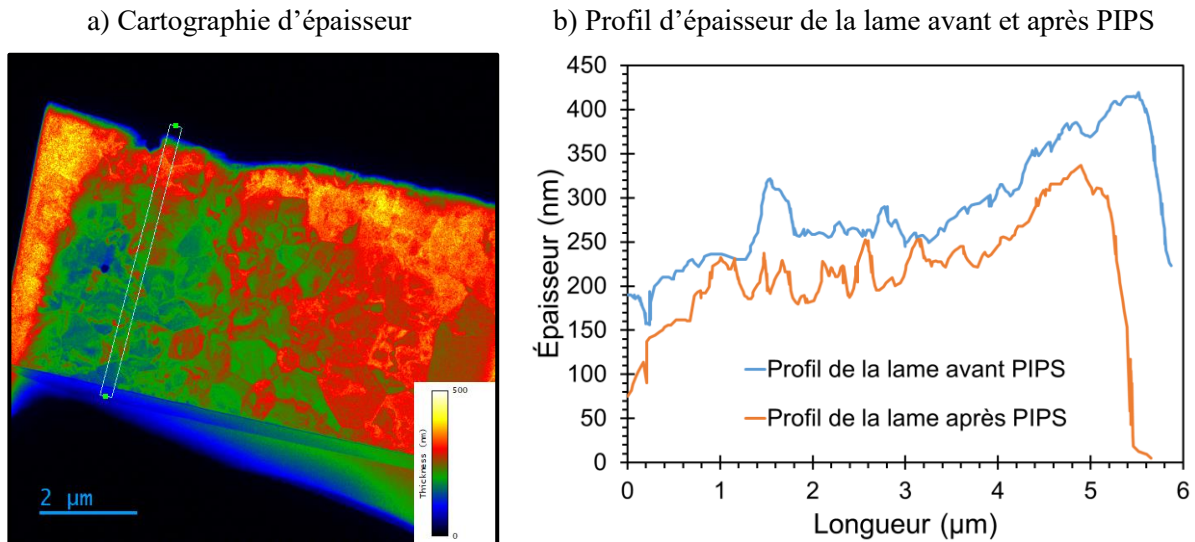


Figure 63. a) Cartographie d'épaisseur obtenue par EELS après le dernier passage au PIPS, b) Profil d'épaisseur réalisé depuis la couche de protection en platine vers le pied de la lame. Comparaison avec le profil avant PIPS. Les zones en bleue sur la cartographie correspondent à des épaisseurs de 145 nm, et en vert de 200 nm d'épaisseur.

5.3.3. Observations au MET

Le MET du LECA est de marque FEI / Thermofischer avec comme modèle un TALOS F 200X, c'est-à-dire avec un canon FEG (*Field Emission Gun*, de type Schottky) et travaillant avec une tension accélératrice des électrons standard de 200 kV. Il dispose de 4 détecteurs SDD (*Silicon Drift Detectors*) avec un angle solide de 0,9 str. Ainsi, plusieurs types d'observations sont possibles selon si le faisceau est transmis (modes TEM et STEM en champs clairs), diffracté (modes TEM et STEM en champs sombres, diffraction électronique) ou diffusé à grands angles (mode HAADF). Le mode STEM (*Scanning Transmission Electron Microscopy*, microscopie électronique à balayage en transmission) permet de réaliser de l'imagerie en champ clair en balayant la surface avec un faisceau d'électrons convergent. Le mode HAADF (*High Angle Annular Dark Field*, champ sombre annulaire à grand angle) permet d'avoir une image dite en contraste de Z ou de numéro atomique (les éléments les plus légers ressortent sombre et les plus lourds apparaissant en blanc).

Des analyses chimiques ont également été réalisées par EDX (*Energy Dispersive X-ray Spectrometry*, spectroscopie de rayons X à dispersion en énergie). L'acquisition et le traitement des cartographies EDX ont été réalisés sur le logiciel VELOX avec un modèle de section efficace d'ionisation de type Brown-Powell. Le Tableau 22 regroupe les raies principales qui ont permis la quantification par EDX. La raie $L\alpha_1$ de l'américium, de l'uranium et du plutonium ont été utilisées. Ce sont les seules raies qui se discriminent les unes des autres. Ainsi les

quantifications de ces éléments (U, Pu, Am) sont réalisées par rapport à ces raies. In-fine, des cartographies EDX en pourcentage atomique (%at) ont ainsi été générées pour les éléments chimiques d'intérêt.

Tableau 22. Raies $L\alpha 1$ des atomes U, Pu et Am prises en compte dans Velox.

Élément	Nom de la raie	Énergie (keV)	Intensité normalisée (%)
Am	$L\alpha 1$	14,614	100
Pu	$L\alpha 1$	14,275	100
U	$L\alpha 1$	13,615	100

La quantification de l'oxygène en EDX est difficile et peu efficace, c'est pourquoi des spectres et une cartographie EELS ont été réalisés. Les quantifications ont été faites au seuil O de l'U (96 eV) et au seuil K de l'O (532 eV). La section efficace n'étant pas connue pour le plutonium, il n'est pas possible de faire une quantification EELS de cet élément.

Chapitre 3 : Étude du frittage

1. Introduction

Ce chapitre concerne l'étude du frittage et du développement de la microstructure de pastilles $(U,Pu)O_2$ en atmosphère réductrice. Il est découpé en trois parties. La première est consacrée à l'étude de la densification en fonction de la température. La seconde partie est relative à la caractérisation microstructurale des frittés, en particulier au niveau de la porosité résiduelle et de la taille de grains. Enfin la troisième partie concerne l'identification des mécanismes de densification et de croissance granulaire contrôlant le frittage des différents échantillons d'intérêt (G-15, G-26, G-33 et C-26).

2. Étude de la densification

L'aptitude au frittage de l'ensemble des échantillons obtenus, par granulation cryogénique et par cobroyage, a été étudiée in-situ pour différentes valeurs de potentiel d'oxygène (-468 kJ/mol à 1700°C pour les échantillons des lots G-15, G-26 et C-26 et -415, -430 et -455 kJ/mol à 1700°C pour les échantillons du lot G-33). Les vitesses de montée en température sont fixées à 2, 3 ou 4°C/min. Le temps de palier est compris entre 0 et 4 h et les températures maximales de frittage sont comprises entre 1450 et 1700°C. Pour l'ensemble des cycles, la descente en température est effectuée sous une vitesse de 6°C/min.

2.1. Études des échantillons issus de la granulation cryogénique

2.1.1. Présentation des résultats de densification in-situ

La Figure 64 présente l'évolution de la densité relative en fonction de la température pour différentes vitesses de chauffe, pour les trois types d'échantillons considérés (G-15, G-26 et G-33), pendant la phase anisotherme du frittage. Plus la vitesse de densification est élevée, plus la densité relative est faible à une température donnée, comme cela a déjà été observé dans d'autres études sur matériaux céramiques de type oxydes inactifs [BBAR11, BeGu07, LLRN20, SaCa96, WaRa90]. À première vue, il ne semble pas y avoir de tendance claire entre la teneur en Pu/(U+Pu) et l'aptitude à la densification anisotherme. En comparant les résultats inhérents aux échantillons G-15 et G-33 il semblerait qu'une augmentation de la teneur Pu/(U+Pu) soit favorable à la densification. Cependant, cette tendance semble être remise en question au regard des résultats obtenus sur les échantillons G-26. Pour rappel la fabrication de

la poudre G-26 a été réalisée dans des conditions dégradées de granulation cryogénique, ce qui a eu un impact non négligeable sur certaines propriétés élémentaires des granules obtenus (morphologie globale et taille, par exemple, voir en Chapitre 2, Partie 2.4). De même, les potentiels d'oxygène à 1700°C appliqués pour les échantillons G-15 et G-33 amènent à un rapport O/M de l'ordre de 2 contre environ 1,97 pour les échantillons G-26.

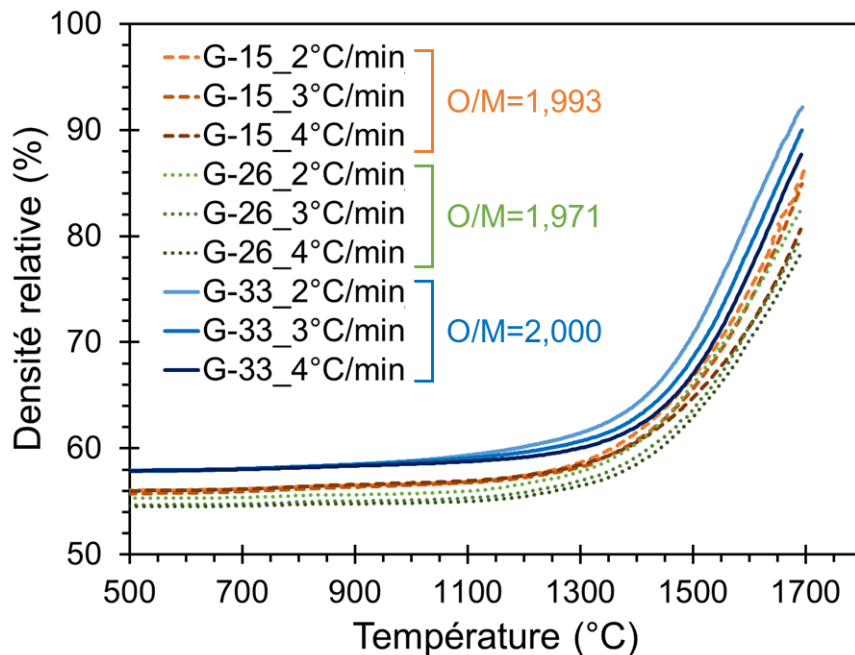


Figure 64. Densité relative en fonction de la température pour les échantillons G-15, G-26 et G-33 et pour trois vitesses de montée en température (2, 3 et 4°C/min). Phase anisotherme du frittage. Potentiel d'oxygène de -468 kJ/mol à 1700°C pour les échantillons des lots G-15 (O/M=1,993) et G-26 (O/M=1,971) et de -415 kJ/mol à 1700°C pour les échantillons du lot G-33 (O/M=2,000).

Les courbes de retrait longitudinal in-situ des pastilles issues d'un cycle de frittage réalisé avec une vitesse de chauffe de 2°C/min, un palier isotherme de 4 h à 1700°C et une vitesse de refroidissement fixée à 6°C/min sont présentées en Figure 65. Il est intéressant d'observer ici l'étape de refroidissement qui commence autour de 18 h de cycle. En effet, aucune dédensification n'est visible lors de cette étape pour les pastilles issues des échantillons G-15 et G-33. La pastille du lot G-26 présente un petit plateau au milieu du refroidissement, entre 20 h et 21 h, attribué à un artéfact de mesure.

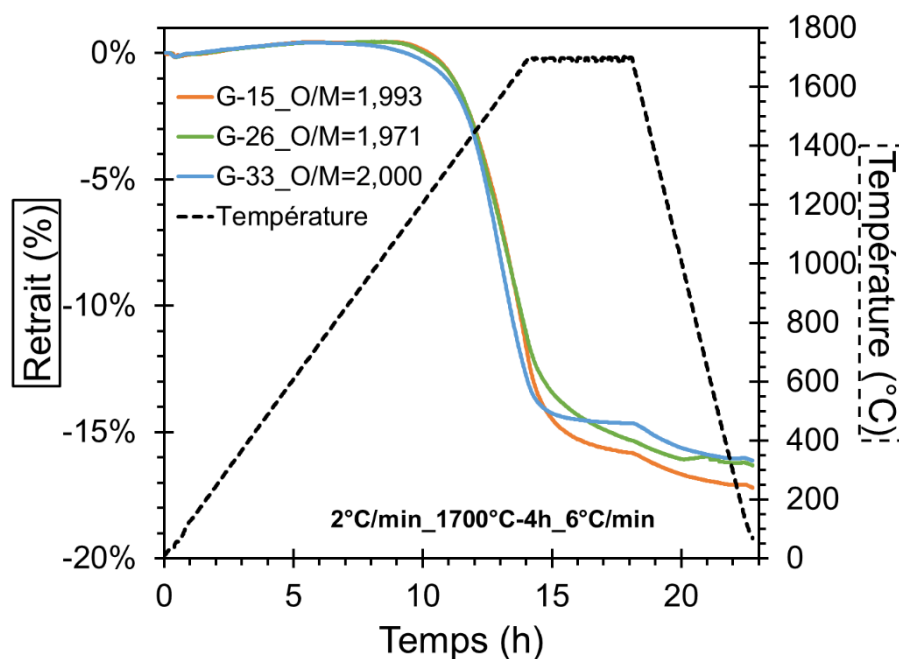


Figure 65. Retrait relatif longitudinal en fonction du temps issu pour un cycle de frittage où la vitesse de montée à température est fixée à 2°C/min, un palier de 4 h à 1700 °C et une vitesse de refroidissement de 6°C/min pour chaque les échantillons G-15, G-26, G-33. Potentiel d'oxygène de -468 kJ/mol à 1700°C pour l'échantillon des lots G-15 (O/M=1,993) et G-26 (O/M=1,971) et de -415 kJ/mol à 1700°C pour l'échantillon du lot G-33 (O/M=2,000).

L'évolution de la vitesse de densification instantanée en fonction de la température est présentée en Figure 66, pour les différents échantillons d'intérêt. Un seul phénomène de frittage est visible sur cette figure et ce pour l'ensemble des échantillons présentés (quels que soient la vitesse de chauffe ou le lot d'origine). Les trois types d'échantillons commencent à densifier autour de 600°C pour l'ensemble des vitesses de montée en température. En regardant l'évolution de la vitesse pour l'échantillon G-33, le maximum de la vitesse de densification est mesuré à 1550°C pour une vitesse de chauffe de 2°C/min contre 1650°C pour 4°C/min. Le même type de comportement est observé pour les échantillons G-15 et G-26. Ainsi, l'augmentation de la vitesse de chauffe décale la vitesse maximale de densification vers des températures plus élevées. Il est à noter que pour les échantillons G-15, la vitesse maximale de densification ne semble pas atteinte à 1700°C (température maximale de travail du dilatomètre hormis, pour l'essai réalisé avec une vitesse de chauffe égale à 2°C/min.

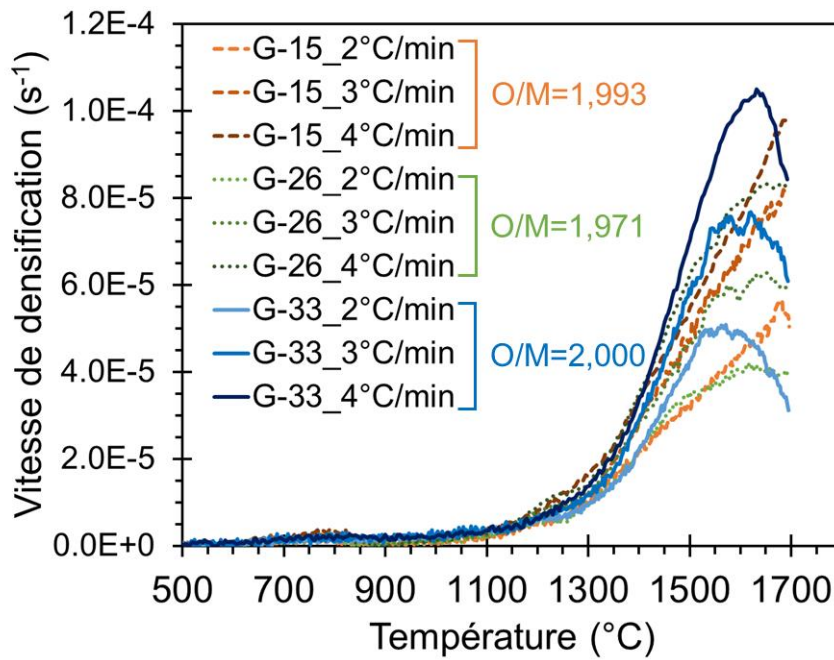


Figure 66. Vitesses de densification en fonction de la température pour les échantillons G-15, G-26 et G-33 et pour trois vitesses (2, 3 et 4°C/min) de montée en température. Potentiel d'oxygène de -468 kJ/mol à 1700°C pour les échantillons des lots G-15 (O/M=1,993) et G-26 (O/M=1,971) et de -415 kJ/mol à 1700°C pour les échantillons du lot G-33 (O/M=2,000).

Par ailleurs, en effectuant un zoom sur la zone où la température est comprise entre 600 et 1200°C, en Figure 67, la vitesse de densification présente un maximum local autour de 775°C. Ce maximum est visible quelle que soit la vitesse de chauffe et pour chaque type d'échantillons. Dans tous les cas, ce maximum local avant le début réel de la phase de densification qui se caractérise par un retrait de grande ampleur, signifie que la densification, débutée autour de 600°C, ralentit à partir de 775°C. Des résultats similaires ont été rapportés par plusieurs auteurs qui ont étudié le comportement au frittage de combustible mixte sous différentes atmosphères [DöHM86, KHKM00, LLRN20, MaDo80]. Selon eux, le ralentissement de la densification est corrélé avec le début de la formation d'une solution solide $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$. Celle-ci est formée par l'interdiffusion de cations Pu^{4+} dans le réseau UO_2 et de cations U^{4+} dans le réseau PuO_2 , ce qui diminue la vitesse de densification. Il est donc possible qu'une solution solide se forme dans les échantillons en cours de densification autour de 775°C, indépendamment de la vitesse de montée en température utilisée. En conséquence, lorsque la densification reprend vers 1000°C, les échantillons sont probablement plus homogènes et peuvent être décrits comme un ensemble polycristallin constitué de pores et de grains de solutions solides $\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y\text{O}_{2-x}$, plutôt que de grains d' UO_2 et de PuO_2 seuls. Cependant, des expériences complémentaires restent nécessaires pour confirmer cette hypothèse, notamment des expériences de diffraction des rayons X en température (à ce jour, ce type d'expérience n'a

pas pu être réalisé, le dispositif disponible en laboratoire nucléarisé capable d'accueillir de la matière plutonifère n'étant pas encore parfaitement opérationnel).

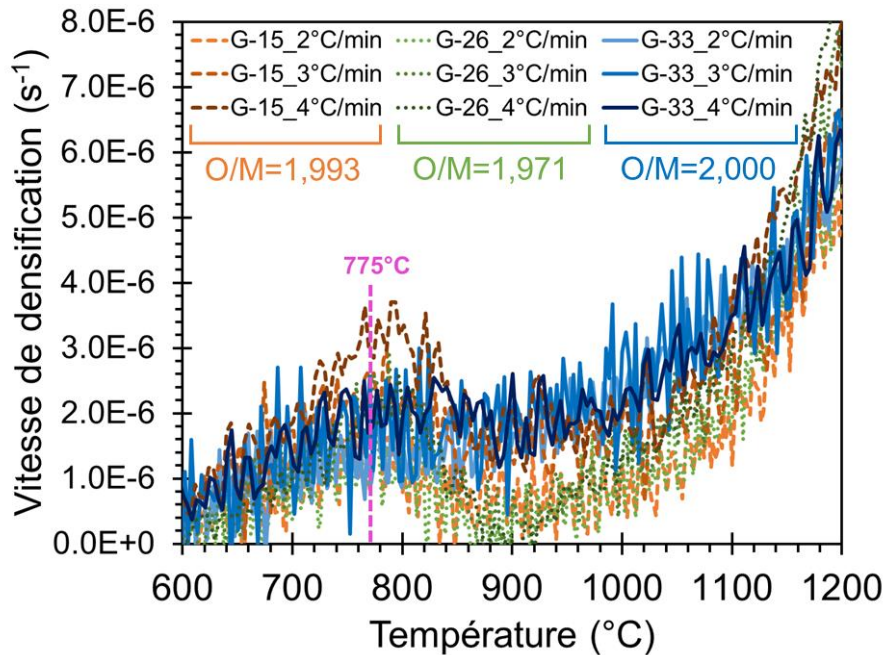


Figure 67. Vitesses de densification en fonction de la température pour les échantillons G-15, G-26 et G-33 et pour trois vitesses (2, 3 et 4°C/min) zoom entre 600 et 1200°C de la Figure 66. Potentiel d'oxygène de -468 kJ/mol à 1700°C pour les échantillons des lots G-15 (O/M=1,993) et G-26 (O/M=1,971) et de -415 kJ/mol à 1700°C pour les échantillons du lot G-33 (O/M=2,000).

2.1.2. Influence du rapport O/M

L'influence de l'atmosphère de frittage sur la densification a été évaluée à l'aide de trois essais à partir d'échantillons G-33. Ces essais ont été réalisés avec une vitesse de chauffe fixée à 2°C/min et un palier de 4 h à 1700°C pour trois atmosphères de frittage différentes caractérisées par des potentiels d'oxygène de -415, -430 et -455 kJ/mol à 1700°C. Trois rapports O/M post-frittage, respectivement égaux à 2,000, 1,994 et 1,981 ont ainsi été obtenus. Les courbes de densification (lors de la phase de montée en température et lors du palier thermique) et les vitesses de densification instantanée en fonction de la température (avec un zoom entre 600 et 1200°C) sont disponibles en Figure 68 et Figure 69.

Au niveau de la densification, les courbes sont globalement superposées, aussi bien pendant la phase anisotherme des essais que pendant la phase isotherme. La densité atteinte en fin de palier isotherme n'est pas significativement différente entre les essais (maximum de l'ordre de 2 % en écart absolu de densité relative).

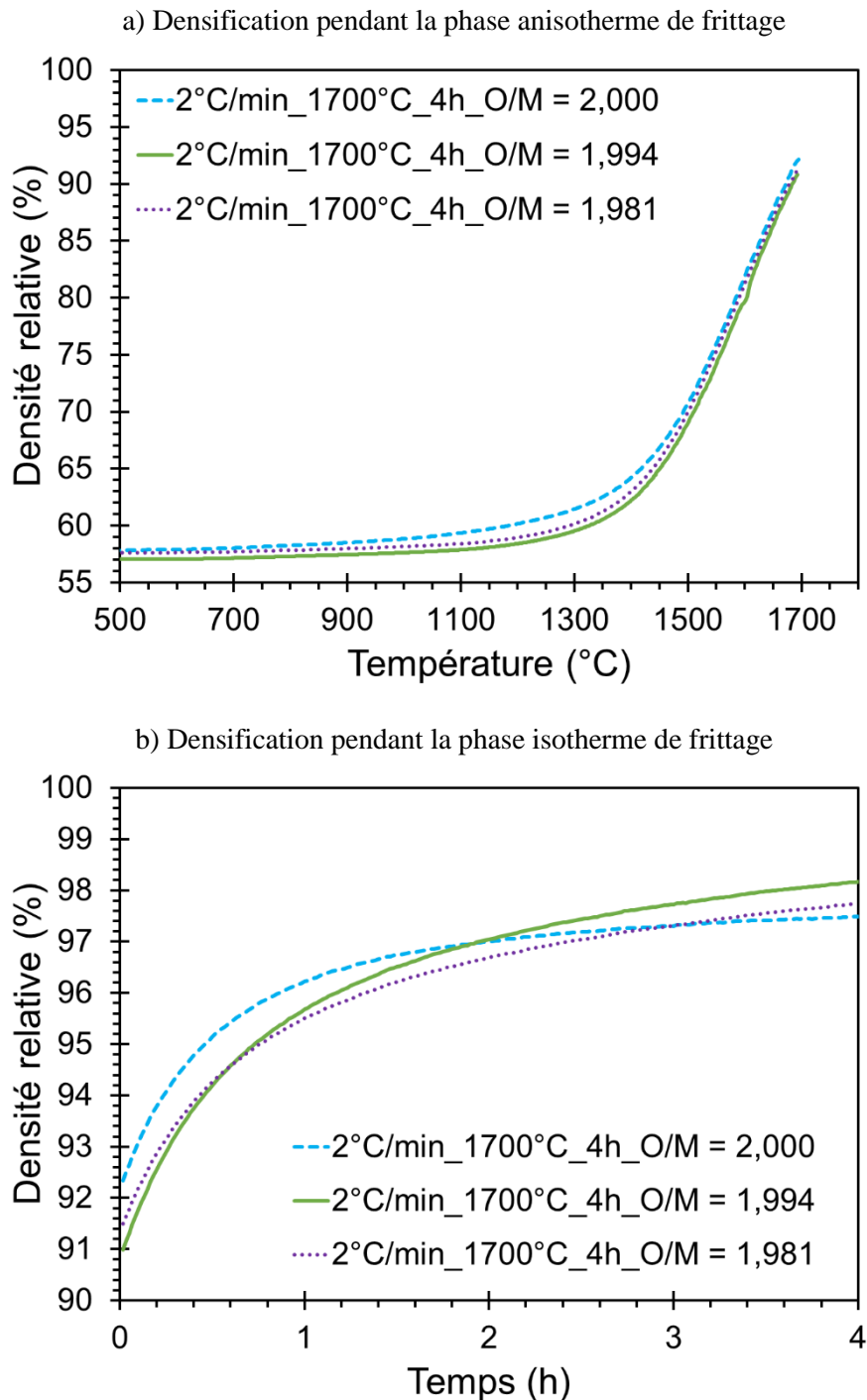


Figure 68. Essais dilatométriques sur des échantillons G-33 pour trois atmosphères de frittage permettant d'atteindre des rapports O/M finaux différents : -415 (O/M = 2,000), -430 (O/M = 1,994) et -455 (O/M = 1,981) kJ/mol (vitesse de chauffe fixée à 2 °C/min, palier de 4 h à 1700 °C). a) Densité relative en fonction de la température lors de la phase de montée en température ; b) Densité relative en fonction du temps lors de la phase de palier isotherme.

Dans tous les cas, comme le montre la Figure 69, la densification commence aux alentours de 600°C et la vitesse de densification est maximale (de l'ordre de $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) aux alentours de 1550°C. Le maximum local à 775°C, attribué à la formation potentielle de la solution solide, n'est pas impacté par le changement d'atmosphère de frittage.

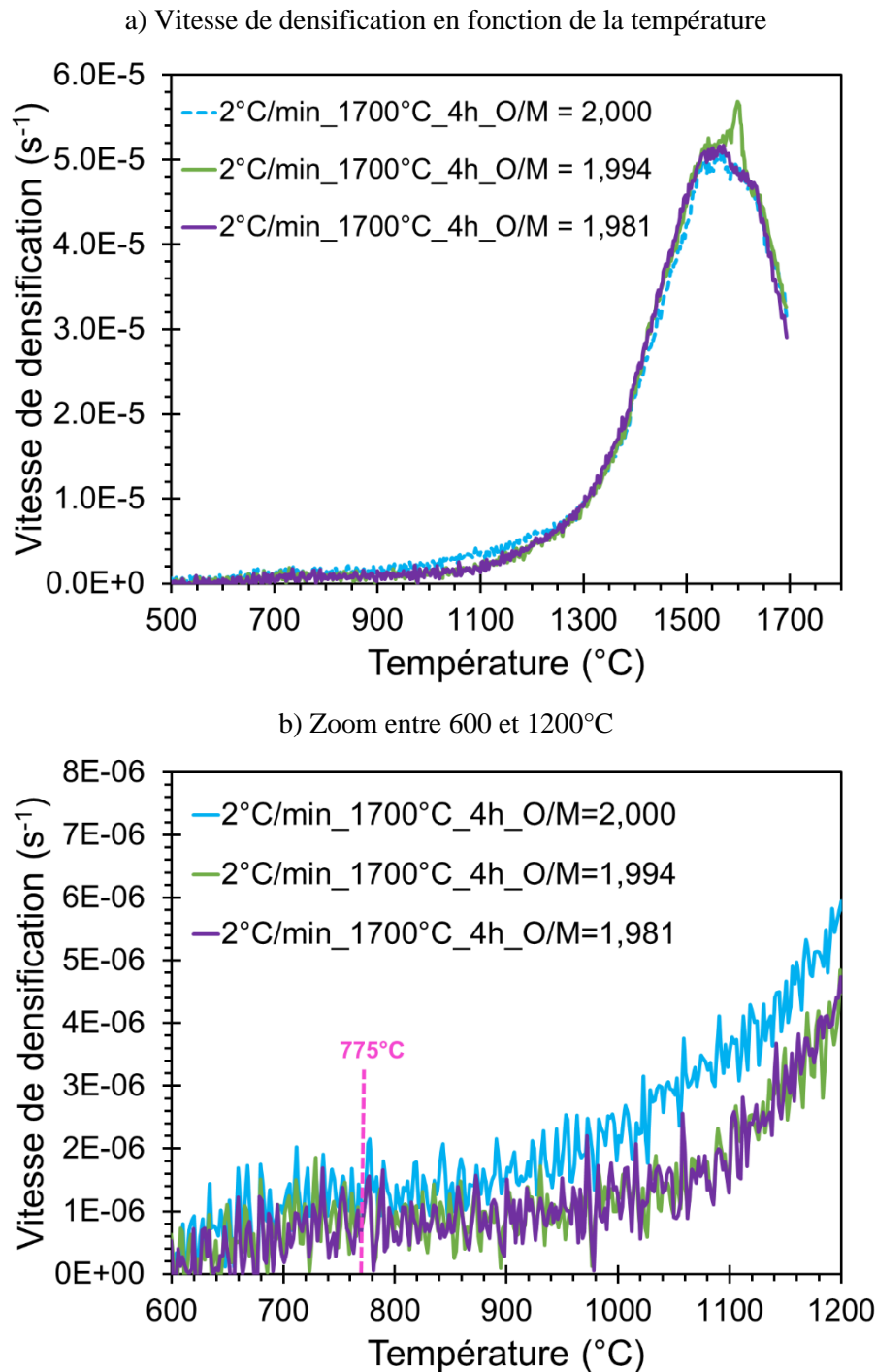


Figure 69: Essais dilatométriques sur des échantillons G-33 pour trois atmosphères de frittage permettant d'atteindre des rapports O/M finaux différents : -415 (O/M = 2,000), -430 (O/M = 1,994) et -455 (O/M = 1,981) kJ/mol (vitesse de chauffe fixée à 2 °C/min, palier de 4 h à 1700 °C). a) Vitesse de densification en fonction de la température, b) Zoom sur la vitesse de densification entre 600 et 1200°C.

Ainsi, l'atmosphère de frittage n'a pas d'impact sur les étapes anisothermes et isotherme du frittage dans le cas des différents échantillons issus de la granulation cryogénique, ceci quelle que soit la teneur en Pu/(U+Pu) incorporée. Il est donc vraisemblable que le rapport O/M se

fixe lors de la phase de refroidissement des cycles thermiques et que ce ne soit pas un paramètre de premier ordre lors de l'étude du frittage de combustibles mixtes du type $(U_{1-y}Pu_y)O_{2\pm x}$.

2.1.3. Influence de la teneur en plutonium

Dans cette partie une analyse de l'influence de la teneur en plutonium sur le comportement à la densification a été menée pour les échantillons G-15, G-26 et G-33, à partir des données de densification en température pour les cycles de frittage caractérisés par une vitesse de chauffe de 2°C/min et un palier de 4 h à 1700°C. Chaque cycle a été conduit dans une atmosphère de frittage différentes, soit à 1700°C : -468 kJ/mol pour l'échantillon G-15 (O/M = 1,993 en fin de frittage), -468 kJ/mol pour l'échantillon G-26 (O/M = 1,971 en fin de frittage) et -415 kJ/mol pour l'échantillon G-33 (O/M = 2,000 en fin de frittage).

En fin de phase anisotherme (Figure 70), l'échantillon G-33 atteint une densité relative de 92 % contre 86 % pour l'échantillon G-15 (6 % d'écart) et 82 % pour l'échantillon G-26 (10 % d'écart). Plusieurs aspects peuvent expliquer la densification plus importante de l'échantillon G-33. D'une part, l'échantillon G-33 a une densité initiale en cru plus importante (58 %, contre 55-56 % pour les échantillons G-15 et G-26). En effet, lors de la mise en forme, une pression identique de compaction a été utilisée (450 MPa). Pour une comparaison plus rigoureuse, il aurait fallu en fait adapter la pression de compaction de manière à avoir une densité en cru des échantillons G-33 identique à celle des échantillons G-15 et G-26 (comme mentionné en Chapitre 2, Partie 3.1.2).

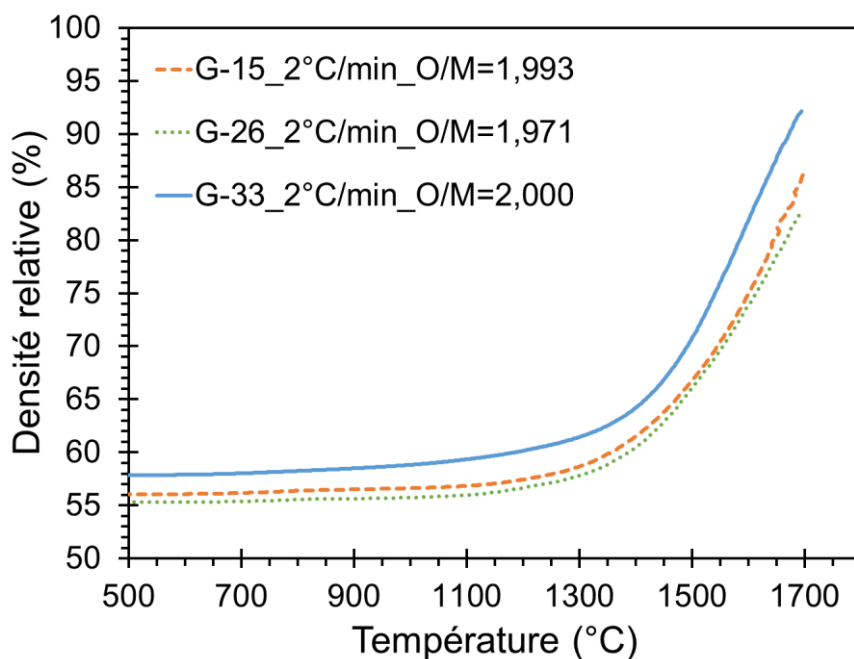


Figure 70. Frittage des échantillons G-15, G-26 et G-33. La vitesse de chauffe est fixée à 2°C/min et un palier de 4 h à 1700 °C est réalisé. Densité relative en fonction de la température lors de la phase de montée en température. Potentiel d'oxygène de -468 kJ/mol à 1700°C pour l'échantillon des lots G-15 (O/M=1,993) et G-26 (O/M=1,971) et de -415 kJ/mol à 1700°C pour l'échantillon du lot G-33 (O/M=2,000).

D'autre part, (Figure 71) la température à laquelle la vitesse de densification est maximale est plus faible pour l'échantillon G-33 (1550°C), comparativement à celles des échantillons G-26 (1600°C) et G-15 (1680°C). Ainsi, plus la teneur Pu/(U+Pu) est élevée, plus la température à laquelle la vitesse de densification est maximale est faible. Cette observation est en accord avec les résultats de la littérature présentés au Chapitre 1, Partie 4.2 [KHKM00, Tour01]. Pour expliquer cette différence, il est utile de rappeler que les différents essais de frittage sont réalisés dans des conditions réductrices, même si un rapport O/M final de l'ordre 2 peut être obtenu une fois revenu à température ambiante (ré-oxydation lors de la phase de refroidissement). Une certaine fraction en cations Pu⁴⁺ va passer en configuration Pu³⁺, ce qui aura donc pour conséquence la formation de lacunes d'oxygène pour assurer la compensation de charges et la neutralité électrique. Ce phénomène sera d'autant plus exacerbé que la teneur en Pu/(U+Pu) du matériau sera élevée, ce qui favorisera donc la densification, du fait d'une diffusion atomique facilitée par la présence des lacunes.

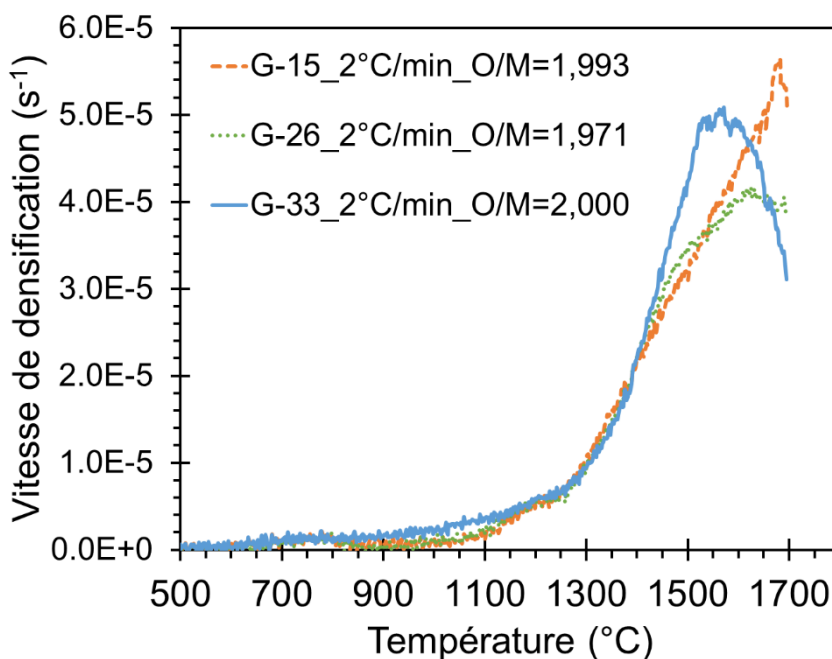


Figure 71. Frittage des échantillons G-15, G-26 et G-33. La vitesse de chauffe est fixée à 2°C/min et un palier de 4 h à 1700 °C est réalisé. Vitesse de densification en fonction de la température. Potentiel d'oxygène de -468 kJ/mol à 1700°C pour l'échantillon des lots G-15 (O/M=1,993) et G-26 (O/M=1,971) et de -415 kJ/mol à 1700°C pour l'échantillon du lot G-33 (O/M=2,000).

En regardant maintenant la phase de palier isotherme à 1700°C (Figure 72), la densification est cette fois-ci beaucoup plus importante pour les échantillons G-15 et G-26 (12 % et 10 % de gain en densité relative, respectivement) comparativement à l'échantillon G-33 (5 % de gain en densité relative). Ainsi, même si une concentration en Pu/(U+Pu) permet de favoriser la densification pendant la phase anisotherme de frittage, l'écart est rattrapé lors du palier isotherme du fait d'une exposition prolongée (4 h) à haute température (1700°C) et la densité relative finale la plus élevée est même obtenue pour l'échantillon G-15 qui avait pris le plus de retard pendant la phase anisotherme.

À noter aussi sur cette figure (Figure 72) que l'échantillon G-26 demeure plus faiblement densifié à l'issue du cycle complet de frittage (95% de densité relative en fin de palier, contre 97,0 et 98,0 % pour les échantillons G-33 et G-15, respectivement). Cela peut s'expliquer en partie par la surface spécifique obtenue pour la poudre G-26. En effet, celle-ci est de l'ordre de 1,6 m²/g, contre 2,6 et 1,9 m²/g, respectivement, pour les poudres G-15 et G-33 ; elle est donc légèrement plus faible. Cela peut aussi s'expliquer par des conditions dégradées lors de la synthèse de la poudre par granulation cryogénique, comme cela a été rapporté en Chapitre 2, Partie 2.4.

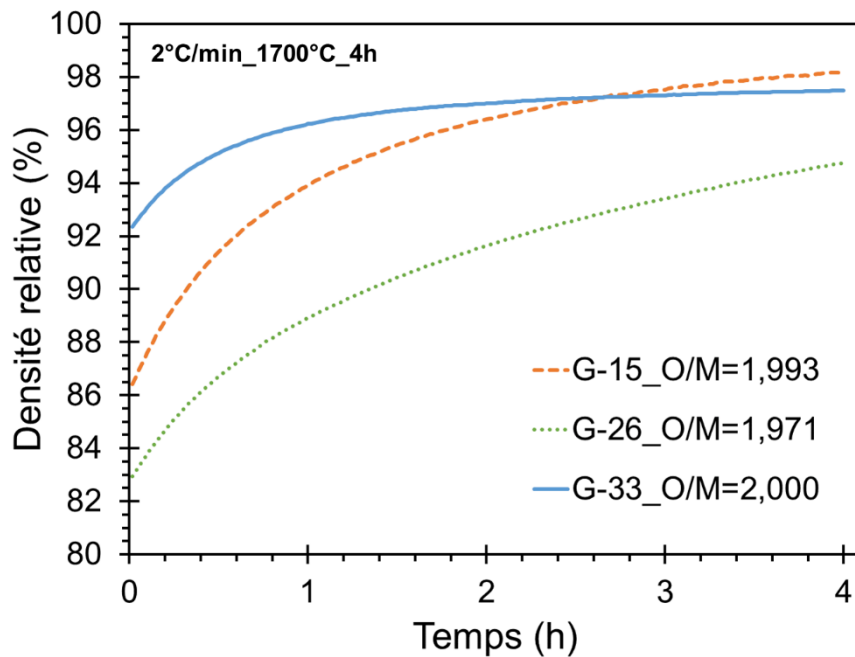


Figure 72. Frittage des échantillons G-15, G-26 et G-33. La vitesse de chauffe est fixée à 2°C/min et un palier de 4 h à 1700°C est réalisé. Densité relative en fonction du temps lors de la phase de palier isotherme. Potentiel d'oxygène de -468 kJ/mol à 1700°C pour l'échantillon des lots G-15 (O/M=1,993) et G-26 (O/M=1,971) et de -415 kJ/mol à 1700°C pour l'échantillon du lot G-33 (O/M=2,000).

2.2. Étude des échantillons C-26 issus d'un cobroyage

Les courbes de densification en fonction de la température pour les échantillons C-26 sont présentées en Figure 73, pour différentes vitesses de chauffe (4 h de palier à 1700°C, potentiel d'oxygène fixé à -468 kJ/mol à 1700°C et le O/M final mesuré est de 1,980). La densification commence autour de 600°C pour les trois vitesses de chauffe utilisées, puis elle ralentit de manière marquée à 1200°C (densité relative de l'ordre de 70 %), avant de reprendre jusqu'à 1500°C, où elle ralentit une deuxième fois.

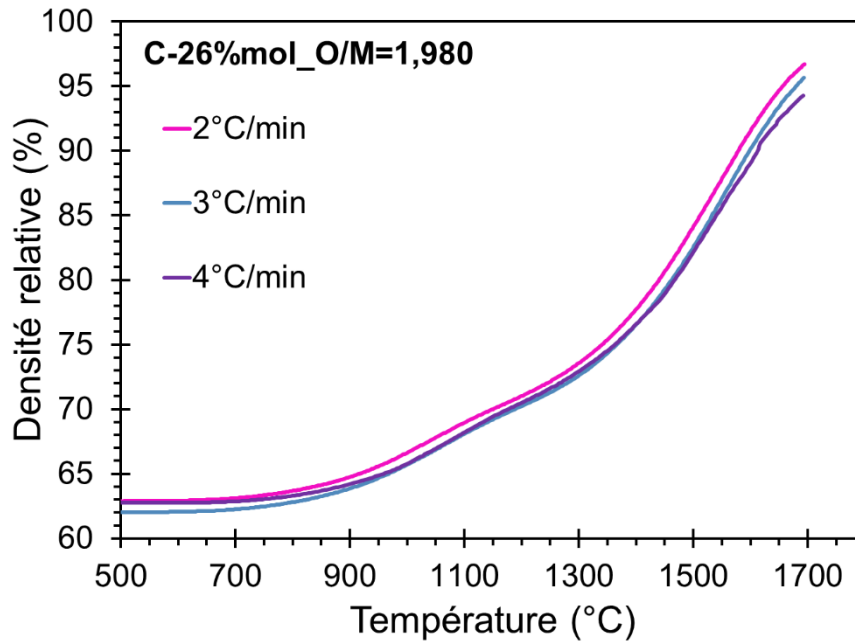


Figure 73. Évolution de la densité relative en fonction de la température pour des échantillons C-26 frittés en utilisant différentes vitesses de montée en température (2, 3 et 4°C/min). Phase anisotherme du cycle (1700°C pendant 4 h, potentiel d'oxygène égal à -468 kJ/mol à 1700°C, O/M final des pastilles à 1,980).

L'évolution de la vitesse de densification instantanée en fonction de la température pour les trois échantillons frittés en utilisant trois vitesses de chauffe différentes est visible Figure 74. Deux maximums locaux de vitesse de densification sont visibles. Le premier maximum (de l'ordre de $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) est positionné à la température de 1025°C, indépendamment de la vitesse de chauffe. Le second plus intense ($2,9 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) est positionné aux alentours de 1550°C, ceci toujours indépendamment de la vitesse de montée en température adoptée.

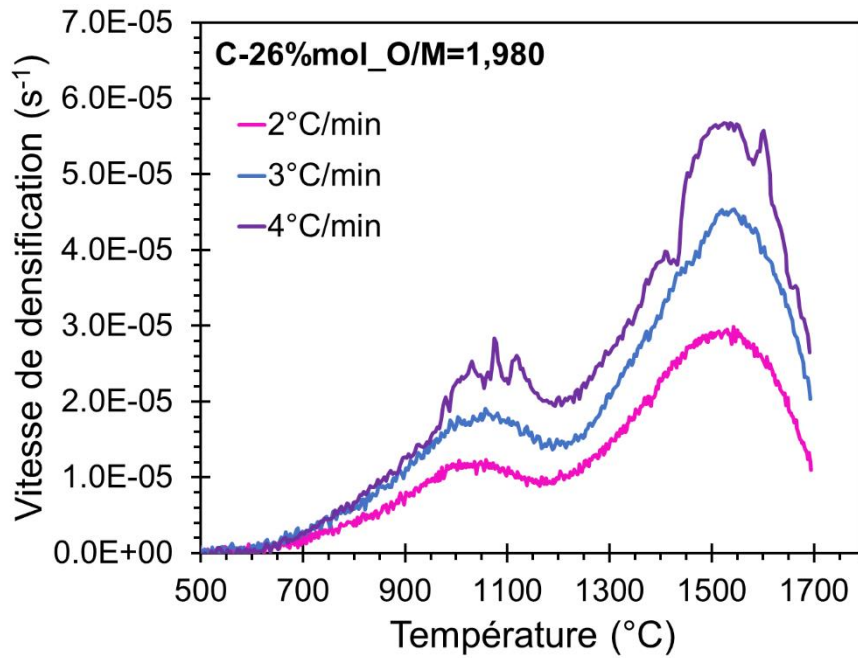


Figure 74. Vitesses de densification en fonction de la température et de la densité relative pour des échantillons C-26 frittés en utilisant différentes vitesses de montée en température (2, 3 et 4°C/min). Phase anisotherme du cycle (1700°C pendant 4 h, potentiel d'oxygène égal à -468 kJ/mol à 1700°C, O/M final des pastilles à 1,980).

En regardant maintenant la Figure 75, il est visible également que le premier maximum est dépassé lorsque la densité relative est supérieure à environ 70 %. Ainsi, deux mécanismes différents de frittage opèrent : un premier depuis la densité en cru jusqu'à environ 70 % de densité relative, donc de l'ambiante jusqu'à environ 1200°C, suivi par un second qui devient prépondérant au-delà de 1200°C pour les densités relatives supérieures à 70 %.

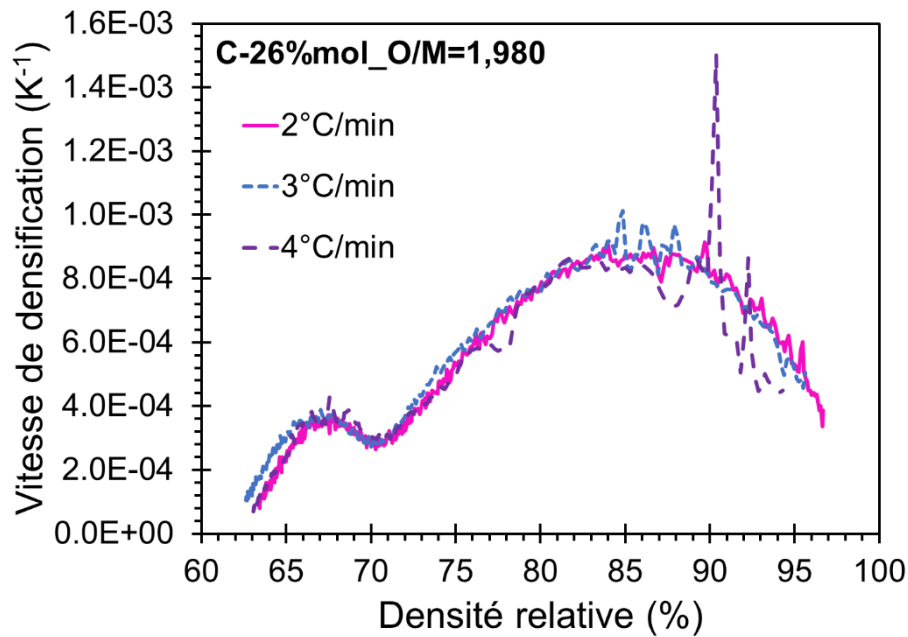


Figure 75. Vitesses de densification en température en fonction de la densité relative pour des échantillons C-26 frittés en utilisant différentes vitesses de montée en température (2, 3 et $4^{\circ}C/min$). Phase anisotherme du cycle ($1700^{\circ}C$ pendant 4 h, potentiel d'oxygène égal à $-468 kJ/mol$ à $1700^{\circ}C$, O/M final des pastilles à 1,980).

3. Caractérisation de la microstructure des échantillons frittés

3.1. Évolution de la porosité ouverte et fermée résiduelles post-frittage par pesée hydrostatique

Les Figure 76 et Figure 77 montrent, respectivement, les évolutions des taux de porosités résiduelles ouvertes et fermées, en fonction de la densité relative post-frittage de différents échantillons d'intérêt. Pour information, les valeurs des densités relatives de l'ensemble des échantillons sont disponibles en Annexe A. Il est ainsi montré que la porosité ouverte diminue de manière continue avec l'augmentation de la densité relative jusqu'à environ 92 - 94 %. Cette diminution ne semble pas impactée par la teneur en Pu/(U+Pu), les caractéristiques du cycle de frittage (vitesse de chauffe, température de palier isotherme, durée du palier isotherme), le type de poudre utilisée pour la fabrication des échantillons (voie granulation cryogénique versus cobroyage) ou le rapport O/M final des échantillons frittés. Au-delà de 92 - 94 % de densité relative, la porosité ouverte se stabilise autour d'une valeur inférieure à 1 %.

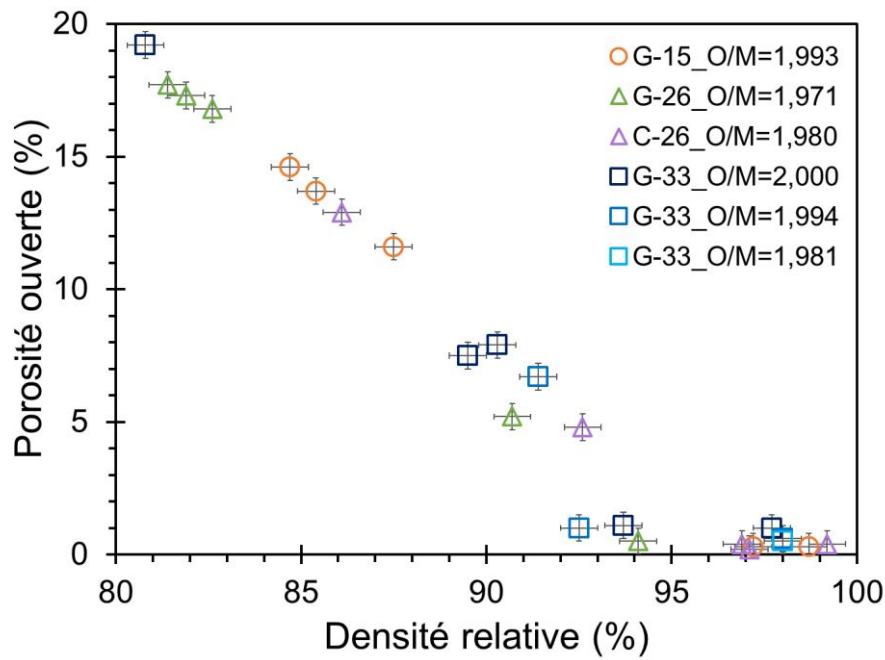


Figure 76. Évolution de la porosité ouverte en fonction de la densité relative pour l'ensemble des pastilles frittées d'intérêt pour cette étude.

L'évolution du taux de porosité fermée reste faible (environ 1 %) jusqu'à 87 - 88 % de densité relative, puis augmente pour atteindre une valeur maximale entre 92 et 94 % de densité relative (de l'ordre de 5 à 7 %), avant de diminuer de manière linéaire lorsque la densité relative continue d'augmenter. Là encore, l'évolution de la porosité fermée ne semble pas impactée par la teneur en Pu/(U+Pu), les caractéristiques du cycle de frittage (vitesse de chauffe, température de palier isotherme, durée du palier isotherme), le type de poudre utilisée pour la fabrication des échantillons (voie granulation cryogénique versus cobroyage) ou le rapport O/M final des échantillons frittés.

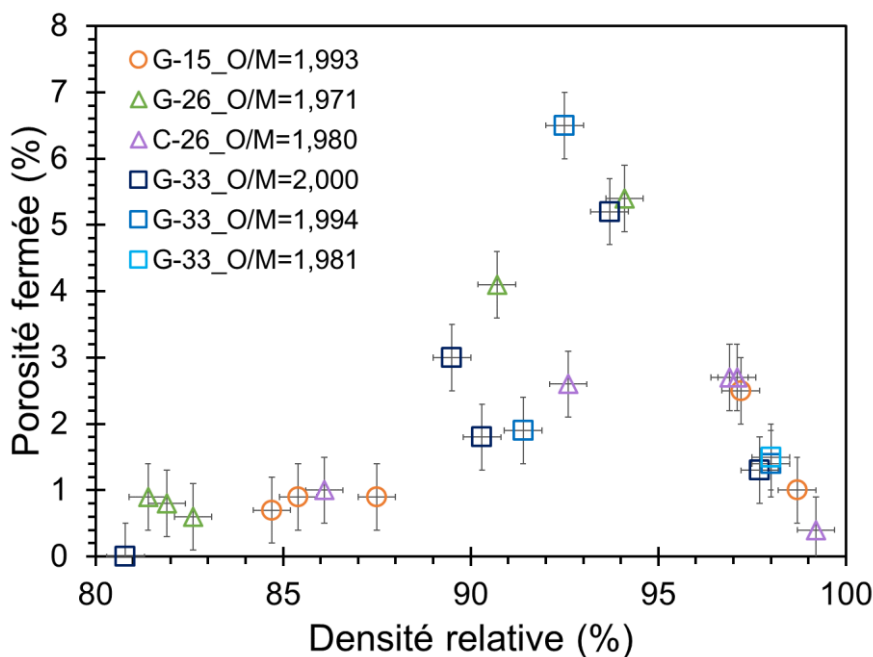


Figure 77. Évolution de la porosité en fonction de la densité relative pour l'ensemble des pastilles frittées d'intérêt pour cette étude. a) Porosité ouverte ; b) Porosité fermée.

Ces tendances observées sur les porosités résiduelles ouvertes et fermées post-frittage sont bien connues pour les matériaux céramiques non nucléaires et sont en accord avec la contribution à la densification des différents stade de frittage, comme cela est expliqué dans la littérature [BeBo05b].

3.2. Caractérisation de la porosité des échantillons frittés

Dans cette partie sont présentées des micrographies de différents échantillons polis miroir, ainsi que les distributions en tailles des porosités. Comme mentionné au Chapitre 2, Partie 4.3, ces distributions sont acquises par combinaison de données issues d'observations au microscope optique (MO) et au microscope électronique à balayage (MEB). Le détail des tailles de pores obtenues pour les différents échantillons d'intérêt considérés sont répertoriées en Annexe B.

3.2.1. Description générale de porosité

3.2.1.1 Échantillons issus de la granulation cryogénique

3.2.1.1.1 Observation d'échantillons denses

Les macrographies d'échantillons G-15, G-26 et G-33 denses à plus de 94 % sont présentées sur la Figure 78. Ces échantillons semblent tous avoir une microstructure homogène

(pas d'amas de gros pores, ni d'amas très poreux ou d'amas de petits grains, par exemple). De plus, aucune différence en termes de répartition de la porosité n'est visible entre le cœur des échantillons et leur bord. Les échantillons G-15 et G-33 présentent quelques macropores de quelques dizaines de micromètres, avec une microstructure homogène sans présence de macrofissure ni microfissure. Cependant, comme cela a été mentionné dans un paragraphe précédent (Chapitre 3, Partie 2.1), l'échantillon G-26 est moins dense ($D = 94,1 \%$) que les échantillons G-15 et G-33 ($D = 98,7 \%$ et $D = 97,7 \%$, respectivement). Cela est notamment visible sur sa macrographie qui montre la présence de macropores ayant une taille de l'ordre de $50 \mu\text{m}$. À plus fort grandissement, pour tous les échantillons, les pores résiduels visibles sont majoritairement en positions intergranulaires (essentiellement aux points multiples), isolés et de formes plutôt arrondies, ce qui est caractéristique de la contribution de mécanismes diffusionnels lors de leur formation dans le stade final de frittage.

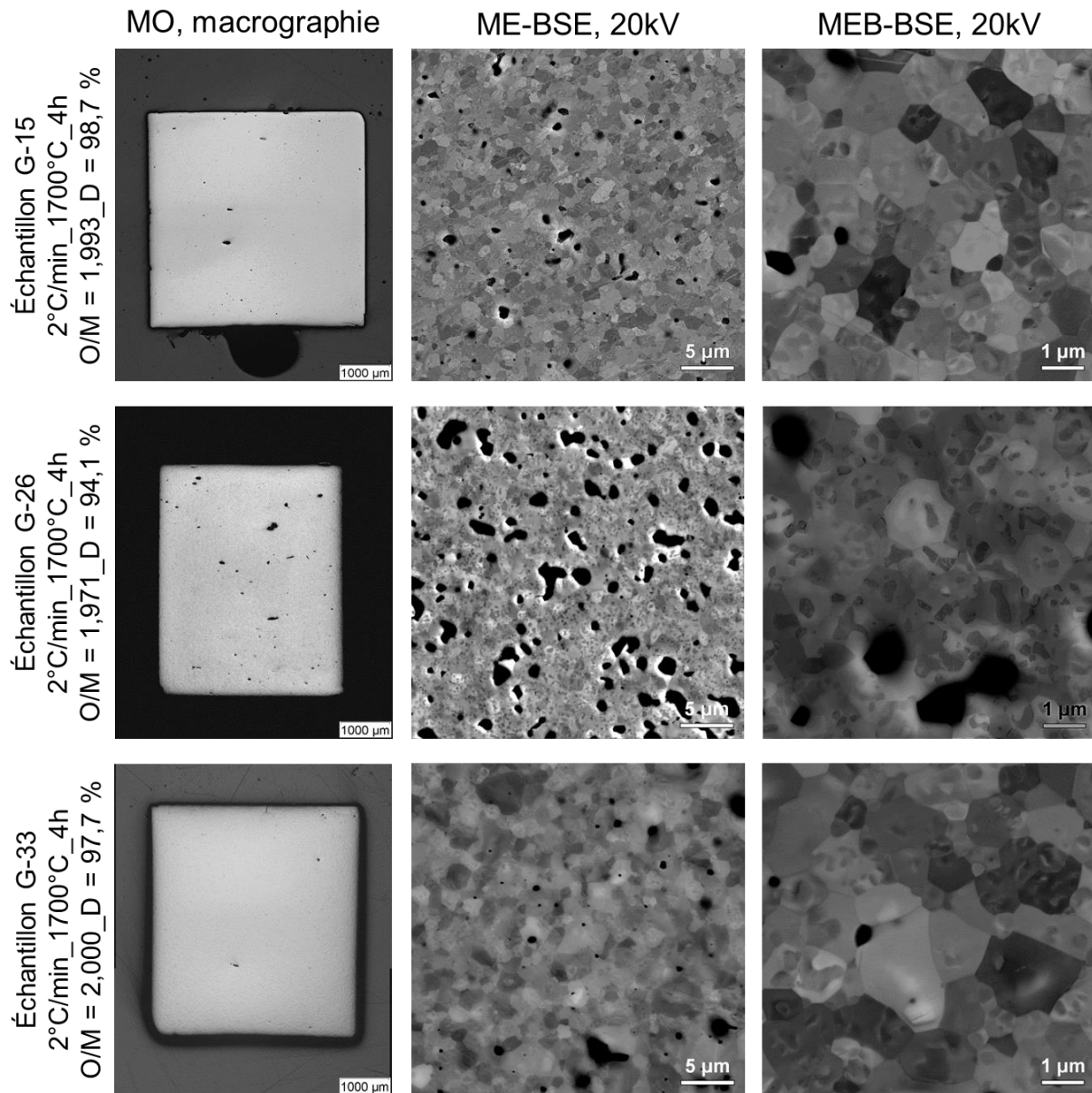


Figure 78. Clichés MO et MEB d'échantillons frittés, issus des lots G-15, G-26 et G-33, denses polis miroir. Pour chaque microstructure frittée sont donnés, dans l'ordre d'apparition, la vitesse de montée en température, la température de frittage, le temps passé à la température de frittage, le rapport O/M mesuré après frittage et la densité relative D de l'échantillon fritté.

3.2.1.1.2 Observation d'échantillons faiblement densifiés

En Figure 79 sont présentés des échantillons G-15, G-26 et G-33 de densité relative comprise entre 80 et 85 %. La coupe de l'échantillon G-15 ne présente pas de macro-défaut, contrairement à celles des échantillons G-26 et G-33. La coupe de l'échantillon G-26 présente une large macrofissure (non observée en sortie de dilatomètre) et un coin de l'échantillon G-33 est cassé. Tous ces échantillons étant faiblement densifiés et donc particulièrement fragiles, ces défauts sont probablement dus à des chocs lors de leur manipulation. À une échelle plus fine, quel que soit l'échantillon, les pores ont une morphologie vermiculaire qui est typique

d'une porosité encore ouverte dans le stade intermédiaire de frittage. L'échantillon G-26 a toutefois une microstructure légèrement différente de celles observées pour les échantillons G-15 et G-33. La porosité résiduelle de l'échantillon G-26 semble globalement plus grosse et moins interconnectée que celles présente au sein des deux autres échantillons.

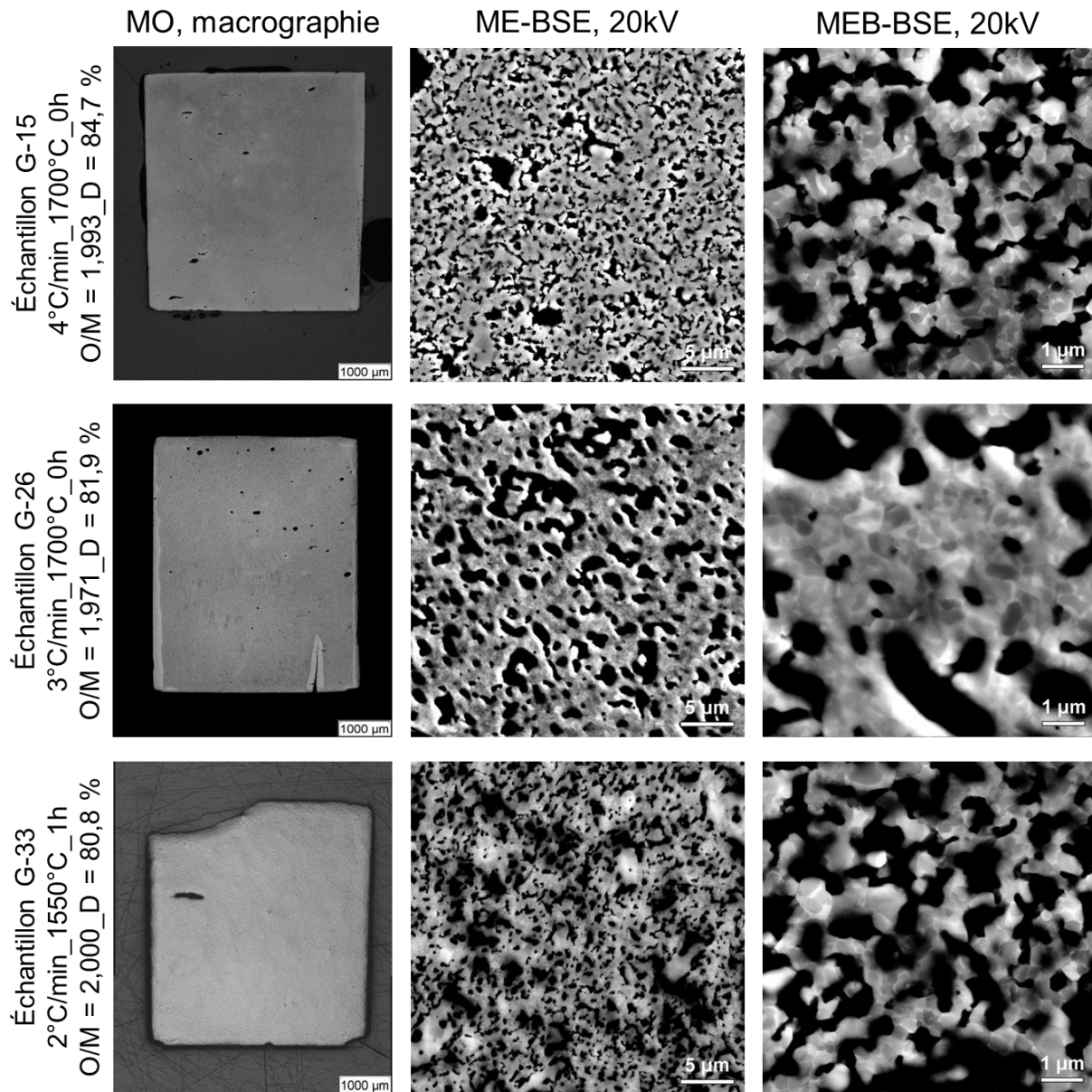


Figure 79. Clichés MO et MEB d'échantillons G15, G26 et G33 peu denses polis miroir. Pour chaque microstructure frittée sont donnés dans l'ordre d'apparition la vitesse de montée en température, la température de frittage, le temps passé à la température de frittage, le rapport O/M mesuré après frittage et la densité relative D de l'échantillon fritté.

3.2.1.2 Échantillon du cobroyage

Les macrographies et micrographies d'un échantillon C-26 dense (99,9 % de densité relative) et peu dense (86,1 % de densité relative) sont visibles sur la Figure 80. Pour les deux échantillons, quelques macropores de quelques dizaines de micromètres sont visibles, ainsi que des microfissures sur le bord des pastilles. Ce type de microfissure est souvent observé dans des échantillons $(U,Pu)O_2$ issus de mélange cobroyé et frittés en atmosphère très réductrice [Berz13b, Noya12, Vauc14]. Ce type de défaut n'est pas observé pour des échantillons frittés dans des conditions similaires, mais mis en forme par granulation cryogénique (Chapitre 3, Partie 3.2.1.1). Il est possible que leur apparition soit imputable à une aptitude au pressage moins bonne des poudres obtenues par cobroyage. L'échantillon le plus dense ne présente pas d'hétérogénéité dans la répartition de l'infime porosité résiduelle au sein de la microstructure.

De la même manière que pour les échantillons G-26 et G-33, la fragilité de l'échantillon C-26 le moins dense a occasionné l'apparition de macro-défauts lors de sa manipulation/préparation. D'importantes hétérogénéités sont également observées au niveau de sa microstructure, avec une juxtaposition de zones denses et de zones plus poreuses. Les zones denses semblent en fait distribuées au sein d'une matrice beaucoup plus poreuse. Cette observation semble cohérente avec les deux régimes mis en évidence sur les courbes de densification et de vitesses de densification présentées dans le Chapitre 3, Partie 2.2. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cette observation. Tout d'abord, il est possible que certaines zones de l'échantillon aient, dans un premier temps, frittées sur elles-mêmes, du fait d'une granulométrie plus fine des particules élémentaires dans ces zones, avant que le frittage se propage dans le reste de l'échantillon. Cette hypothèse est corroborée par la présence de porosités de grosses tailles, spécifiquement positionnées autour de certaines des zones denses. D'autre part, il y a probablement aussi des agglomérats plus denses dans les échantillons crus qui ont été mal déstructurés pendant l'étape de pressage et qui ont subi une densification précoce. Dans ces deux cas de figures on est en présence d'un frittage différentiel volumique au niveau des échantillons.

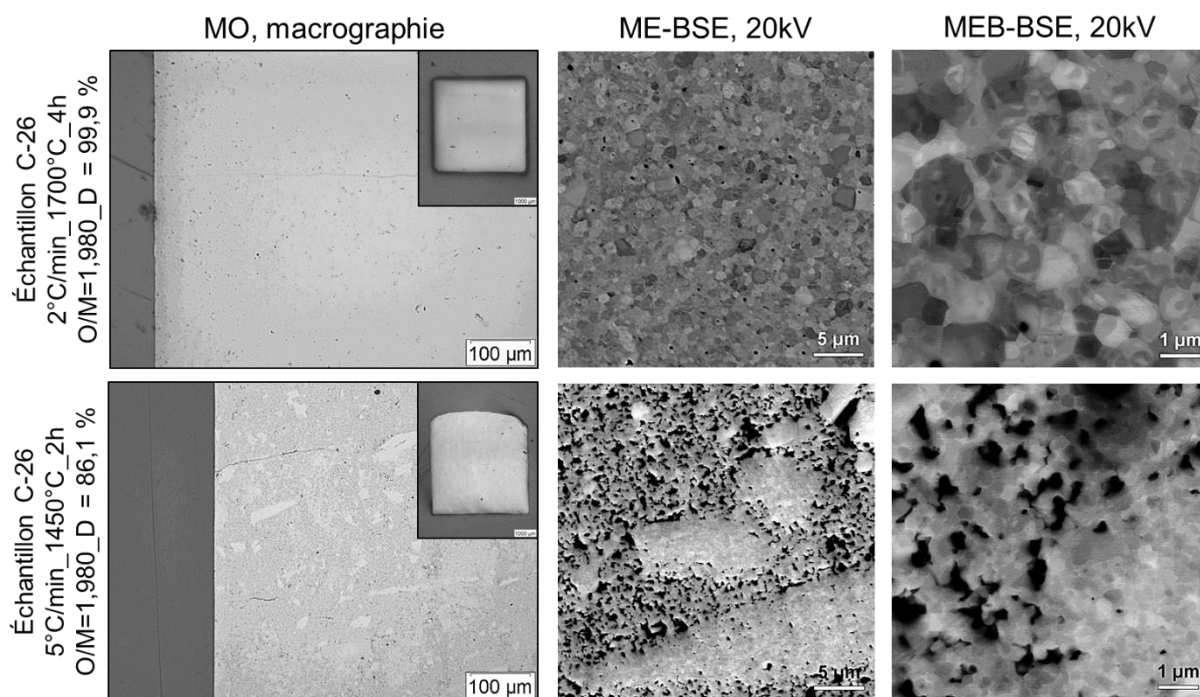


Figure 80. Microstructure obtenue par MO et MEB d'échantillons C-26. Pour chaque microstructure frittée sont donnés dans l'ordre d'apparition la vitesse de montée en température, la température de frittage, le temps passé à la température de frittage, le rapport O/M mesuré après frittage et la densité relative D de l'échantillon fritté.

3.2.2. Distributions surfaciques des pores

3.2.2.1 Présentation générale

Les distributions en fractions surfaciques des tailles de pores de chacun des échantillons d'intérêt sont visibles sur les Figure 81 et Figure 82. Pour l'ensemble des échantillons, les distributions sont globalement monomodales, avec une trainée plus ou moins significative au niveau des grandes tailles. De manière générale, les distributions de tailles de pores des échantillons G-26 sont plus larges que celles des échantillons G-15 et G-33, ceci quel que soit le niveau de densité relative post-frittage. De même, quel que soit le type d'échantillon, le mode principal de la distribution ne change quasiment pas lorsque la densité relative post-frittage augmente. Il est centré sur environ 0,5 μm , 1,2 μm , 0,6 μm (l'échantillon le plus dense a néanmoins son mode principal plutôt centré sur environ 1 μm) et 0,4 μm respectivement pour les échantillons G-15, G-26, G-33 et C-26. Quel que soit le type d'échantillon, il semble donc que la taille des pores résiduels ne change pas drastiquement lors de la progression de la densification. Ce résultat n'est pas en accord avec la théorie classique du frittage qui dit que, lorsque la densification progresse, la porosité résiduelle a tendance à diminuer mais que le diamètre des pores résiduels a lui tendance à augmenter (coalescence de plusieurs pores) [Bern93, Broo69].

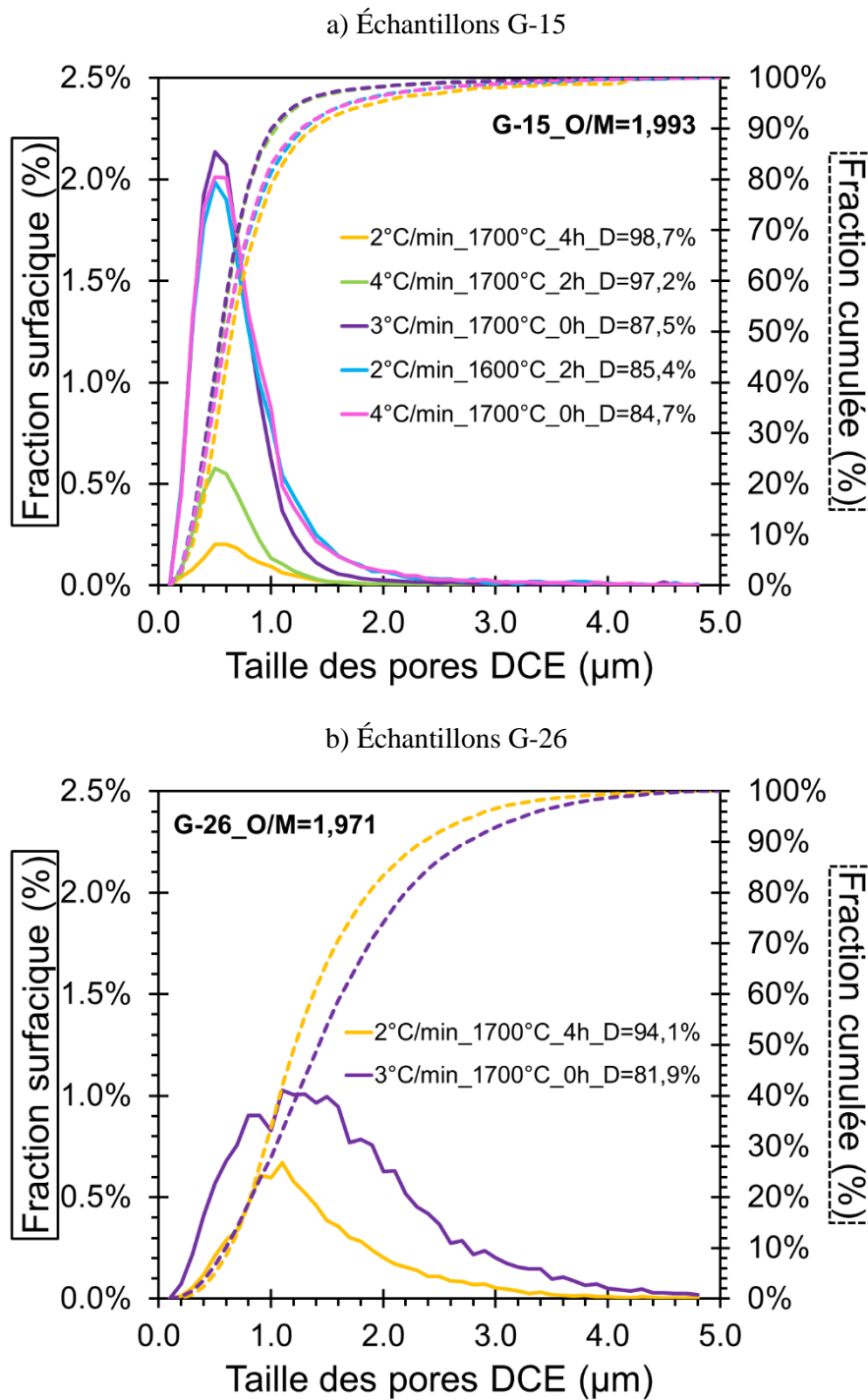


Figure 81. Distribution de la taille des pores en fraction surfacique et fraction surfacique cumulée pour les échantillons frittés d'intérêt : a) Échantillons G-15, b) Échantillons G-26.

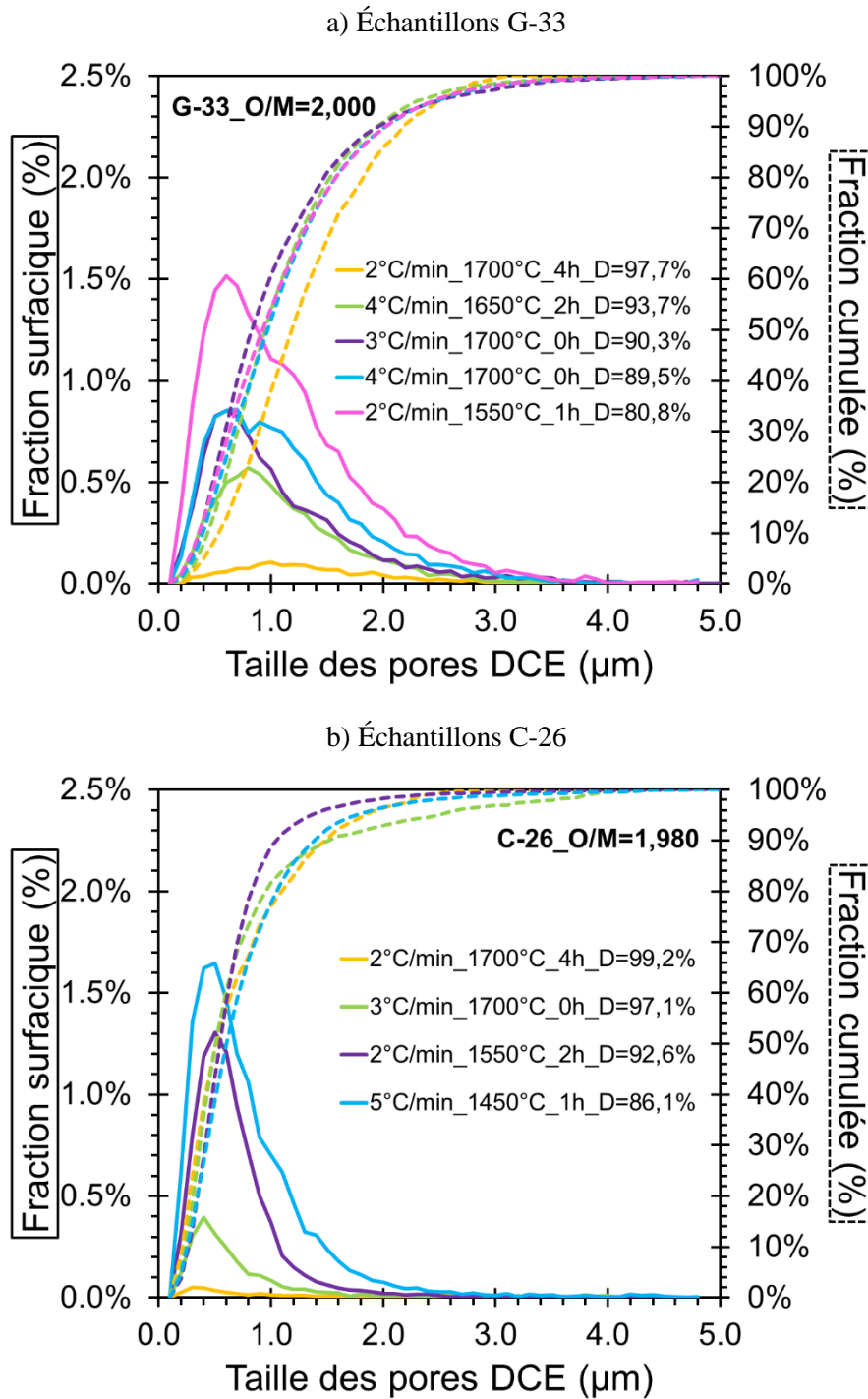


Figure 82. Distribution de la taille des pores en fraction surfacique et fraction surfacique cumulée pour les échantillons frittés d'intérêt : a) Échantillons G-33 et b) Échantillons C-26.

3.2.2.2 Influence de l'atmosphère de frittage sur la distribution en taille de la porosité résiduelle pour les échantillons issus de la granulation cryogénique

Dans le cas des échantillons issus de granulation cryogénique, l'influence de l'atmosphère de frittage a été évaluée à partir d'essais menés sur des échantillons G-33. L'utilisation d'un potentiel d'oxygène fixé à -415, -430 et -455 kJ/mol à 1700 °C a permis l'obtention d'un rapport O/M post-frittage égal à 2,000, 1,994 et 1,981, respectivement. Les distributions et cumuls de la fraction surfacique de taille de pores sont visibles Figure 83. Les trois distributions sont globalement identiques avec un mode principal centré sur environ 1,2 μm . Ainsi, l'atmosphère de frittage utilisée n'a pas d'influence significative sur la taille des pores résiduels.

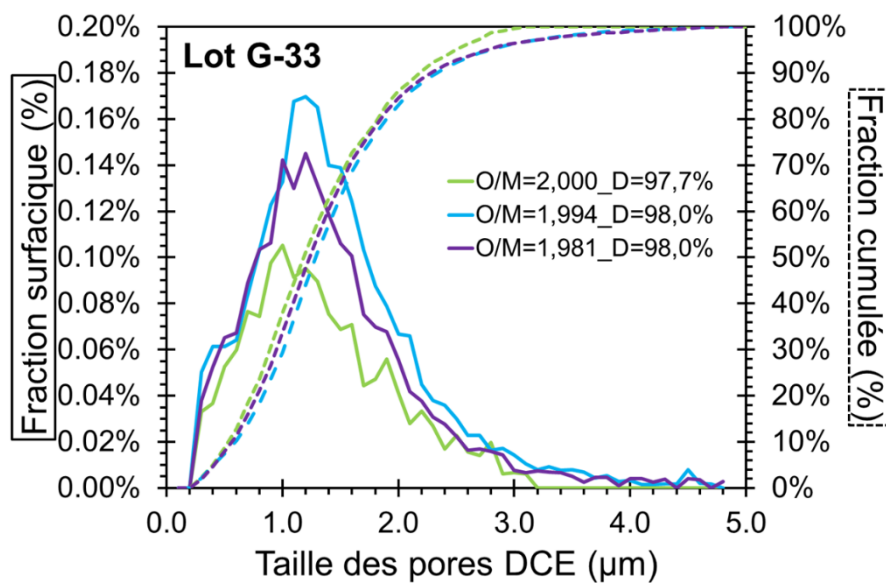


Figure 83. Distribution de la taille des pores en fraction surfacique et en fraction cumulée pour des échantillons G-33 frittés avec une vitesse de chauffe de 2°C/min et un palier de 4 h à 1700 °C, sous différents potentiels d'oxygène permettant l'obtention de rapports O/M post-frittage égaux à 2,000, 1,994 et 1,981.

3.2.2.3 Influence de la teneur en plutonium sur la distribution en taille de la porosité résiduelle pour les échantillons issus de la granulation cryogénique

L'influence de la teneur en plutonium sur les distributions et cumuls de la fraction surfacique des tailles de pores a été évaluée à partir d'échantillons G-15 et G-33, tous deux frittés à 2°C/min à 1700°C pendant 4 h avec une densité relative post-frittage de l'ordre de 98 - 99 %. Le rapport O/M est de 1,993 pour l'échantillon G-15 (potentiel d'oxygène égal à -468 kJ/mol à 1700°C) et de 2,000 pour l'échantillon G-33 (potentiel d'oxygène égal à -415 kJ/mol à 1700°C). Sur la Figure 82, la distribution de l'échantillon G-33 est plus large, avec une queue de distribution plus étendue vers les grandes tailles. Le mode principal de la distribution de l'échantillon G-33 est centré sur environ 1 μm , contre 0,5 μm pour l'échantillon

G-15. Même si le rapport O/M des deux échantillons n'est pas scrupuleusement égal, il semble que l'augmentation de la teneur en Pu/(U+Pu) favorise, pour un échantillon très dense, la rétention de porosités légèrement plus grosses et plus dispersées en tailles.

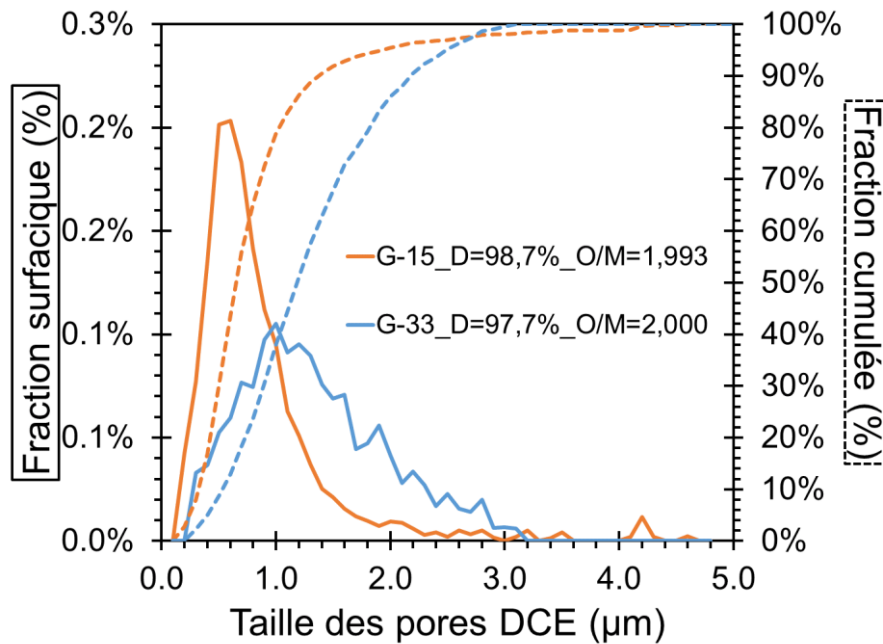


Figure 84. Distribution de la taille des pores en fraction surfacique et en fraction cumulée pour des échantillons G-15 et G-33 frittés avec une vitesse de chauffe de 2°C/min et un palier de 4 h à 1700°C, sous différents potentiels d'oxygène permettant l'obtention de rapports O/M post-frittage égaux à 1,993 (potentiel d'oxygène fixé à -468 kJ/mol à 1700°C) et 2,000 (potentiel d'oxygène fixé à -415 kJ/mol à 1700°C), respectivement.

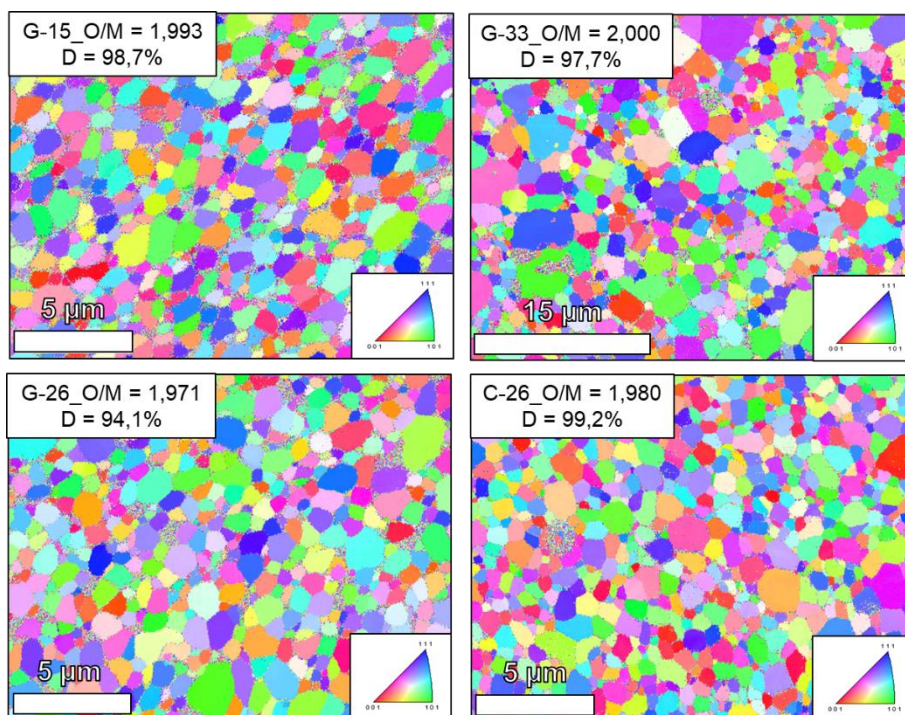
3.3. Caractérisation des grains des échantillons frittés

3.3.1. Allure générale des grains

3.3.1.1 Orientation cristalline des grains

Les résultats des cartographies IPF, obtenues par MEB/EBSD, pour les échantillons G-15, G-26, G-33 et C-26 les plus denses et les moins denses obtenus après frittage, sont visibles sur la Figure 85. Pour tous les échantillons, les grains élémentaires sont plutôt facettés et orientés aléatoirement du point de vue cristallographique au sein de la microstructure.

a) Échantillons ayant une densité relative élevée



b) Échantillons ayant une densité relative faible

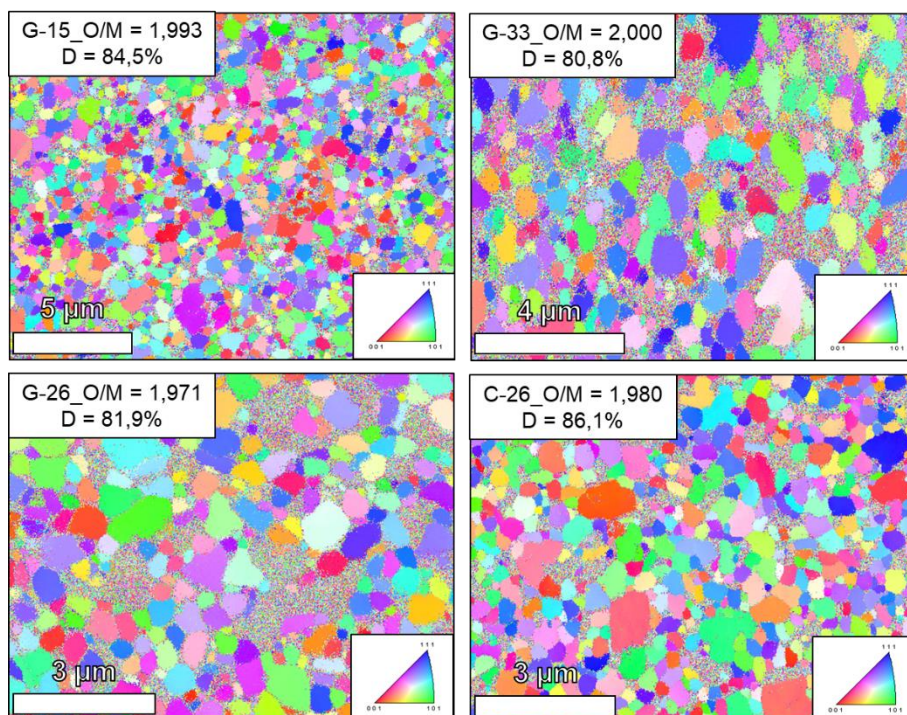


Figure 85. Cartographies IPF obtenues par MEB-EBSD pour les échantillons G-15, G-26, G-33 et C-26 les plus denses et les moins denses obtenus après frittage.

3.3.1.2 Résultat des cartographies EBSD

Des exemples de microstructures, issues de cartographies EBSD, pour trois échantillons G-15, G-26, G-33 et C-26 ayant des densités relatives post-frittage différentes, sont présentés sur la Figure 86.

Les microstructures obtenues pour les échantillons G-15 et G-26 ne font pas ressortir des disparités de taille de grains importantes, contrairement à ce qui est observé pour les échantillons G-33 et C-26. Pour ces derniers, il semble y avoir plus de gros grains répartis de manière aléatoire au sein d'une matrice plus fine.

Dans le cas des échantillons G-33, ces macro-grains (d'une dizaine de micromètre, pour la pastille la plus dense) sont visibles quel que soit la densité relative post-frittage. Pour les échantillons C-26 les disparités de taille de grains sont visibles uniquement lorsque la densité relative est faible. Cela est le signe que cette disparité se résorbe avec la progression de la densification. La seule possibilité physique pouvant expliquer cette observation est que, pour les échantillons C-26, ces gros grains soient constitués soit d'amas mal broyés pendant la phase de cobroyage, soit de fractions d'agglomérats ayant localement densifiés sur eux même rapidement dans les premiers stades du frittage.

Sinon, là-encore et quel que soit l'échantillon, la morphologie des grains est globalement équiaxe et caractéristique d'un matériau céramique polycristallin fritté.

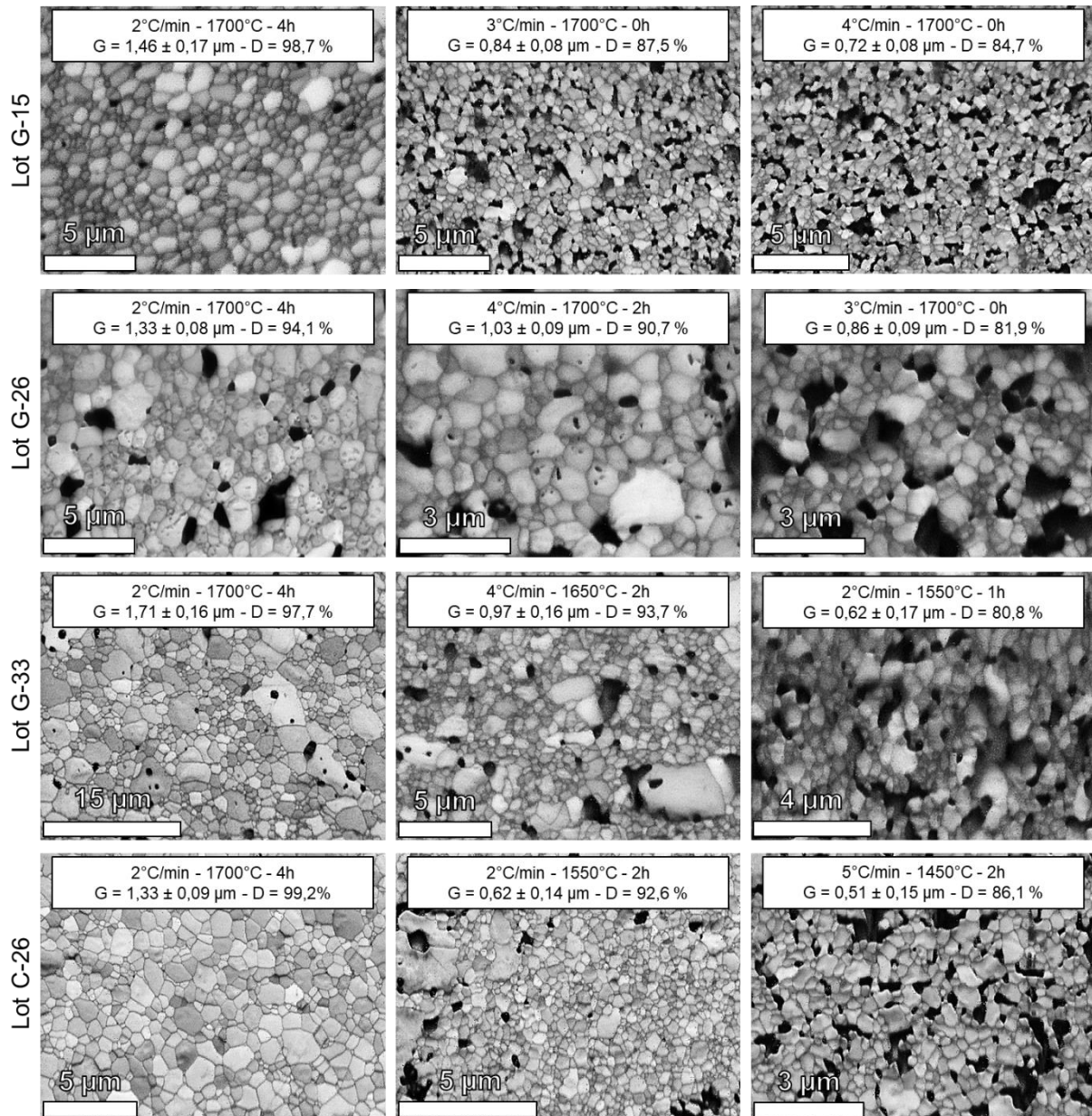


Figure 86. Exemples de cartographies EBSD après reconstruction des joints de grains dans l'échantillon le plus dense, l'échantillon le moins dense et un échantillon de densité intermédiaire pour G-15, G-26, G-33 et C-26.

3.3.2. Taille de grains moyenne post-frittage pour les échantillons d'intérêt pour l'étude

Pour calculer la taille de grains moyenne des échantillons frittés, des cartographies EBSD avec reconstruction des joints de grains ont été utilisées. Le Tableau 23 regroupe les résultats de densité relative, de taille de grains moyenne (maximum du mode principal des distributions surfaciques) et du rapport O/M post-frittage pour les échantillons qui seront considérés pour la construction de trajectoire de frittage par la suite. Le Tableau 24 regroupe la taille des cristallites mesuré par intercepts et la densité à crue géométrique moyenne des échantillons pour chaque

lot issu de la granulation cryogénique. Pour information, le détail des distributions en taille de grains pour chaque échantillon sont disponibles en Annexe C et Annexe D.

Tableau 23. Densité relative, taille de grains et rapport O/M pour tous les échantillons G-15, G-26, G-33 et C-26 qui sont pris en compte pour la réalisation de trajectoires de frittage.

Echantillons	O/M post-frittage	Densité relative (%) Écart-type : $\pm 0,5$ %	EBSD-DCE
			Taille de grains (maximum du mode principal) (μm)
G-15	1,993	98,7	$1,46 \pm 0,17$
		96,7	$1,33 \pm 0,08$
		87,0	$0,84 \pm 0,08$
		85,0	$0,72 \pm 0,08$
		84,2	$0,72 \pm 0,08$
G-26	1,971	94,1	$1,33 \pm 0,08$
		90,7	$1,03 \pm 0,09$
		81,9	$0,86 \pm 0,09$
G-33	2,000	97,7	$1,71 \pm 0,16$
		93,7	$0,97 \pm 0,16$
		90,3	$0,86 \pm 0,09$
		89,4	$0,77 \pm 0,17$
		80,8	$0,62 \pm 0,17$
	1,994	$98,0$	$1,78 \pm 0,13$
	1,981	$98,0$	$2,03 \pm 0,13$
C-26	1,980	99,2	$1,33 \pm 0,09$
		97,1	$0,73 \pm 0,14$
		92,6	$0,62 \pm 0,14$
		86,1	$0,51 \pm 0,15$

Tableau 24. Taille des cristallites par la méthode des intercepts et densité géométrique à crue moyenne des échantillons pour les différents lots de granules.

Lot de granules	G-15	G-26	G-33
Taille des cristallites (μm)	$0,33 \pm 0,02$	$0,34 \pm 0,02$	$0,35 \pm 0,03$
Densité géométrique moyenne à crue (%)	$57,7 \pm 0,3$	$58,6 \pm 0,4$	$59,6 \pm 0,5$

3.3.3. Influence du rapport O/M sur la taille de grains moyenne post-frittage

L'influence du rapport O/M sur la taille des grains a été étudiée à partir des trois mêmes pastilles du lot G-33 que ceux retenus pour l'étude de la porosité (rapports O/M post-frittage de 2,000, 1,994 et 1,981). Les distributions des tailles de grains obtenues pour ces trois pastilles sont monomodales et présentent une queue de pic élargie (Figure 87). Malgré les différents rapports O/M post-frittage, les tailles des grains de ces trois échantillons sont très proches. Ainsi le rapport O/M ne semble pas avoir d'impact significatif sur la valeur et la répartition de la taille de grains.

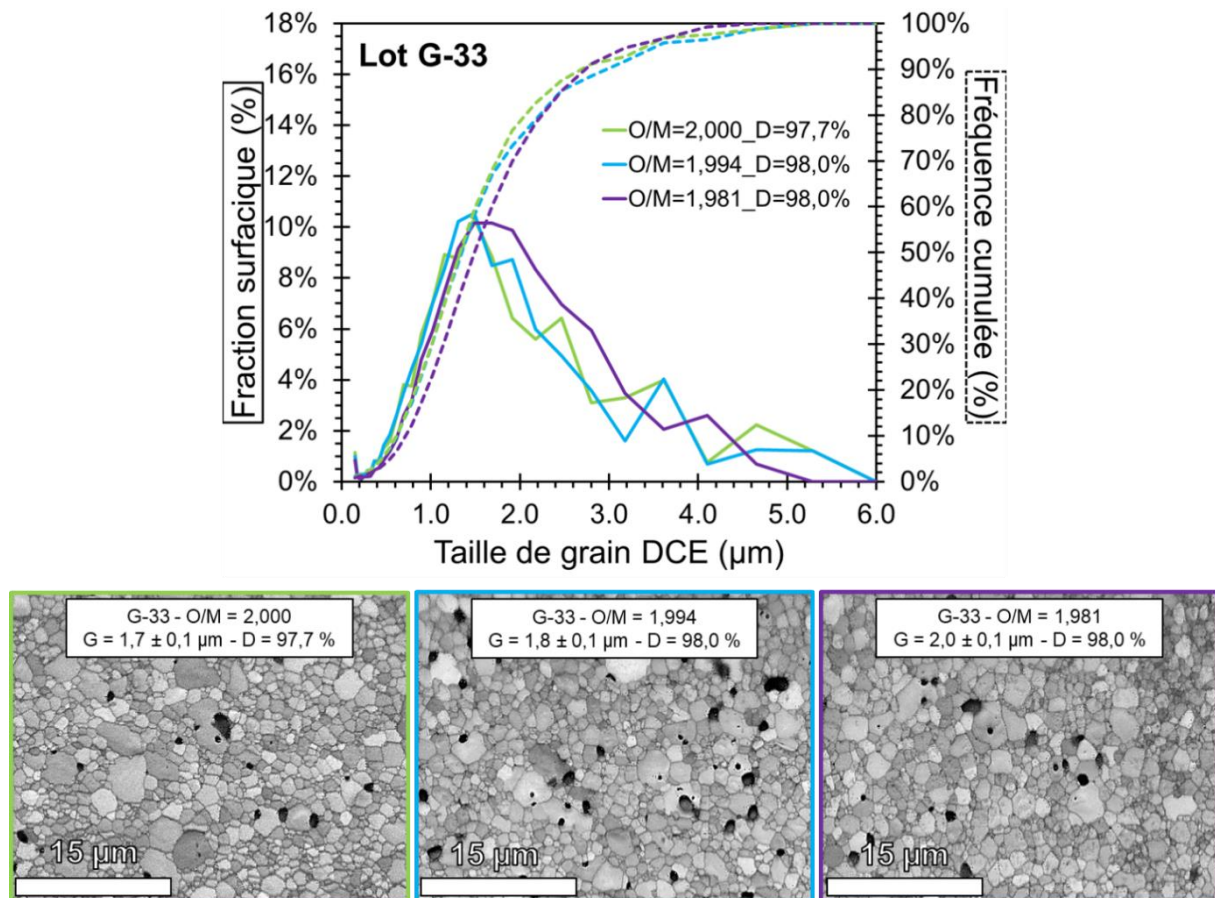


Figure 87. Distribution de la taille de grains et cartographies EBSD après reconstruction des grains des échantillons G-33 pour trois rapports O/M post frittage (2,000, 1,994 et 1,981).

4. Mécanismes de densification et de croissance granulaire impliqués lors du frittage

4.1. Trajectoire de frittage

À partir de la densité relative et de la taille de grains de chaque échantillon (crus et frittés), il est possible de construire la trajectoire de frittage, représentée en Figure 88, pour les quatre types d'échantillons étudiés. Dans le cas des échantillons G-15, G-26 et G-33, élaborés à partir d'une poudre synthétisée par granulation cryogénique, les points expérimentaux semblent appartenir à une même trajectoire. Celle-ci est donc indépendante non seulement de la température de frittage, de la durée du palier isotherme et de la vitesse de montée en température, mais également de la teneur en Pu/(U+Pu) et du rapport O/M post-frittage, donc implicitement de l'atmosphère de frittage (valeur du potentiel d'oxygène appliqué à la température de frittage). Pour les échantillons C-26, le nombre de conditions de frittage investiguées est à ce jour bien plus restreint. Il semble cependant que, là aussi, tous les points expérimentaux appartiennent à une unique trajectoire. À noter également que la trajectoire de frittage inhérente aux échantillons élaborés à partir d'une poudre cobroyée se positionne de manière nette sous celle relative aux échantillons élaborés à partir d'une poudre synthétisée par granulation cryogénique. Le cobroyage permet ainsi d'obtenir une taille de grains plus faible pour une densité relative post-frittage donnée. Ainsi, pour une méthode de synthèse de poudre donnée (granulation cryogénique ou cobroyage), la taille de grains des échantillons frittés peut être décrite comme une fonction monotone de la densité relative. Une multitude de conditions expérimentales de frittage peuvent conduire à la même microstructure, comme cela a été récemment signalé pour d'autres oxydes radioactifs [LLRN20].

Enfin, le fait qu'à une densité relative donnée ne corresponde qu'une seule taille de grains valide l'hypothèse forte (Chapitre 1, Partie 3.4) permettant de calculer l'énergie d'activation de densification par les méthodes CRH (*Constant Rates of Heating*) et MSC (*Master Sintering Curve*).

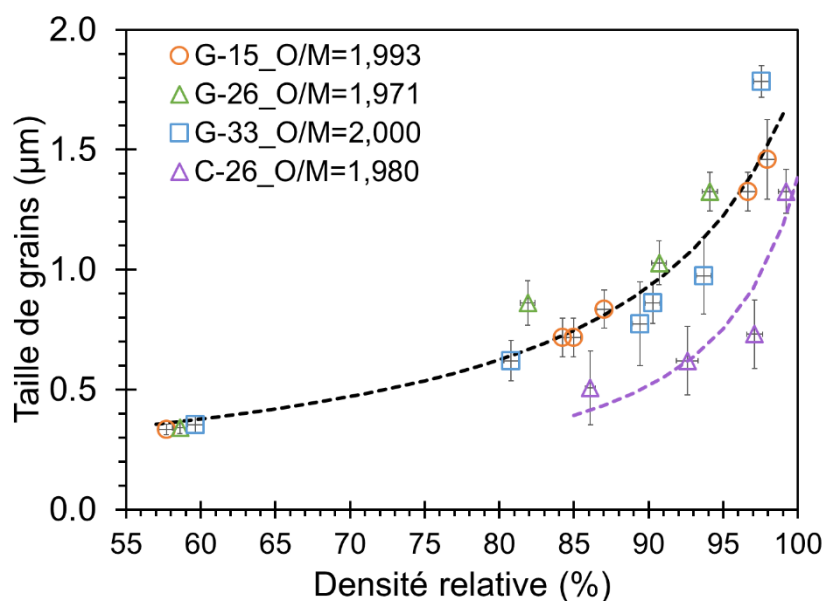


Figure 88. Trajectoires de frittage (taille de grains en fonction de la densité relative) pour les quatre types d'échantillons étudiés. Les motifs représentent les points expérimentaux et les lignes de pointillés les résultats d'affinement des deux trajectoires (échantillons G-15, G-26 et G-33, d'une part, et C-26, d'autre part). Les valeurs du rapport O/M post-frittage pour chaque échantillon sont indiquées à côté des motifs.

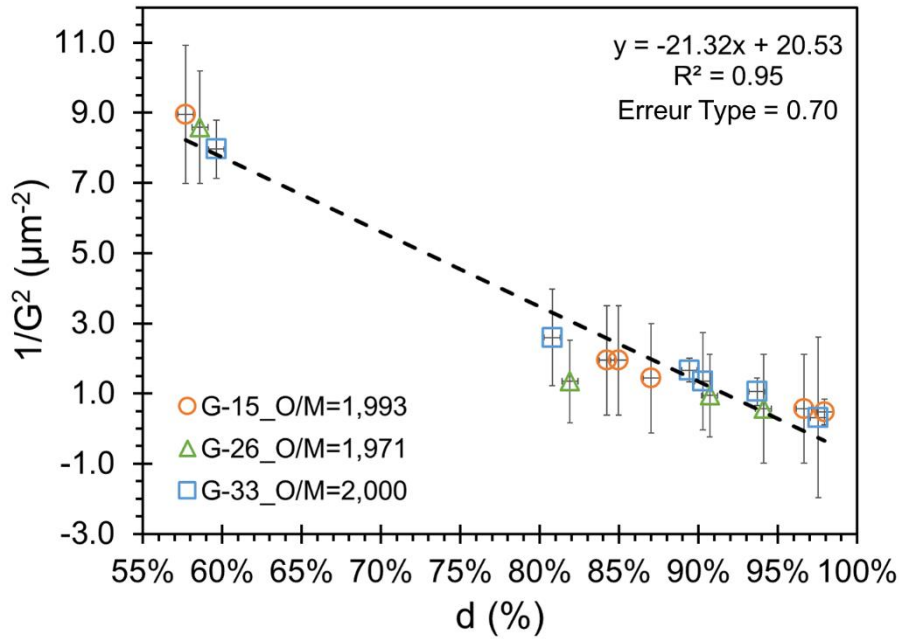
4.2. Mécanismes de densification et de croissance granulaire

4.2.1. Cas des échantillons frittés issus de la granulation cryogénique

Les points expérimentaux constitutifs de la trajectoire de frittage inhérente aux échantillons G-15, G-26 et G-33 et présentée en partie 4.1 ont été interpolés par les expressions théoriques résumées dans le Tableau 5 du Chapitre 1, Partie 3.3. La meilleure qualité d'ajustement, mise en évidence par un facteur de détermination le plus élevé possible et une erreur type la plus faible possible, permet la détermination des mécanismes contrôlant la densification et la croissance granulaire.

Suite à cette analyse, trois ajustements donnent des coefficients de corrélation satisfaisants (0,95) et des erreurs types faibles (de 0,12 à 0,70). Comme le montre la Figure 89, ils correspondent aux cas où : la densification est contrôlée par la diffusion aux joints de grains et la croissance granulaire par les joints de grains, la densification est contrôlée par la diffusion en volume et la croissance granulaire par les joints de grains, la densification est contrôlée par la diffusion aux joints de grains et la croissance granulaires par les pores avec une diffusion en phase gazeuse limitée par l'étape d'évaporation condensation.

Densification contrôlée par la diffusion aux joints de grains et croissance granulaire contrôlée par les joints de grains



Densification contrôlée par la diffusion en volume et croissance granulaire contrôlée par les joints de grains

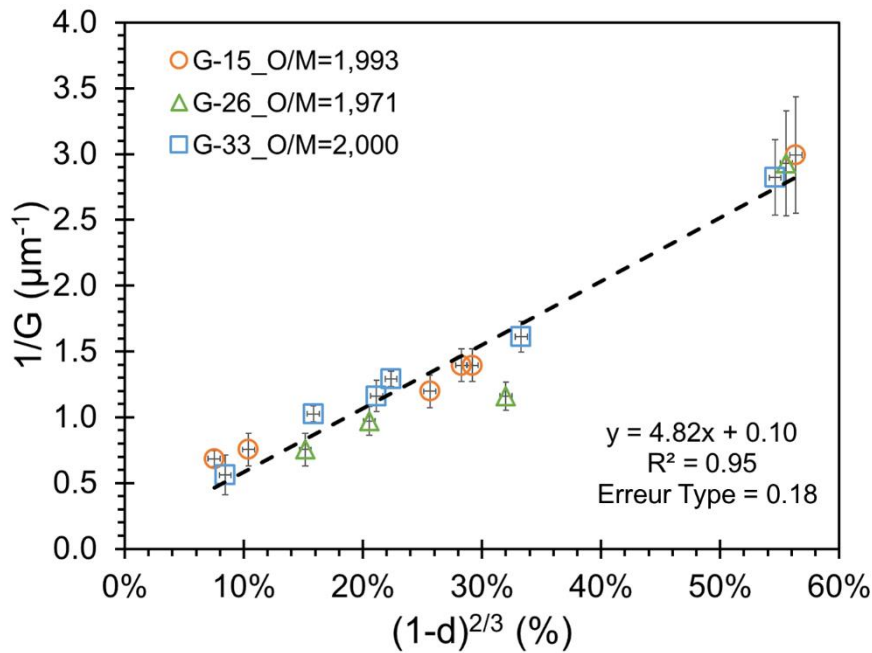


Figure 89. Meilleures interpolations des points expérimentaux par les expressions théoriques résumées dans le Tableau 5 du Chapitre 1, Partie 3.3, avec G la taille de grains (μm) et d la densité relative, pour les échantillons G-15, G-26 et G-33.

Densification contrôlée par la diffusion aux joints de grains et croissance granulaire contrôlée par les pores avec une diffusion en phase gazeuse qui est limitée par l'étape d'évaporation/condensation

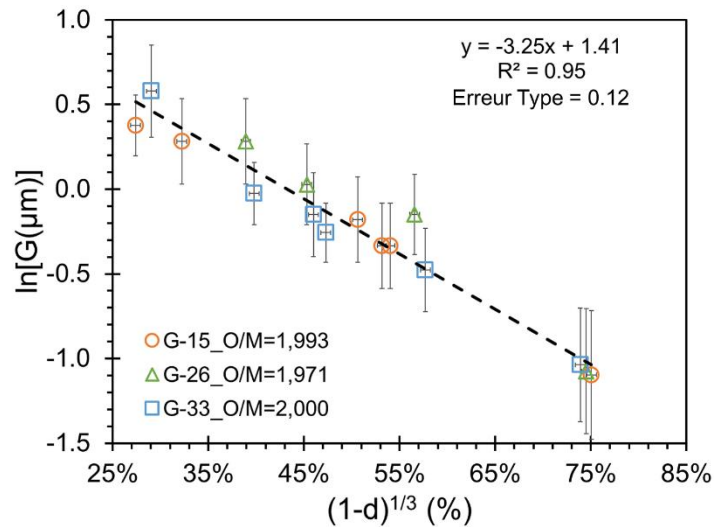


Figure 89. Meilleures interpolations des points expérimentaux par les expressions théoriques résumées dans le Tableau 5 du Chapitre 1, Partie 3.3, avec G la taille de grains (μm) et d la densité relative, pour les échantillons G-15, G-26 et G-33.

4.2.2. Cas des échantillons frittés issus du cobroyage

La même démarche a été appliquée pour les échantillons C-26. L'interpolation qui donne le coefficient de corrélation le plus élevé (0,94) et l'erreur type la plus faible (0,42) est représenté en Figure 90. Elle correspond à une densification contrôlée par la diffusion aux joints de grains et à une croissance granulaire contrôlée par les joints de grains.

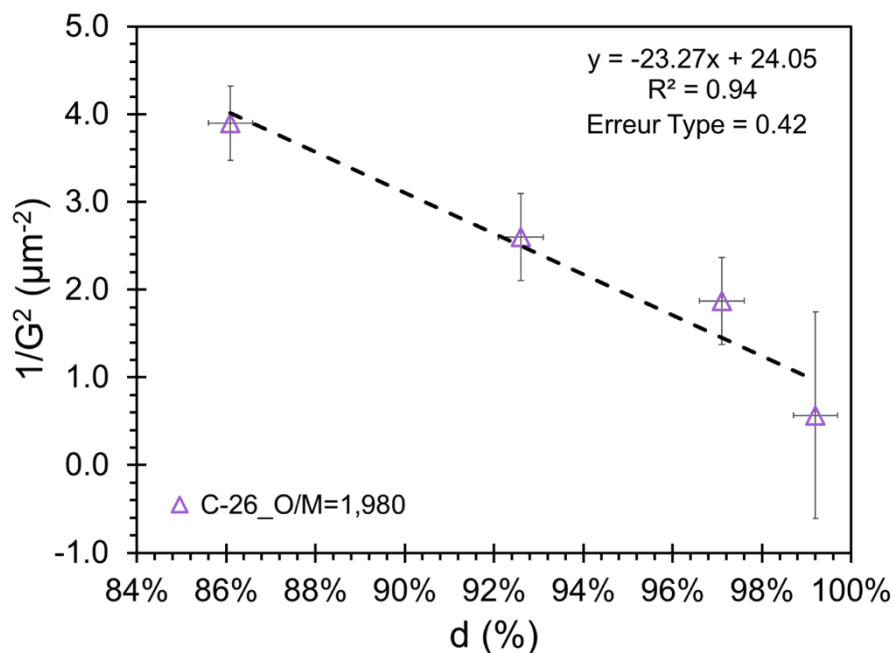


Figure 90. Meilleures interpolations des points expérimentaux par les expressions théoriques résumées dans le Tableau 5 du Chapitre 1, Partie 3.3, avec G la taille de grains (μm) et d la densité relative, pour les échantillons C-26.

Pour les conditions de potentiel d'oxygène et de température adoptées pour notre étude, il semble donc que quelle que soit la teneur en Pu/(U+Pu) et la méthode de synthèse des poudres (granulation cryogénique versus cobroyage) utilisées pour la mise en forme des échantillons, les mécanismes impliqués lors du frittage soient : une densification contrôlée par la diffusion aux joints de grains et une croissance granulaire contrôlée par les joints de grains.

Il est cependant à noter que l'interpolation des divers points expérimentaux, relatifs aux différents échantillons d'intérêt, donne aussi, pour certaines autres configurations de mécanisme de densification et de croissance granulaire, des coefficients de détermination proches de 0,9. Pour donner plus de force à notre conclusion, il est donc important de calculer, dans un premier temps, l'énergie d'activation de densification.

4.2.3. Énergie d'activation apparente de densification

Le tracé des cartes de frittage a montré qu'à une valeur de densité relative donnée ne correspond qu'une seule valeur de taille de grains, ceci quel que soit le type de poudre utilisé lors de la mise en forme des échantillons (granulation cryogénique versus cobroyage), la teneur Pu/(U+Pu) et le chemin thermique suivi. Ainsi, il est possible de calculer les valeurs d'énergie d'activation de densification par les méthodes MSC et CRH.

4.2.3.1 Calcul par la méthode CRH (Constant Rates of Heating)

Pour les échantillons G-15, G-26 et G-33, les résultats du calcul de l'énergie d'activation de densification sont résumés sur la Figure 91. Quelle que soit la teneur en Pu/(U+Pu) et le rapport O/M mesuré à la fin des essais une fois revenu à température ambiante, les droites générées semblent globalement parallèles entre elles. L'énergie d'activation apparente de densification déterminée pour les échantillons G-15 est de 508 ± 30 kJ/mol. Elle est de 457 ± 75 kJ/mol pour les échantillons G-26 et de 476 ± 60 kJ/mol pour les échantillons G-33. En tenant compte des écarts-types, ces valeurs peuvent donc être considérées comme étant similaires.

De ce fait, une valeur moyenne de l'énergie d'activation apparente de densification, obtenue, est évaluée à 483 ± 50 kJ/mol, quels que soient la teneur en Pu/(U+Pu) et le rapport O/M final des échantillons Cette valeur est dans la gamme des énergies d'activation de densification rapportées dans la littérature pour ce type de matériaux [DeBC01, HLDB13, LLRN20, NHKS20].

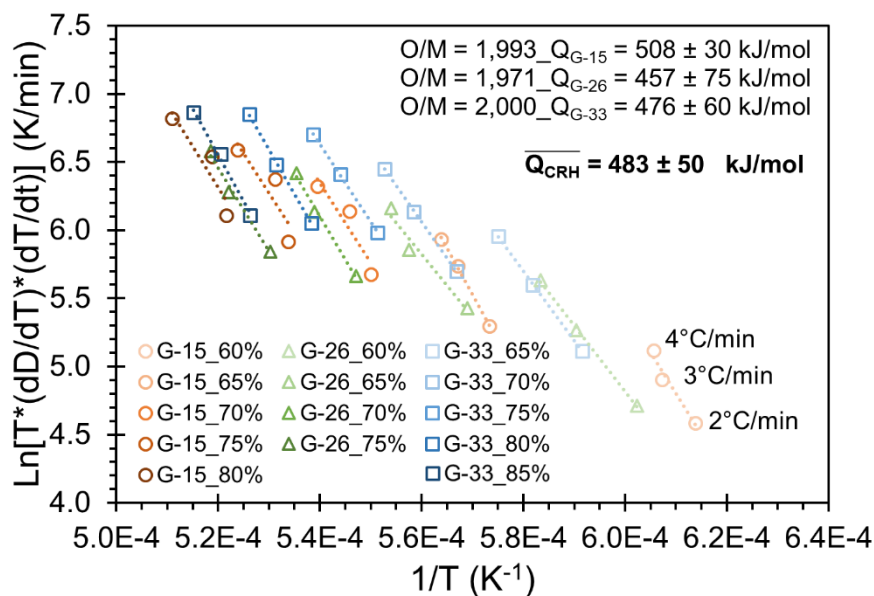


Figure 91. Détermination de l'énergie d'activation apparente de densification par la méthode CRH pour les différents échantillons mis en forme et frittés à partir de poudres synthétisées par granulation cryogénique.

Le traitement pour l'obtention d'une énergie d'activation de densification pour les échantillons C-26 a été réalisé avec les vitesses de 2, 3 et 4°C/min, conformément à ce qui avait été réalisé pour les échantillons issus de poudres mise en forme par granulation cryogénique, à une différence près. En effet, au regard des résultats présentés en Chapitre 3, Partie 2.2, il y a clairement deux mécanismes de densification suivant que l'on se situe au-dessous ou au-dessus d'une densité relative supérieure à 70 %. Ainsi, seule la contribution du second mécanisme,

intervenant au-dessus de 70 % de densité relative, est étudiés car il correspond aux stades intermédiaire et final de frittage.

L'énergie d'activation de densification estimée pour les échantillons C-26 est de l'ordre de 571 ± 85 kJ/mol, comme cela est visible sur la Figure 92.

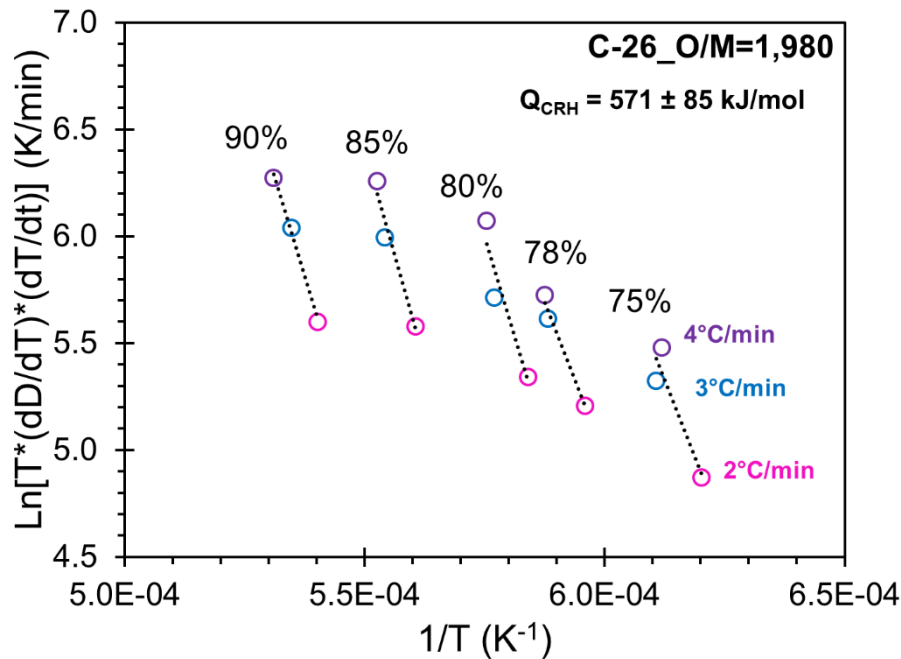
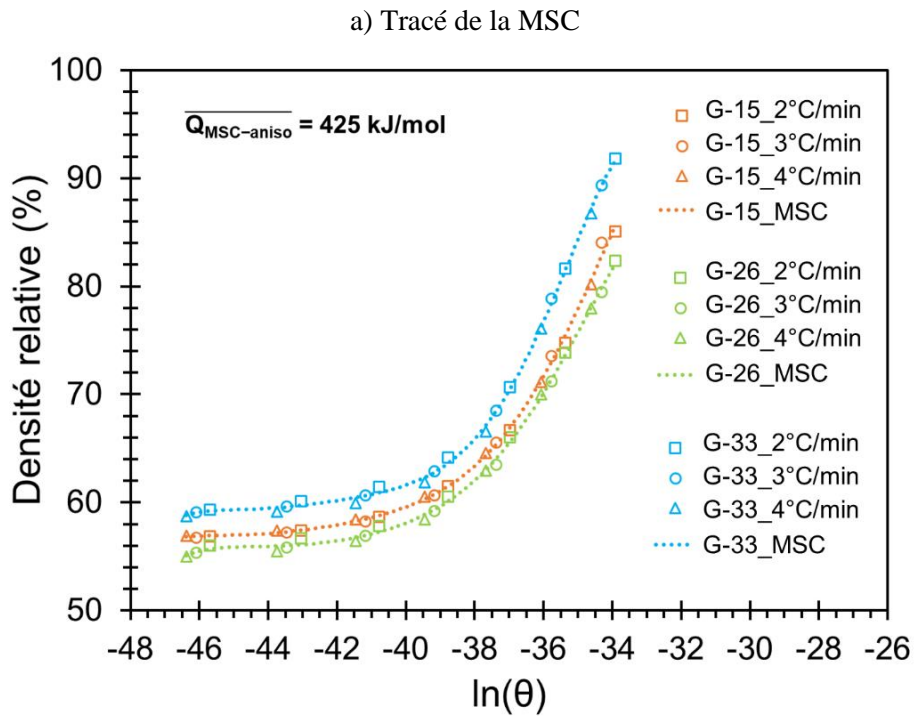


Figure 92: Détermination de l'énergie d'activation apparente de densification par la méthode CRH pour les différents échantillons mis en forme et frittés à partir de la poudre cobroyée C-26.

4.2.3.2 Calcul par la méthode MSC (Master Sintering Curve)

La méthode MSC a également été appliquée, en combinant les analyses relatives aux échantillons G-15, G-26 et G-33, via le calcul d'un travail de frittage unique (Figure 93.a). Une valeur commune de l'énergie d'activation de densification par minimisation des résidus au carré est obtenue (Figure 93.b). Elle est égale à 425 kJ/mol et est, de par la procédure de calcul adoptée, indépendante de la teneur en Pu/(U+Pu) et du rapport O/M final des échantillons frittés. Cette valeur obtenue par la méthode MSC est compatible avec celle obtenue par la méthode CRH.



b) Somme des résidus au carré

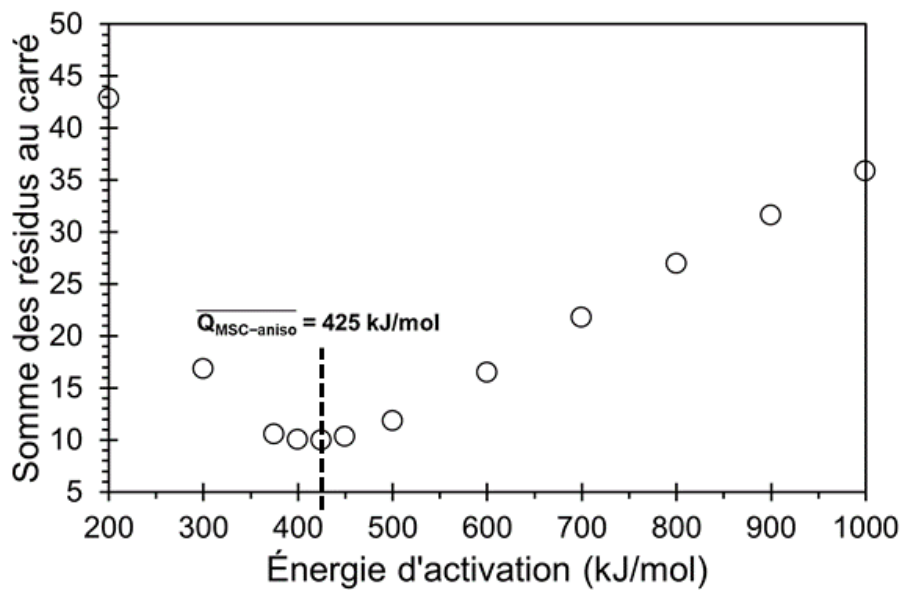


Figure 93. Détermination de l'énergie d'activation apparente de la densification par la méthode MSC pour les échantillons G-15, G-26 et G-33 issus de granulation cryogénique. a) Tracé de la MSC pour les trois vitesses de chauffe égales 2, 3 et 4°C/min (les motifs sont représentatifs des points expérimentaux et les pointillés de la courbe calculée) ; b) Somme des résidus aux carrés totaux pour le calcul d'une énergie d'activation commune par la méthode MSC.

En procédant de même pour les échantillons C-26, l'énergie d'activation de densification est évaluée à 525 kJ/mol en Figure 94.a) et b).

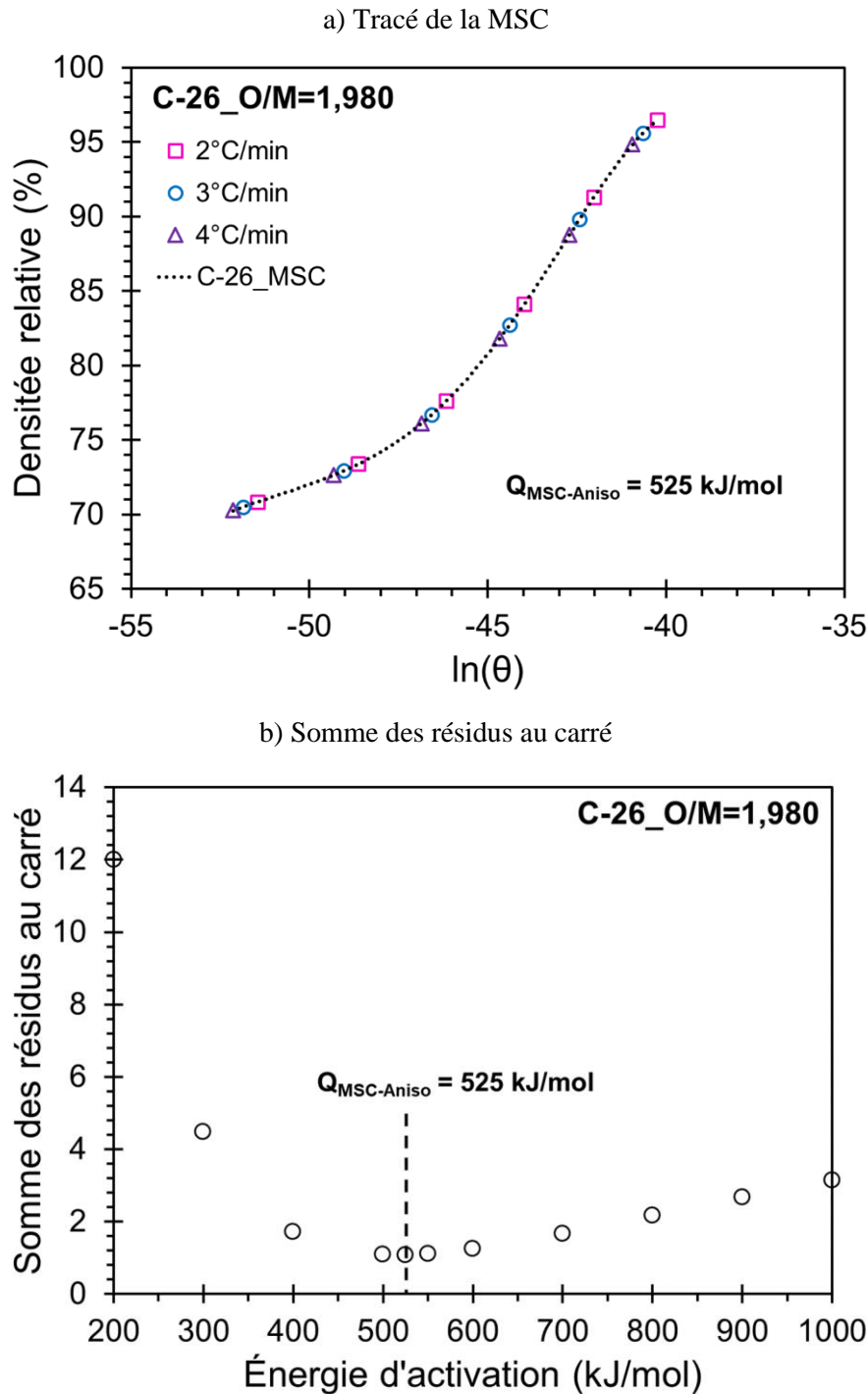


Figure 94. Détermination de l'énergie d'activation apparente de la densification pour les échantillons C-26 issus d'un cobroyage. a) Tracé de la MSC pour les trois vitesses de chauffe égales 2, 3 et 4°C/min (les motifs sont représentatifs des points expérimentaux et les pointillés de la courbe calculée). b) Somme des résidus au carré pour la méthode MSC.

4.2.3.3 Bilan des calculs d'énergie d'activation

Au final, en mixant les différentes valeurs des énergies d'activation de densification obtenues par les méthodes MSC et CRH, on obtient d'une part, une énergie d'activation de densification de l'ordre de 454 ± 64 kJ/mol pour les échantillons G-15, G-26 et G-33. Cette valeur est indépendante de la teneur en Pu/(U+Pu) et des conditions atmosphériques de frittage (potentiel d'oxygène) et donc du rapport O/M post-frittage. D'autre part, une énergie d'activation de l'ordre de 548 ± 33 kJ/mol est obtenue pour les échantillons C-26.

Noyau [Noya12] a obtenu une valeur égale à environ 506 kJ/mol pour la diffusion aux joints de grains des cations plutonium dans $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$. Cette valeur est en phase avec celles qui a été avons mesurée pour sur les différents types d'échantillons. Comme mentionné dans le Chapitre 1, Partie 2.4.3, ce sont les atomes de plutonium qui se déplacent le moins vite, la densification est contrôlée par la diffusion aux joints de grains des cations plutonium, ceci quel que soit la méthode de synthèse des poudres utilisées pour la mise en forme des échantillons (granulation cryogénique versus cobroyage), la teneur Pu/(U+Pu) et les conditions environnementales de frittage (potentiel d'oxygène).

En partant du principe que la diffusion aux joints de grains contrôle la densification des différents échantillons investigués, le coefficient de diffusion aux joints de grains a été calculé à partir des résultats de dilatométrie (pour chaque échantillon, le cycle consistant à chauffer avec une vitesse de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ et à rester 4 h à 1700°C a été choisi), au moyen de la relation (51) (Chapitre 2, Partie 4.6).

$$\frac{d(D)}{dt} = 400 \frac{V_m \gamma_{sv} \delta_{JdG} D_{JdG}}{R T G^4} \quad (51)$$

Pour rappel, l'épaisseur de joint de grains, δ_{JdG} , a été fixée à 1 nm (valeur typique de la littérature), l'énergie de surface solide-vapeur, γ_{sv} , a été fixée à $1 \text{ J}/\text{m}^2$ (valeur typique de la littérature) et V_m est calculé pour chaque teneur (soit $2,45 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$ pour Pu/(U+Pu) = 15 % mol et $2,44 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$ pour Pu/(U+Pu) = 26 et 33 % mol).

Les résultats du calcul sont présentés en Figure 95 et dans le Tableau 25 et sont comparés à ceux obtenus par Noyau pour la diffusion du plutonium aux joints de grains. D'une part, les résultats expérimentaux sont en bonne adéquation avec ceux de Noyau relatifs à la diffusion aux joints de grains du plutonium, lorsque la densité relative est supérieure à environ 70 % (pour les échantillons issus des lots de granules) et 80 % (pour l'échantillon du lot cobroyé). D'autre part, il semble exister un deuxième régime, lorsque la densité relative est inférieure à

70 % (pour les échantillons issus des lots de granules) et 80 % (pour l'échantillon du lot cobroyé), qui est caractérisé par une énergie d'activation sensiblement plus faible, de l'ordre de 250 kJ/mol, quel que soit le type d'échantillons, et où nos valeurs calculées de coefficient de diffusion sont sensiblement différentes de celles de Noyau.

Bien qu'un tel changement de régime n'ait pas été identifié en utilisant les approches CRH et MSC, un autre mécanisme que la diffusion aux joints de grains des cations plutonium pourrait donc contrôler le début de la densification. À ce stade des investigations, il n'y a pas de scénario robuste explicatif.

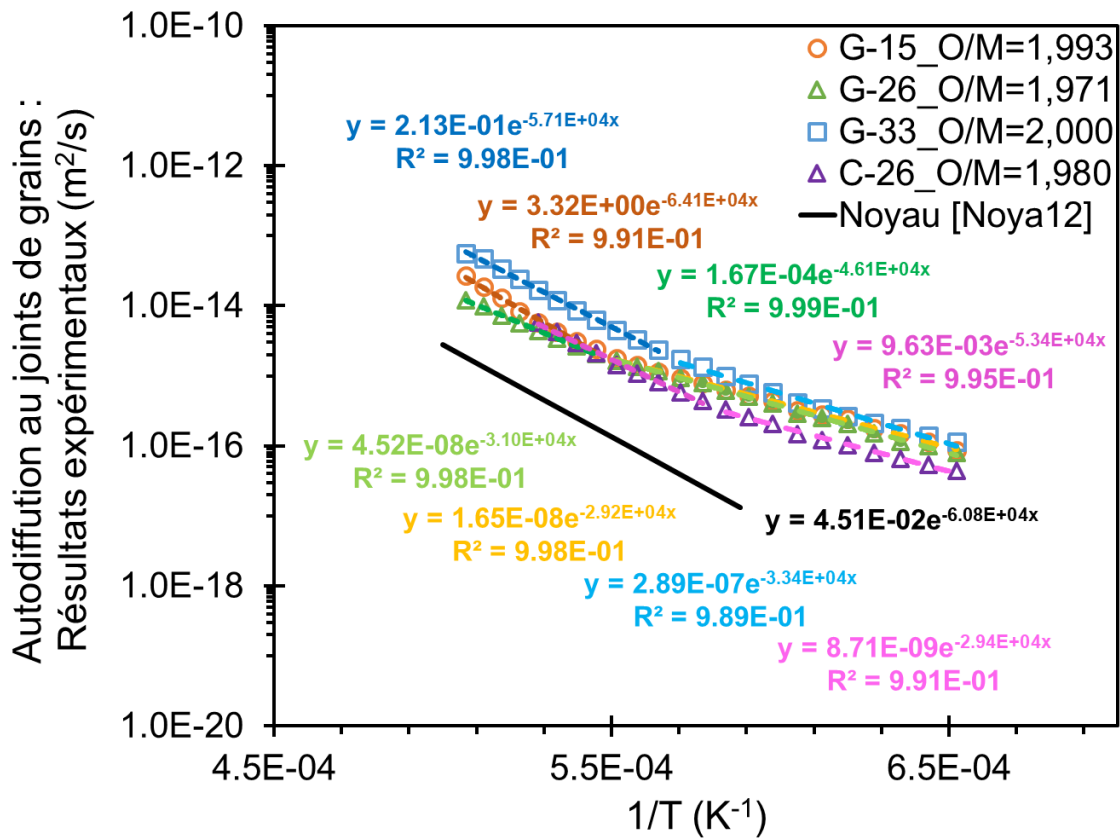


Figure 95. Échantillons G-15, G-26, G-33 et C-26. Calcul du coefficient de diffusion aux joints de grains à partir des expériences de frittage conduites avec une vitesse de chauffe de 2°C/min et un palier de 4 h à 1700°C. Comparaison avec les résultats de Noyau [Noya12].

Tableau 25. Récapitulatif des valeurs de coefficients de l'autodiffusion aux joints de grains en fonction de la température pour l'ensemble des échantillons G-15, G-26, G-33 et C-26.

Échantillons_O/M	Plage de température (°C)	Plage de densité relative (%)	Facteur pré-exponentiel (m ² /s)	Énergie d'activation (kJ/mol)
G-15_1,993	1260-1540	58-70	1,65.10 ⁻⁸	243
	1540-1700	70-86	3,32	533
G-26_1,971	1260-1560	57-70	4,52.10 ⁻⁸	258
	1560-1700	70-83	1,67.10 ⁻⁴	389
G-33_2,000	1260-1500	60-70	2,89.10 ⁻⁷	278
	1500-1700	70-92	2,13.10 ⁻¹	474
C-26_1,980	1260-1440	72-80	4,74.10 ⁻⁹	232
	1440-1620	80-92	2,40.10 ⁻³	420
Noyau [Noya12]	1472-1697	-	4,51.10 ⁻²	506

4.3. Modèle prédictif de frittage

4.3.1. Présentation du modèle

En étendant le concept de l'approche MSC aux conditions isothermes de frittage, il est possible de prédire l'évolution de la densité relative instantanée au cours de tout cycle thermique (comprenant des étapes anisothermes et isothermes) pour les différents échantillons d'intérêt. Pour cela, les mécanismes de densification sont considérés identiques mêmes pendant les phases isothermes et anisothermes de tous les cycles de frittage. Ensuite, les valeurs d'énergie d'activation obtenues par CRH et MSC sont moyennées. La valeur moyenne obtenue est utilisée comme valeur globale de l'énergie d'activation de densification dans le modèle MSC. Les énergies d'activation utilisées sont donc 454 kJ/mol et 548 kJ/mol pour l'ensemble des échantillons issus de la granulation cryogénique et les échantillons issus de cobroyage, respectivement.

Les résultats obtenus sont visibles sur la Figure 96 Figure 97, où les cycles calculés (Calc) sont comparés aux cycles expérimentaux (Exp). L'accord entre les valeurs calculées et expérimentales est visiblement correct pour les différents types d'échantillons. Le modèle reproduit cependant un peu moins bien les données expérimentales pour certains essais réalisés à faibles températures (1550°C pour le G-33 et 1450°C pour C-26).

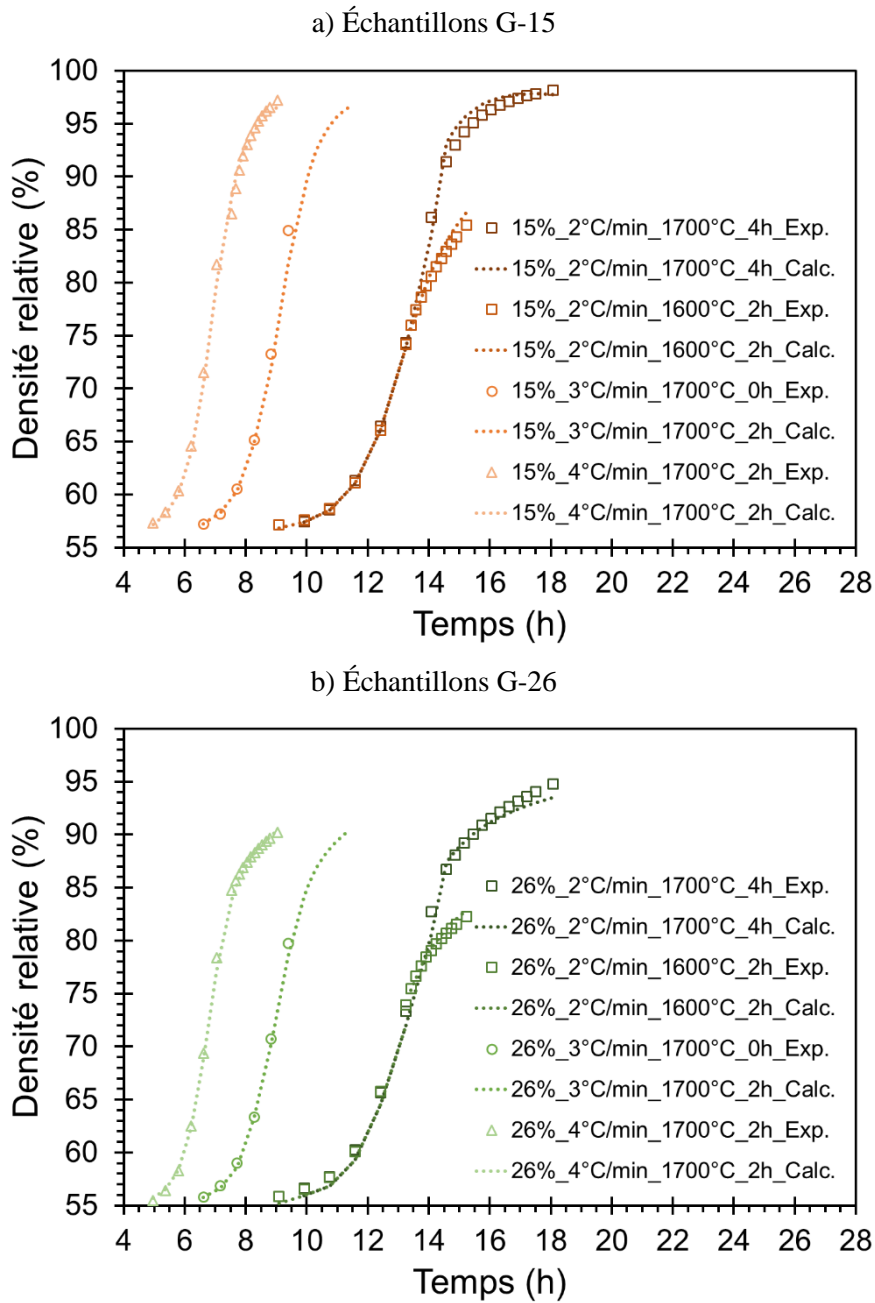


Figure 96. Application des concepts MSC anisotherme et isotherme pour prévoir l'évolution de la densité relative instantanée en fonction de la température pour n'importe quel cycle thermique.

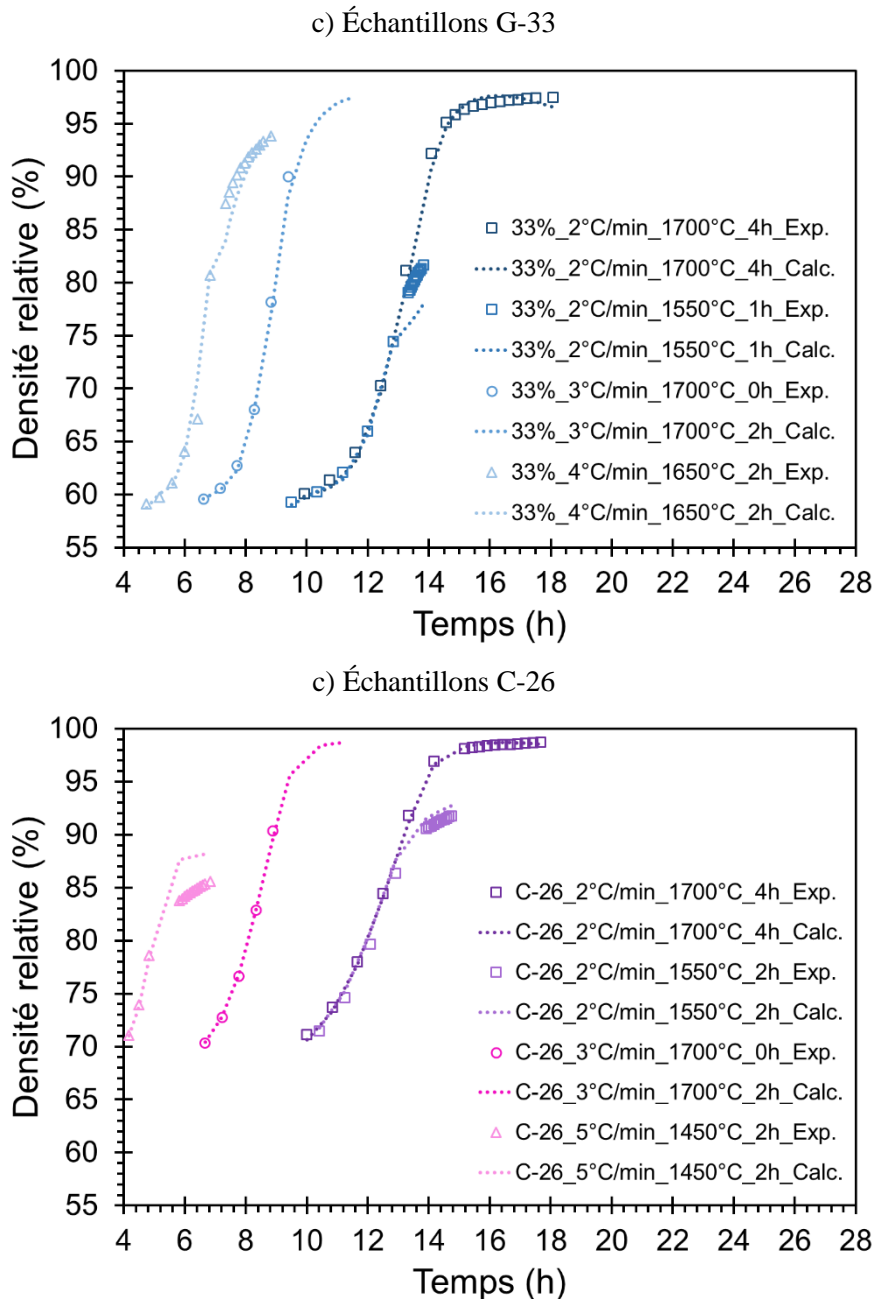


Figure 97. Application des concepts MSC anisotherme et isotherme pour prévoir l'évolution de la densité relative instantanée en fonction de la température pour n'importe quel cycle thermique.

4.3.2. Réalisation d'un cycle RNR optimisé

L'utilisation du modèle prédictif permet de concevoir un cycle de frittage optimisé du point de vue de sa durée et de sa consommation de ressources, tout en permettant d'atteindre une densité relative finale proche de 95 % (spécification du combustible MOX pour les réacteurs à neutrons rapides). Actuellement, un cycle standard pour ce type de combustible est réalisé avec une vitesse de chauffe de l'ordre de 2°C/min, en utilisant un palier de 4 h à 1700°C et avec une vitesse de refroidissement l'ordre de 6°C/min, ce qui donne un total d'environ 23 h.

Sur la Figure 98 sont présentés les cycles de frittage dits « courts », obtenus pour les différents échantillons d'intérêt de cette étude. La prédiction permet d'établir un cycle de frittage sensiblement plus court dans tous les cas, même si pour les échantillons G-26 ce gain est plus marginal. Ce gain moins significatif sur les échantillons G-26 est probablement lié aux conditions dégradées de granulation cryogénique, ce qui a eu un impact négatif sur la frittabilité, comme cela a été précisé dans le Chapitre 3, Partie 2.1.

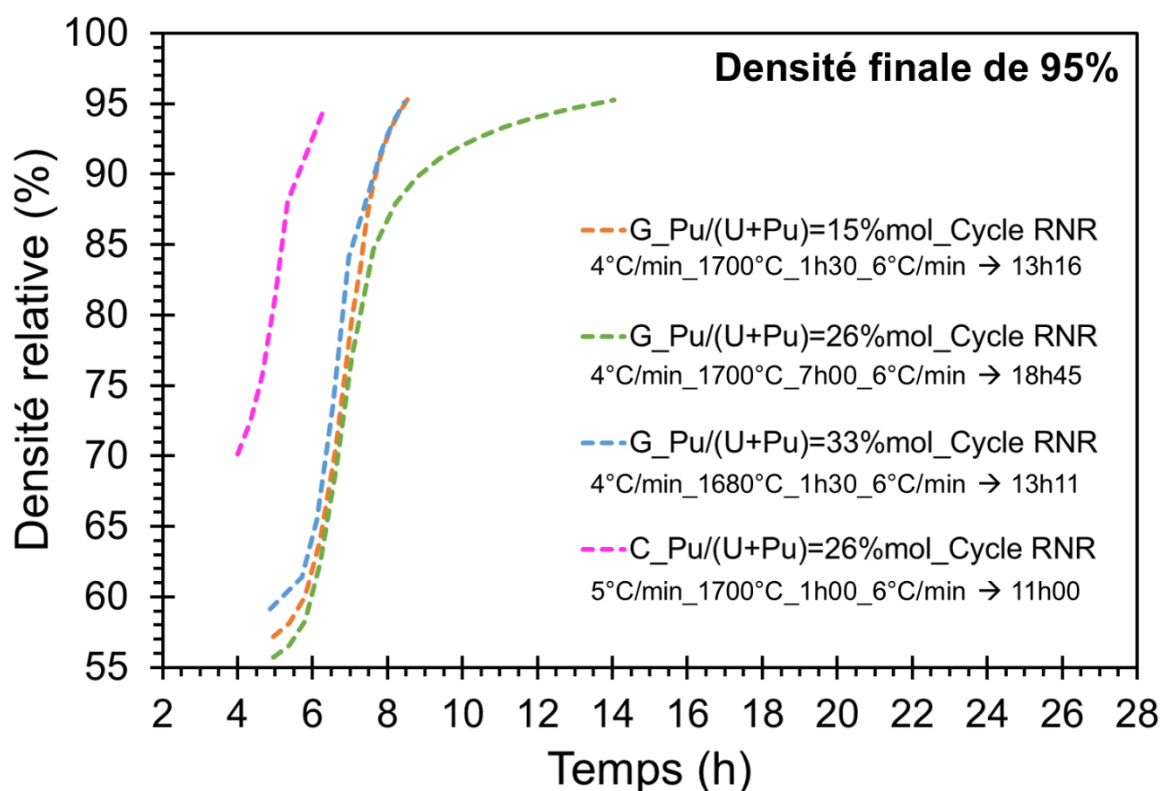


Figure 98. Évolution de la densité relative instantanée en fonction de la température pour un cycle RNR optimisé dit « court » à l'aide du modèle prédictif basé sur l'approche MSC pour les échantillons G-15, G-26, G-33 et C-26) (le refroidissement est non inclus dans le model prédictif mais le temps du refroidissement est inclus dans le calcul de la durée totale du cycle).

5. Conclusion

Cette étude a mis en évidence différents résultats au niveau de la densification. D'une part, conformément à ce qui est attendu dans la littérature, la teneur en plutonium a un impact non négligeable sur l'étape de densification. Ainsi, plus la teneur en plutonium est élevée plus la température de la vitesse maximale de densification est faible. Cependant, même si une plus grande teneur en Pu est bénéfique pendant l'étape anisotherme de frittage, le gain de densité acquis durant cette dernière s'effondre pendant le palier en température. De plus, l'augmentation de la teneur en plutonium semble favoriser l'augmentation de la taille des porosités résiduelles.

D'autre part, contrairement à ce qui est avancé dans la littérature, l'atmosphère de frittage (dans la gamme étudiée dans cette étude) ne semble pas avoir d'impact que ce soit sur la densification pendant le frittage ou sur la microstructure finale (taille de grains, taille de la porosité résiduelle) des frittés.

Pour l'ensemble les échantillons issus des deux procédés d'élaboration des poudres (granulation cryogénique et cobroyage), indépendamment de la teneur en plutonium et du rapport O/M, la densification en température semble contrôlée par l'autodiffusion du plutonium aux joints de grains et la croissance granulaire semble contrôlée par les joints de grains. La valeur moyenne d'énergie d'activation globale de densification pour l'ensemble des échantillons de granulation est évaluée à 454 ± 64 kJ/mol et à 548 ± 33 kJ/mol pour ceux du lot cobroyé. Ces énergies, en plus d'être assez proches entre elles, sont en bon accord avec celles recensées dans la littérature pour la diffusion aux joints de grains du plutonium dans un oxyde mixte (U,Pu)O₂.

Enfin à l'issue des calculs des énergies d'activation, des modèles prédictifs de frittage ont pu être établis en prenant en compte les étapes anisothermes et isothermes d'un cycle de frittage. Ils permettent la prédiction de l'évolution de la densité relative au cours de n'importe quel cycle thermique (vitesse de chauffage, température de palier et temps de maintien en température) et ce pour l'ensemble des échantillons étudiés. En se basant sur la trajectoire de frittage on peut également avoir accès à la taille de grains post-frittage correspondante.

Chapitre 4 :

Homogénéité U/Pu

1. Introduction

L'objet de ce chapitre est de présenter les résultats de caractérisations microstructurales de plusieurs échantillons étudiés dans les chapitres précédents, afin de mettre en évidence leur évolution en cours de frittage et d'analyser l'impact des conditions de fabrication. Les méthodes de mesure appliquées ont été sélectionnées afin de permettre une caractérisation la plus complète possible, à différentes échelles. Pour l'analyse des phases cristallines, la diffraction des rayons X a été retenue. Pour l'homogénéité de distribution des éléments chimiques U/Pu, la microsonde électronique et la spectroscopie Raman ont été choisies. Enfin, pour une caractérisation de la microstructure à une échelle très fine, une lame mince a été préparée et observée par microscopie électronique en transmission. Pour rappel, plusieurs mois se sont écoulés entre les analyses réalisées dans ce chapitre et le frittage des échantillons. De plus pour la majorité du temps les pastilles ont été stockées sous air dans les BâG. Par conséquent, le rapport O/M des pastilles est considéré comme étant proche de la stœchiométrie au moment des analyses.

2. Analyse des phases cristallines par diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X, présentés en Figure 99, ont été obtenus pour les échantillons issus du cycle de frittage avec une vitesse de chauffe à $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 1700°C pendant 4 h. Lors du frittage le potentiel d'oxygène à 1700°C est fixé à -468 kJ/mol pour les échantillons G-15, G-26 et C-26 et à -415 kJ/mol pour ceux du lot G-33. Ces résultats de diffraction ont été collectés sur des fragments de pastilles broyées et peuvent donc être considérés comme représentatifs de la globalité des échantillons considérés. Pour tous les diffractogrammes, quel que soit l'échantillon, les pics correspondent à des phases de structure fluorine qui est la phase attendue pour des composés de type $(\text{U,Pu})\text{O}_2$. En regardant de plus près le zoom effectué sur la raie (311), un à deux épaulements sont détectés en plus de la raie principale. Les meilleurs affinements, réalisés par la méthode Le Bail [Leba05], ont ainsi été obtenus en prenant en considération deux ou trois phases isostructurales (deux phases $Fm-3m$ pour les échantillons G-15 et trois phases $Fm-3m$ pour les échantillons G-26, G-33 et C-26).

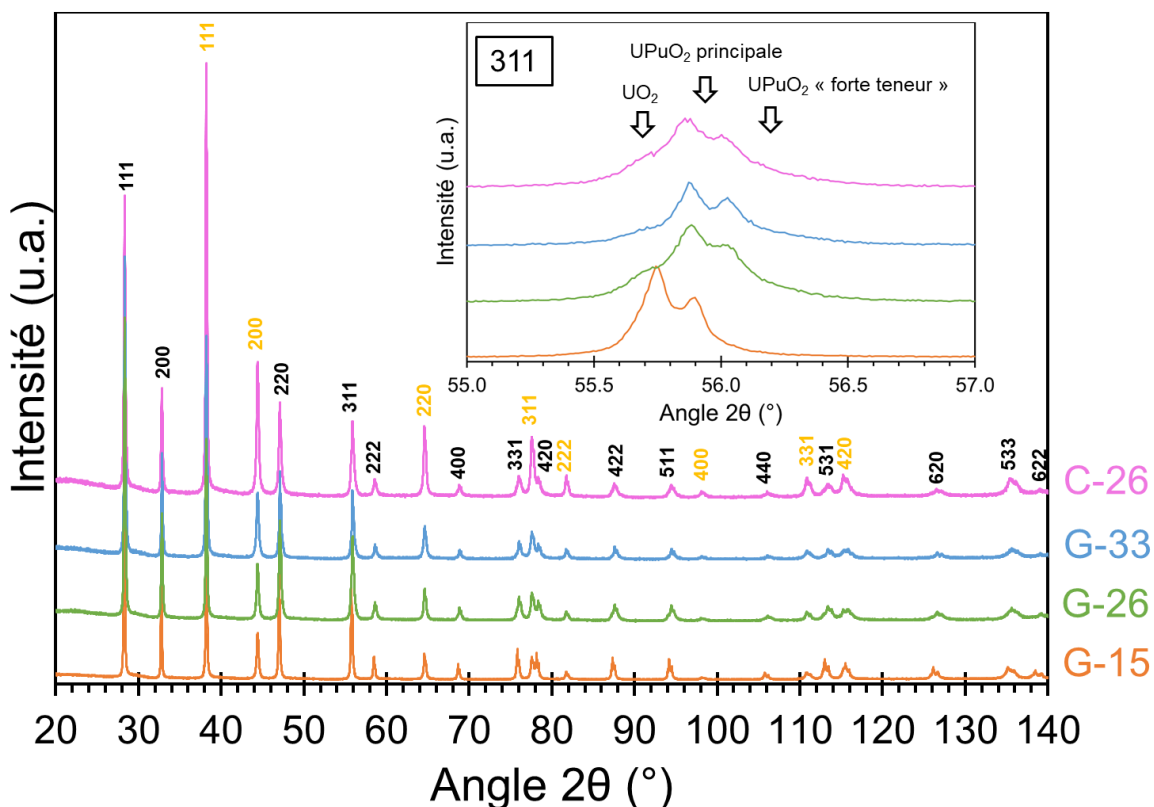


Figure 99. Diffractogrammes des rayons X (source Cu K α 1/ α 2) des échantillons issus d'un cycle à 2°C/min à 1700°C pendant 4h pour l'ensemble des échantillons G-15, G-26, G-33 et C-26. Lors du frittage le potentiel d'oxygène à 1700°C est fixé à -468 kJ/mol pour les échantillons G-15, G-26 et C-26 et à -415 kJ/mol pour ceux du lot G-33. Les indexes hkl en jaune correspondent aux raies de l'or utilisé comme référence interne.

Les résultats issus de l'affinement des diffractogrammes sont présentés dans le Tableau 26. Pour chacune des phases, les teneurs en plutonium ont été estimées à partir du paramètre de maille selon la relation (1) du Chapitre 1, Partie 2.1.3 (en supposant un rapport O/M égal à 2). Pour appliquer cette relation, les paramètres de maille ont été corrigés des effets de l'auto-irradiation α qui provoque un gonflement de la maille au cours du temps [KKUS09]. Pour l'ensemble des pastilles considérées, plusieurs phases ont été mises en évidence. Une phase UO₂ et une phase principale (U,Pu)O₂ ayant une teneur en plutonium conforme à celle attendue pour chaque composition sont bien détectées. Pour les échantillons G-26, G-33 et C-26, une phase supplémentaire (U,Pu)O₂ à forte teneur en plutonium est également détectée. Les teneurs en plutonium calculées pour cette phase sont peu précises (environ 5 % d'incertitude). Pour les échantillons G-26 et G-33 elles sont assez proches : 46 %mol et 42 %mol, respectivement. Pour l'échantillon C-26, la valeur obtenue est de l'ordre de 60 %mol, donc significativement plus élevée.

Tableau 26. Résultats des affinements DRX par la méthode Le Bail [Leba05] pour une pastille frittée à 2°C/min, à 1700°C, pendant 4 h pour chaque échantillons G-15, G-26, G-33 et C-26. Lors du frittage le potentiel d'oxygène à 1700°C est fixé à -468 kJ/mol pour les échantillons G-15, G-26 et C-26 et à -415 kJ/mol pour ceux du lot G-33.

Phases		Échantillons			
		G-15	G-26	G-33	C-26
Phase 1 (UO ₂)	Groupe d'espace	<i>Fm-3m</i>	<i>Fm-3m</i>	<i>Fm-3m</i>	<i>Fm-3m</i>
	a _{DRX} (Å)	5,471	5,470	5,471	5,470
Phase 2 (principale)	Groupe d'espace	<i>Fm-3m</i>	<i>Fm-3m</i>	<i>Fm-3m</i>	<i>Fm-3m</i>
	a _{DRX} (Å)	5,464	5,453	5,452	5,453
	a _{Corrigé} (Å)	5,459	5,451	5,447	5,450
	Pu/(U+Pu) estimé (%mol)	15 ± 2	26 ± 2	31 ± 2	28 ± 2
Phase 3 (haute teneur)	Groupe d'espace	X	<i>Fm-3m</i>	<i>Fm-3m</i>	<i>Fm-3m</i>
	a _{DRX} (Å)		5,439	5,446	5,430
	a _{Corrigé} (Å)		5,436	5,440	5,424
	Pu/(U+Pu) estimé (%mol)		46 ± 5	42 ± 5	60 ± 5

Les pics imputables aux différentes phases sont relativement larges, notamment celui en lien avec la phase la plus chargée en plutonium. Il est ainsi possible que ces raies larges résultent plus d'une contribution de plusieurs phases ayant des teneurs en plutonium très légèrement différentes que d'une seule phase. Ces résultats traduisent donc une certaine hétérogénéité de composition pour tous les échantillons investigués. Cependant, cette tendance semble moins marquée dans le cas de l'échantillon G-15 où la teneur en Pu/(U+Pu) n'est que de 15 %mol.

À ce stade, pour une teneur en Pu/(U+Pu) égale à 26 %mol et un cycle de frittage identique, il semble également qu'une fabrication par cobroyage direct conduise à une microstructure plus complexe que ce qui peut être obtenue à partir d'une poudre mise en forme par granulation cryogénique.

3. Homogénéité chimique

3.1. Résultats des caractérisations par microsonde électronique

3.1.1. Description générale des microstructures

L'homogénéité de distribution spatiale du plutonium a été évaluée par microsonde électronique pour trois échantillons, excepté pour ceux du lot G-26 où seul deux échantillons

ont pu être caractérisés, faute de temps disponible sur l'équipement. Trois échantillons différents pour chaque composition ont été caractérisés : un très dense (densité relative comprise entre 94 et 99 %), un peu dense (densité relative comprise entre 80 et 86 %) et un de densité intermédiaire (densité relative comprise entre 87 et 93 %). Cette caractérisation par microsonde électronique a tout d'abord été réalisée via l'acquisition, pour chaque échantillon, de cartographies de plusieurs champs d'environ 1 mm² avec un pas de 1 µm. Les résultats obtenus sont regroupés sur la Figure 100. Aucune différence significative n'est mise en évidence entre les résultats obtenus dans les différents champs cartographiés au sein d'un même échantillon, ce qui suggère que ceux-ci ne présentent pas d'hétérogénéité à grande échelle, ceci quelle que soit la composition investiguée et la densité relative d'intérêt. Des cartographies plus détaillées en Figure 101, (acquisitions sur un champ d'observation plus restreint, pas de 0,5 µm sur une surface de 128x128 µm²) ont été réalisées afin d'observer plus finement les variations de concentration locales en plutonium.

La majorité des surfaces analysées présentent des teneurs apparentes en Pu proches de la teneur moyenne de l'échantillon (soit 15, 26, 33 % en masse pour les échantillons G-15, G-26, G-33 et C-26). Pour les échantillons C-26, la distribution du plutonium est également relativement homogène et typique d'un procédé de fabrication basé sur le cobroyage direct de poudres d'UO₂ et PuO₂, notamment via la présence d'amas d'UO₂ [GFPV17].

Quel que soit les échantillons observés (G-15, G-26, G-33 et C-26) et la densité relative après frittage, des enrichissements locaux en plutonium de quelques micromètres sont visibles dans la microstructure, avec des teneurs Pu/(U+Pu) parfois supérieures à 90 % en masse. Des amas uranifères de quelques dizaines de micromètres sont observés pour les trois échantillons fabriqués par cobroyage (caractéristique typique de procédé [GFPV17]), mais sont absents de tous les échantillons élaborés à partir de poudres granulées cryogéniquement.

Pour une teneur en Pu/(U+Pu) égale à 26 % mol, la distribution du plutonium dans les échantillons issus du cobroyage est visuellement moins homogène que celle dans les échantillons issus de la granulation cryogénique (Figure 100). En effet, les échantillons G-26 issus de la granulation cryogénique présentent certes des surconcentrations en Pu, mais elles sont visuellement plus petites et réparties de manière plus homogène que celles présentes dans les échantillons C-26 issus du cobroyage direct et où sont détectés également des amas uranifères résiduels.

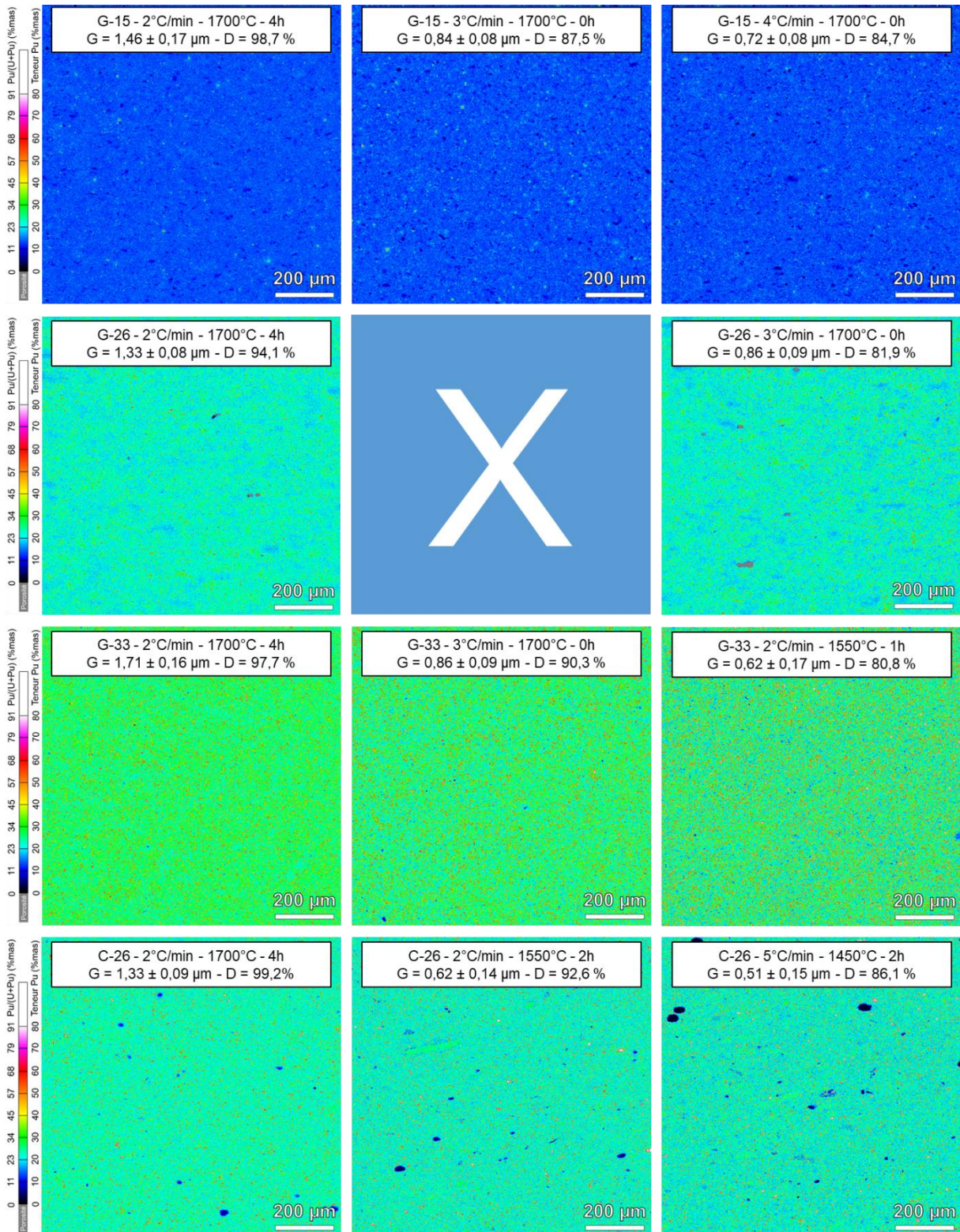


Figure 100. Cartographie colorée pseudo-quantitative du Pu par microsonde (à 20 kV) sur différents échantillons frittés G-15, G-26, G-33 et C-26. Lors du frittage le potentiel d'oxygène à 1700°C est fixé à -468 kJ/mol pour les échantillons G-15, G-26 et C-26 et à -415 kJ/mol pour ceux du lot G-33. Pour chaque cartographie sont donnés par ordre d'apparition le type d'échantillon, la vitesse de chauffage, la température de frittage, le temps passé à la température de frittage, la taille des grains G, la densité relative D.

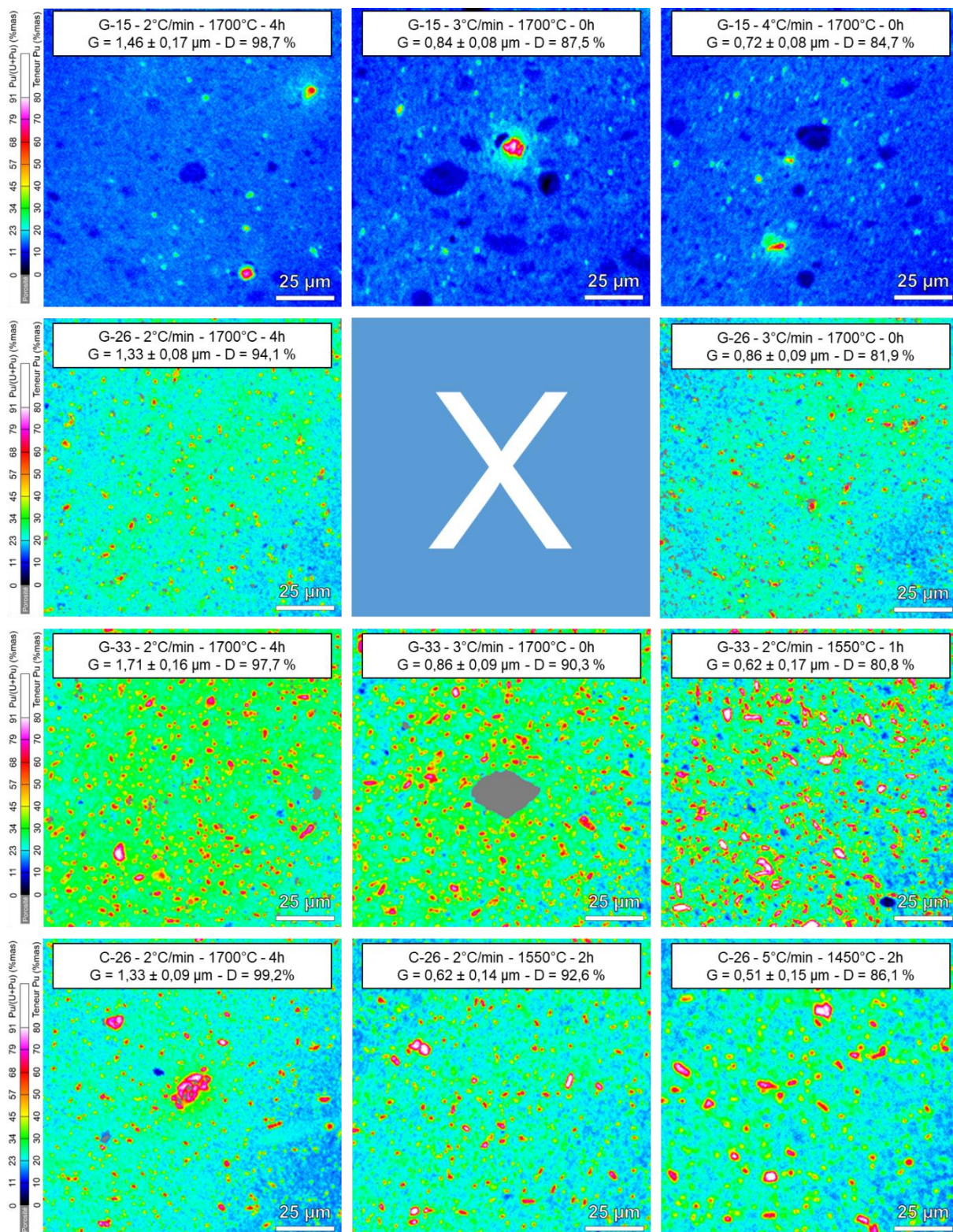


Figure 101. Cartographie colorée pseudo-quantitative du Pu par microsonde (à 20 kV) sur différents échantillons frittés G-15, G-26, G-33 et C-26. Lors du frittage le potentiel d'oxygène à 1700°C est fixé à -468 kJ/mol pour les échantillons G-15, G-26 et C-26 et à -415 kJ/mol pour ceux lot G-33. Pour chaque cartographie sont donnés par ordre d'apparition le type d'échantillon, la vitesse de chauffage, la température de frittage, le temps passé à la température de frittage, la taille des grains G, la densité relative D.

3.1.2. Évolution en fonction de la densité relative post-frittage

Pour chaque type d'échantillon, un affinement du pic principal en fraction surfacique est observé avec l'augmentation de la densité relative après frittage comme cela est montré sur la Figure 102. Pour les échantillons G-15, il est à noter que cet affinement n'est quasiment pas visible du fait de l'homogénéité déjà très élevée dès 84,7 % de densité relative. Pour les trois autres types d'échantillons, cet affinement s'accompagne d'une diminution de l'épaisseur de la queue de distribution au niveau des fortes teneurs en plutonium. La position du mode principal évolue aussi avec la densité : plus l'échantillon est dense plus le mode est centré autour de la teneur théorique en plutonium incorporé lors de la fabrication. Par exemple, dans le cas des échantillons G-33, pour la pastille ayant une densité relative de 80,8 % le mode est centré sur $\text{Pu}/(\text{U}+\text{Pu}) = 25\%$ en masse contre 28 % pour la pastille de densité relative égale à 97,7 %.

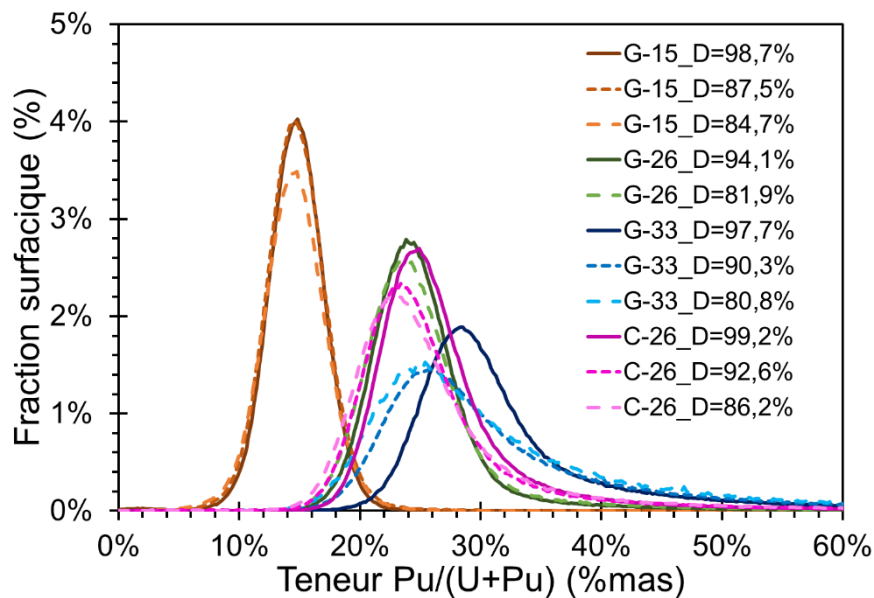


Figure 102. Distributions en fréquences des fractions surfaciques des teneurs en plutonium dans les champs cartographiés en Figure 100.

Pour les échantillons G-33, mais aussi de manière similaire pour les échantillons G-26 et C-26, l'homogénéité de distribution du plutonium s'accroît fortement lorsque la densité augmente lors du frittage, notamment via la diminution de la contribution des surconcentrations locales en plutonium. Ce résultat est d'autant plus visible sur les courbes de cumul inverse en fraction surfacique (Figure 103). Par exemple, pour les échantillons G-33, la part des fortes teneurs en plutonium diminue avec l'augmentation de la densité. Les teneurs en plutonium supérieures à 50 % en masse en $\text{Pu}/(\text{U}+\text{Pu})$ représentent autour de 4 % de la fraction surfacique pour les pastilles de densité relative 80,8 et 90,3 % contre 2 % de la fraction surfacique pour la

pastille ayant une densité relative égale à 97,7 %. Encore une fois, la même tendance est observée pour les échantillons G-26 et C-26.

Cependant, l'homogénéité des pastilles les plus denses, obtenues en utilisant la voie granulation cryogénique, reste satisfaisante. Notamment celle de l'échantillon G-33 pour lequel les surconcentrations (Pu/(U+Pu) supérieures à 90 % en masse sont moins importantes que dans l'échantillon C-26 résultant de l'approche cobroyage (respectivement 0,03 % contre 0,09 % de la fraction surfacique). Ces résultats confirment donc globalement ceux obtenus précédemment par diffraction des rayons X. Plus la teneur en Pu/(U+Pu) est élevée au sein des échantillons, moins la distribution en plutonium est optimale, même si celle-ci s'améliore au fur et à mesure que la densité relative post-frittage augmente. Cependant, en dehors des observations liées aux échantillons C-26, aucune zone purement uranifère n'est détectée. Contrairement à ce que laissaient supposer les résultats de diffraction des rayons X. Il est possible que la résolution des cartographies de microsonde électronique ne soit pas suffisante pour cela. Pour rappel, la zone sondée a un diamètre de 0,8 μm et une profondeur d'environ 0,5 μm .

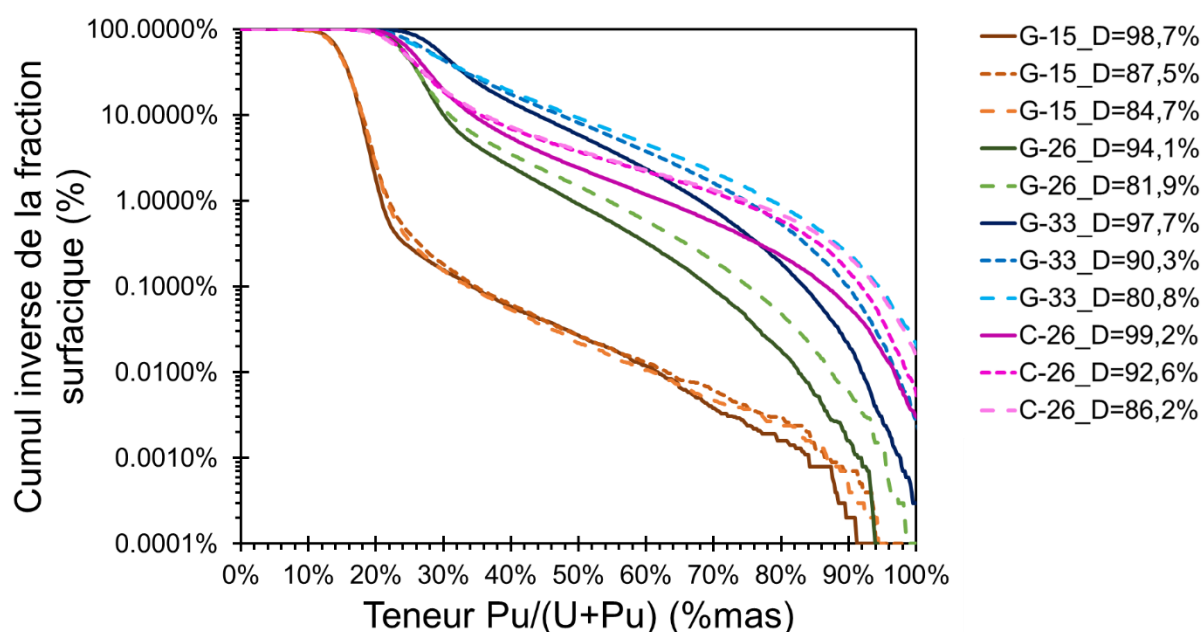


Figure 103. Distribution en cumul inverse des fractions surfaciques des teneurs en plutonium dans les champs cartographiés en Figure 100.

3.1.3. Influence de la teneur en plutonium sur les échantillons issus de la granulation cryogénique.

Les distributions surfaciques des teneurs en plutonium issues des différentes cartographies relatives aux échantillons frittés d'intérêt sont visibles Figure 104. Elles se présentent sous la forme de distributions monomodales plus ou moins proches de gaussiennes

suivant les cas. En s'intéressant aux pastilles les plus denses (sur lesquelles ont aussi été réalisées les mesures de diffraction des rayons X), le pic de la distribution s'élargit avec l'augmentation de la teneur en plutonium et la valeur du maximum de fraction surfacique diminue. À l'exception des échantillons G-15, une queue de distribution épaisse est également présente au niveau des teneurs en plutonium élevées. Ainsi, pour les échantillons G-15, le mode de la distribution (teneur Pu/(U+Pu) du pic principal) est équivalent à la teneur moyenne (15 % en masse), tandis qu'il s'en éloigne progressivement avec l'augmentation de la teneur en plutonium pour tous les autres échantillons. Dans le cas le plus extrême, celui des échantillons G-33, le mode principal est centré sur une teneur Pu/(U+Pu) égale à 28,5 % en masse comparativement à la teneur moyenne théorique qui est de 33 % en masse. Cette différence est due à l'importante queue de distribution qui apparaît pour des teneurs Pu/(U+Pu) comprises entre 35 et 60 % en masse.

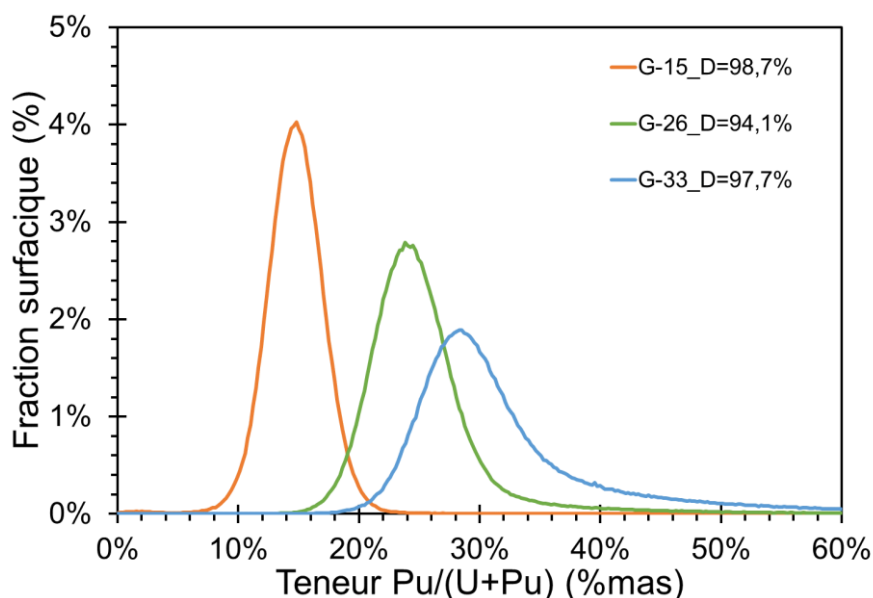


Figure 104. Distributions en fréquences des fractions surfaciques des teneurs en plutonium dans les champs cartographiés en Figure 100. Échantillons issus d'un cycle à 2°C/min à 1700°C pendant 4 h pour l'ensemble des échantillons G-15, G-26, G-33 et C-26. Lors du frittage le potentiel d'oxygène à 1700°C est fixé à -468 kJ/mol pour les échantillons G-15, G-26 et C-26 et à -415 kJ/mol pour ceux du lot G-33.

L'augmentation de la teneur en plutonium conduit ainsi à une diminution de l'homogénéité de distribution en plutonium dans les échantillons frittés. Cette diminution se traduit principalement par la présence de surconcentrations en plutonium, quel que soit le mode d'élaboration des poudres utilisées. La distribution des teneurs en plutonium en cumul inverse des fractions surfaciques, présentée en Figure 105, souligne également ce point. Pour les échantillons G-15, seul 0,2 % de la surface est occupée par des teneurs Pu/(U+Pu) supérieures à 24 % en masse et ces échantillons présentent peu de surconcentrations en plutonium.

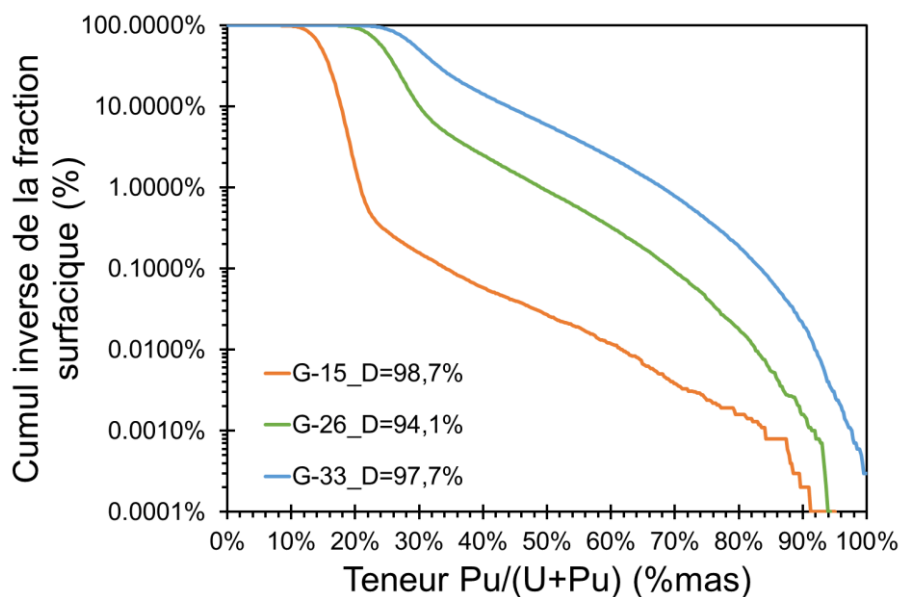


Figure 105. Distribution en cumul inverse des fractions surfaciques des teneurs en plutonium dans les champs cartographiés en Figure 100. Échantillons issus d'un cycle à 2°C/min à 1700°C pendant 4h pour l'ensemble des échantillons G-15, G-26, G-33 et C-26. Lors du frittage le potentiel d'oxygène à 1700°C est fixé à -468 kJ/mol pour les échantillons G-15, G-26 et C-26 et à -415 kJ/mol pour ceux du lot G-33.

3.2. Résultats des caractérisations par spectroscopie Raman

Un échantillon G-15 fritté à 2°C/min, à 1700°C pendant 4 h (potentiel d'oxygène fixé à -468 kJ/mol à 1700 °C, rapport O/M égal à 1,993 en fin de frittage mais proche de la stœchiométrie au moment de la réalisation des caractérisations Raman), a fait l'objet d'une caractérisation par spectroscopie Raman. Les données ont été collectées sur une surface de 30x30 μm^2 en Figure 106.a) (en utilisant des pas horizontaux et verticaux de 1 μm) donnant ainsi un total de 900 spectres pour la surface analysée, en Figure 106.b).

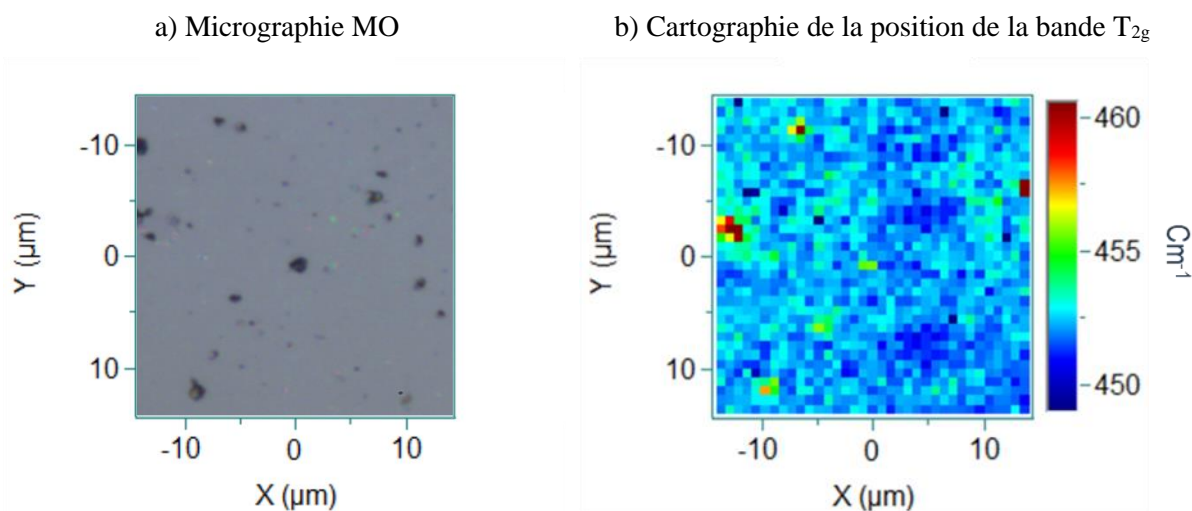


Figure 106. a) Micrographie optique de la zone analysée, b) Cartographie Raman de la position de la bande T_{2g} .

Le spectre Raman présenté en Figure 107 a été obtenu en faisant la moyenne de tous les spectres collectés sur la zone analysée. Il est composé des bandes attendues pour un composé (U,Pu)O₂ [Medy21], à savoir la bande T_{2g} positionnée à 452 cm⁻¹, la bande T_{1u}(LO) à 575 cm⁻¹ caractéristique de la présence de défauts structuraux et la bande 2T_{1u}(LO) à 1151 cm⁻¹. D'autres bandes sont visibles au voisinage de la 2T_{1u}(LO). Elles ont déjà été observées dans des composés de type (U,Pu)O₂, mais elles restent à ce jour non expliquées et non attribuées.

Comme présenté au Chapitre 2 Partie 5.2, la teneur Pu/(U+Pu) moyenne a pu être évaluée à partir de la position moyenne de la bande T_{2g}, en considérant un rapport O/M de surface égal à 2. Elle est de 15 %mol, donc conforme à la teneur théorique incorporée dans la formulation. Ce spectre moyen est également en accord avec les résultats de diffraction des rayons X. Les spectres collectés dans la zone analysée ne montrent pas de bande Raman supplémentaire mettant ainsi en évidence l'absence d'autres phases cristallines que celles appartenant au groupe d'espace *Fm-3m*.

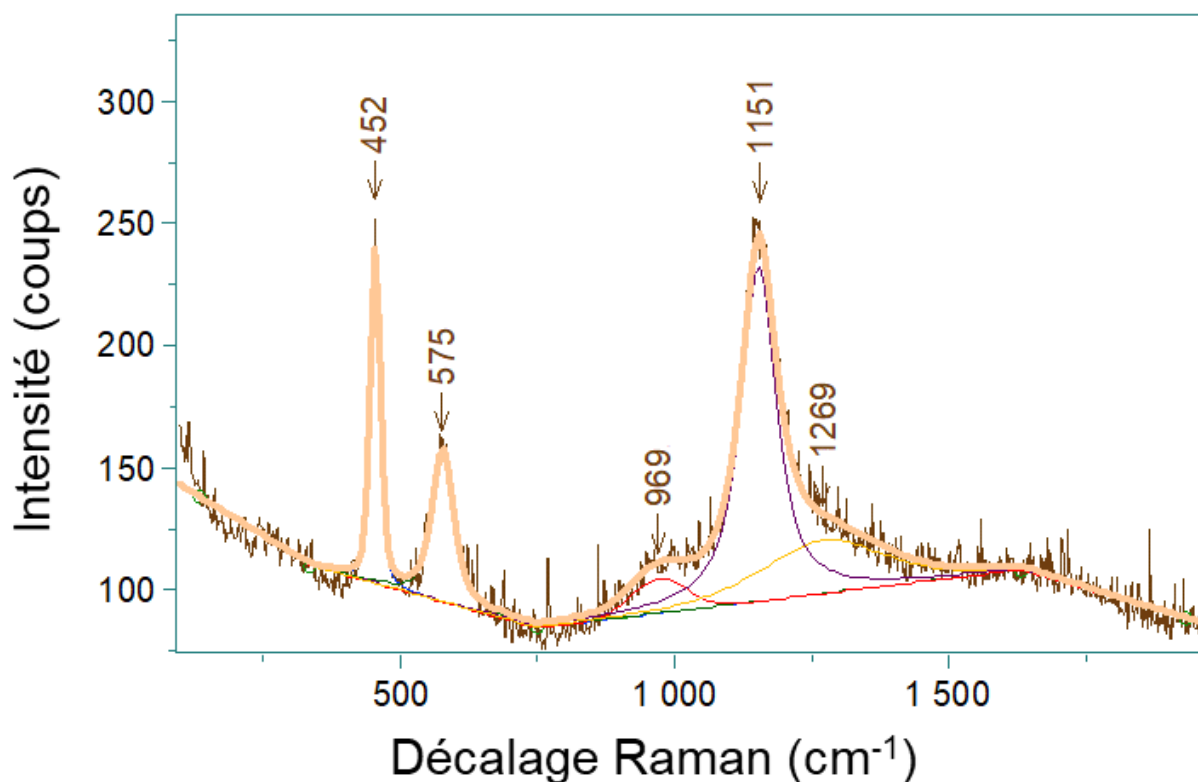


Figure 107. Spectre Raman (LASER 532nm) issu de la moyenne des 900 spectres collectés dans la cartographie de la Figure 106.b).

La Figure 109 présente sous forme de cartographie les positions de la bande T_{2g} sur une gamme allant de 449 à 461 cm⁻¹. La position de la bande T_{2g} est directement liée au paramètre de maille local et donc à la teneur en plutonium. Cette cartographie permet ainsi d'observer les variations locales de teneur en Pu/(U+Pu) au niveau de la surface analysée : 449 cm⁻¹ et

461 cm^{-1} , correspondant à 8 %mol et à 38 %mol, respectivement (pour un rapport O/M égal à 2). La répartition des teneurs en plutonium pour la zone analysée est cohérente avec les caractérisations de microsonde électronique. En effet, des amas plutonifères de quelques micromètres (1 à 3 μm) sont décelables au sein de la microstructure et ils sont caractérisés par des teneurs en Pu/(U+Pu) jusqu'à 38 %mol. D'autre part, comme le montre la Figure 108, la majorité de la surface est occupée par des plages homogènes de quelques micromètres (5 à 10 μm), dont la teneur moyenne en Pu/(U+Pu) varie entre 13 et 20 %mol, ce qui est proche de la teneur moyenne de l'échantillon obtenue par l'exploitation du spectre Raman moyen de la zone d'intérêt. Les surconcentrations en plutonium sont dans le cas de cette cartographie relativement limitées (< 38 %mol Pu/(U+Pu)).

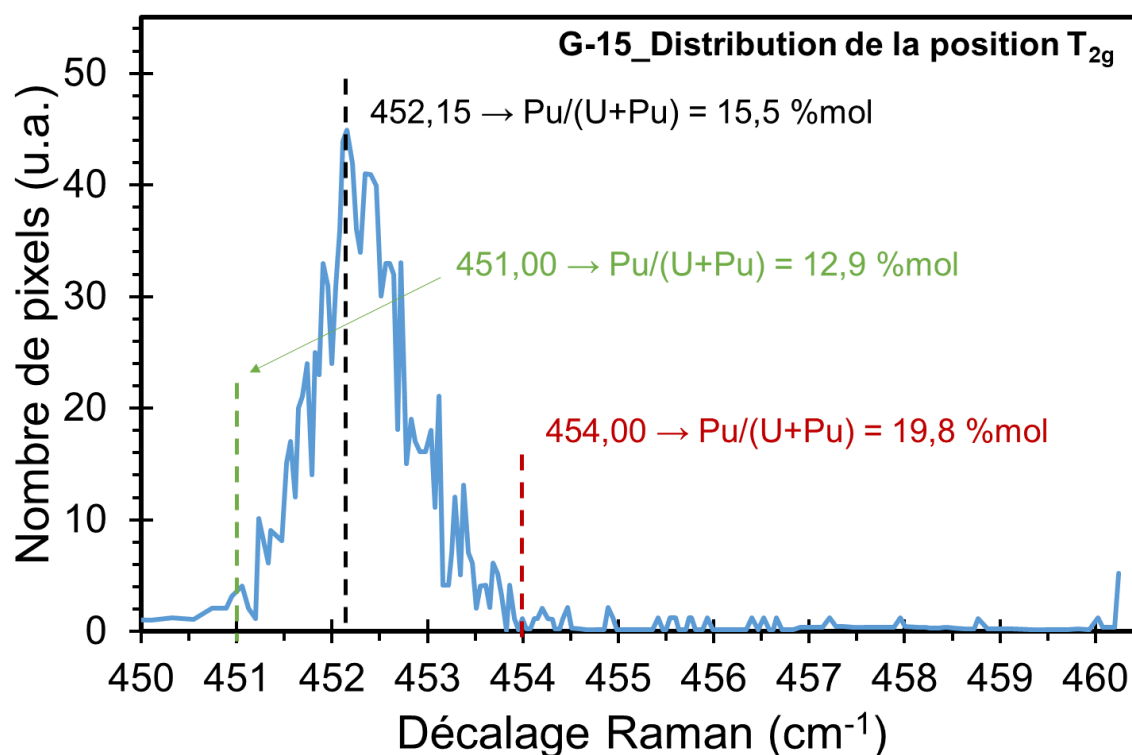


Figure 108. Dispersion de position de la T_{2g} issue de la cartographie en Figure 106.b).

Plusieurs zones issues de la cartographie présentée en Figure 109 ont montré des spécificités et ont bénéficié de traitements complémentaires. Ces traitements ont été réalisées sur des zones riches en plutonium (notées de 1 à 3) et sur une zone appauvrie en plutonium (noté α). Des spectres moyens ont été compilés sur deux amas uranifères sans surconcentration de plutonium ou d'uranium (notées a et b). Les teneurs en Pu/(U+Pu) sont calculées à partir de la position de la bande T_{2g} dans chacune de ces zones sont répertoriées dans le Tableau 27. Ces valeurs sont cohérentes avec les résultats obtenus par microsonde électronique.

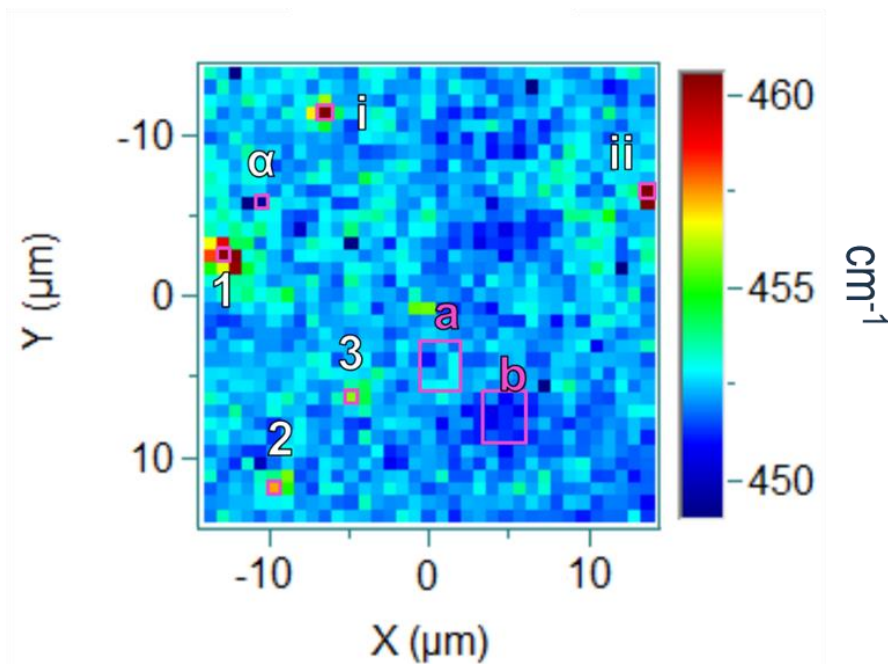


Figure 109. Cartographie Raman de la position de la bande T_{2g} avec positionnement de différentes zones d'intérêt pour la quantification locale en plutonium.

Tableau 27. Teneurs en plutonium associées à la position de la T_{2g} pour les différentes zones d'intérêt de la Figure 109.

Référence de la zone analysée	Position de la T_{2g} (cm^{-1})	Pu/(U+Pu) (% mol)
1	460	35
2	457	27
3	455	23
a	452	14
b	451	12
α	449	7

En se concentrant sur les zones, riches en plutonium, i et ii de la Figure 109, dont les spectres associés sont présentés en Figure 110, des épaulements peuvent être observés au niveau de la bande T_{2g} . Cela signifie que deux phases ayant une teneur Pu/(U+Pu) différentes sont présentes. Les valeurs obtenues sont résumées dans le Tableau 28. Ainsi, les deux teneurs Pu/(U+Pu) sont évaluées à 35 et 69 %mol et à 25 et 77 %mol respectivement pour les pointés i et ii. Pour rappel, le laser utilisé pour la spectroscopie Raman sonde une surface de $0,8 \times 0,8 \mu\text{m}^2$ et pénètre d'une profondeur évaluée entre 1 et $2 \mu\text{m}$ dans le cas des oxydes mixtes (U,Pu) O_2 . Ainsi, même en ciblant le cœur de surconcentrations en plutonium de quelques micromètres de côté, la teneur en plutonium estimée n'est pas constante, ce qui signifie que ces surconcentrations sont probablement constituées d'un cœur de teneur en plutonium plus

importante mais très local. Par conséquent, les capacités de la spectroscopie Raman, et même de la microsonde électronique, ne permettent pas de caractériser la microstructure à une échelle suffisamment fine pour l'analyse précise de ces surconcentrations locales.

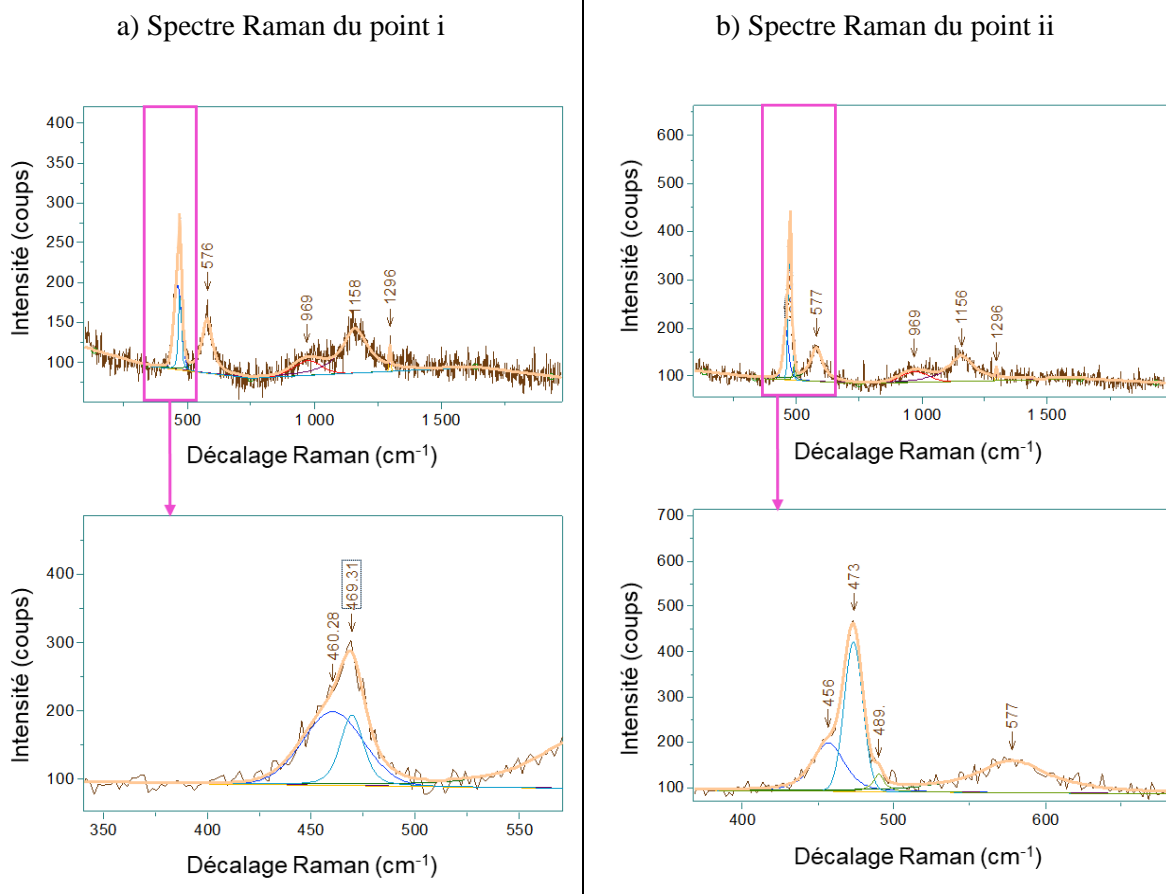


Figure 110. a) Spectre Raman acquis au point i avec un zoom sur la raie de la T_{2g} , b) Spectre Raman acquis au point ii avec un zoom sur la raie de la T_{2g} .

Tableau 28. Teneurs en plutonium associées aux différentes positions de la T_{2g} dans les zones d'intérêt i et ii de la Figure 109.

Référence de la zone analysée	Position de la T_{2g} (cm^{-1})	Pu/(U+Pu) (%mol)
i	460	35
	469	69
ii	456	25
	473	77

4. Caractérisation de la microstructure fine par microscopie électronique en transmission.

La lame mince préparée pour la microscopie en transmission est issue d'un échantillon fritté G-15 (la densité relative après frittage est égale à 98,7 %, la taille de grains est égale à 1,46 μm et le rapport O/M après frittage est égal à 1,993). Le cycle de frittage constituait en une chauffe à la vitesse de 2°C/min, suivie d'un palier de 4 h à 1700°C (potentiel d'oxygène fixé à -468 kJ/mol à 1700 °C).

Trois zones d'intérêt de la lame mince ont fait l'objet d'études particulières. Celles-ci sont visibles sur la Figure 111. La première zone (Zone 1) correspond à une caractérisation relative à plusieurs grains, afin d'observer la microstructure générale et la répartition globale des éléments chimiques dans la lame. Pour la deuxième zone (Zone 2), une observation a été réalisée à l'échelle d'un grain élémentaire, constitutif du polycristal, afin d'étudier plus finement la répartition des éléments chimiques, notamment par l'acquisition de profils aux joints de grains et de spectres moyens au sein du grain par spectroscopie EDX et EELS. Quant à elle, la troisième zone (Zone 3) a été caractérisée le plus finement possible par nanodiffraction électronique.

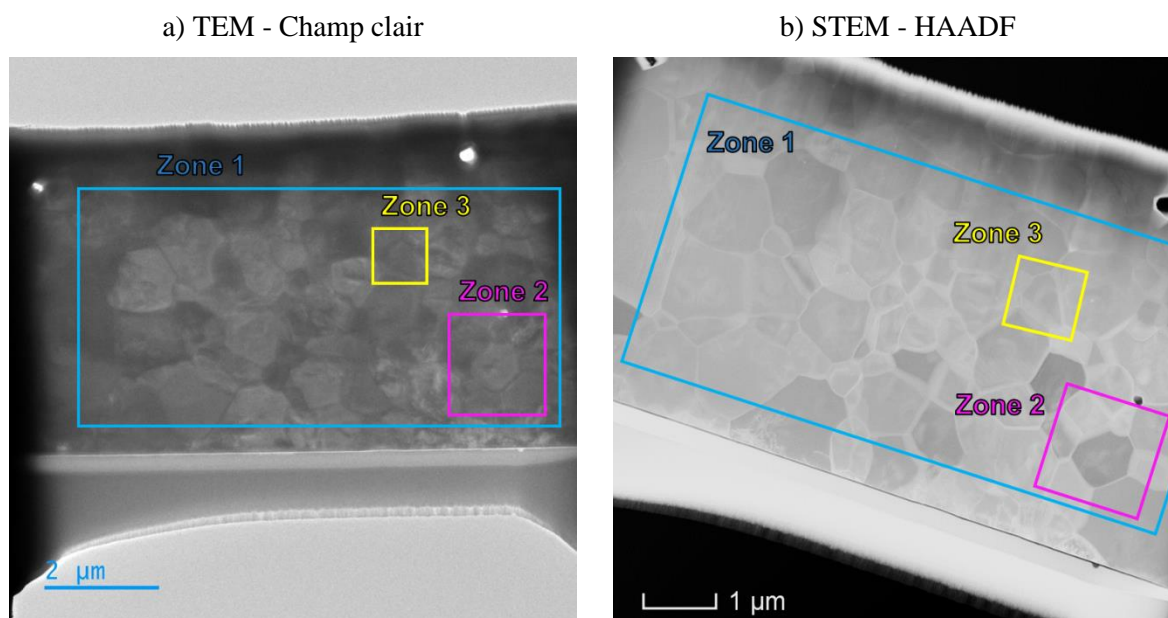


Figure 111. Vue générale de la lame mince par MET et mise en évidence des zones d'intérêt analysées : a) image en champ clair et b) image en contraste de Z à l'aide du STEM - HAADF.

4.1. Zone 1 : plage englobant plusieurs grains

L'épaisseur de la zone de travail est déterminée en moyenne à 290 nm, ce qui est très épais pour des observations en mode TEM-champ clair (on vise normalement plutôt 30-100 nm). Les images acquises en mode STEM-HAADF sont quant à elles plus faciles à exploiter.

La Figure 112 montre, en mode TEM-champ clair, l'allure générale de la microstructure. Celle-ci est caractéristique d'une céramique polycristalline dense : les grains élémentaires sont polyédriques et la rectitude globale des joints de grains laisse à penser que la microstructure est équilibrée. Pour cette lame mince et à cette échelle d'observation, peu de porosités résiduelle sont détectées. Celle visible dans la plage observée (flèche verte) occupe un point quadruple intergranulaire et est caractéristique d'une porosité résiduelle du stade final de frittage. Quelques dislocations/réseaux de dislocations sont également observées dans les grains, mais on ne peut exclure l'influence des conditions d'amincissement pouvant expliquer leur présence. Il semble par contre qu'il y ait des « nodules » qui sont présents dans la plupart des grains élémentaires et qui apparaissent plus ou moins bien suivant leur orientation cristalline sous le faisceau d'électrons (ils sont de nature cristalline car leur contraste de diffraction change quand l'angle de tilt varie, quelques exemples sont indiqués par une flèche bleue). Un exemple détaillé de ce type de nodule intragranulaire est visible sur la Figure 112 (flèche bleue, mode STEM-HAADF).

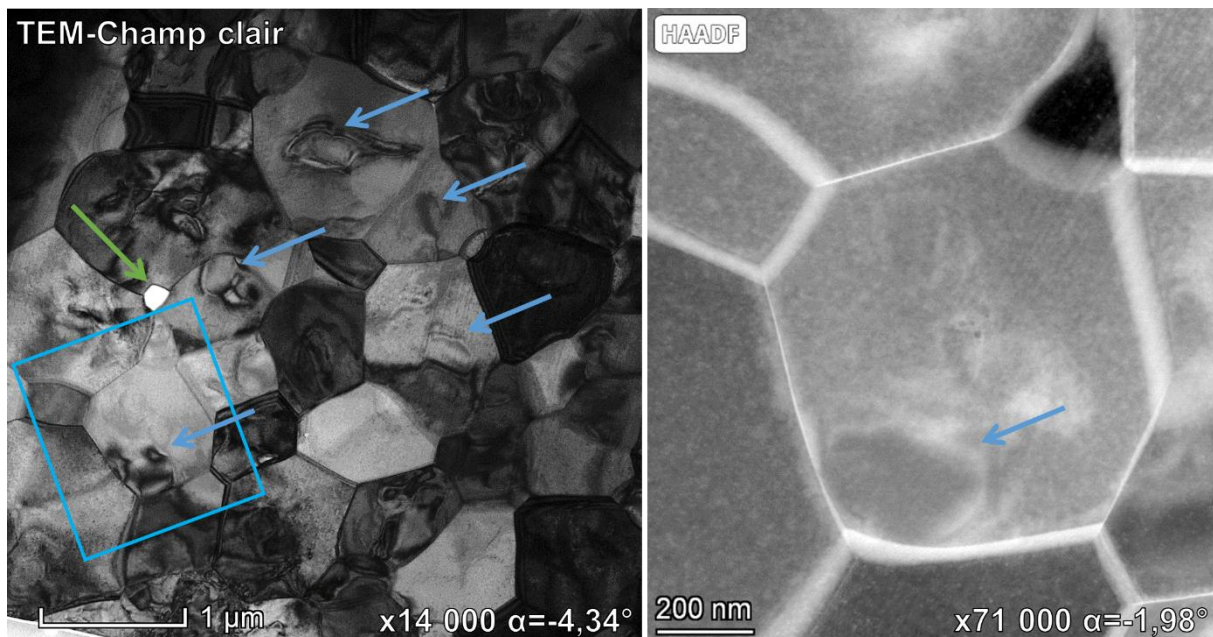


Figure 112. Zone1, vue générale en mode TEM-champ clair. Nodule intragranulaire (flèche bleue) observé en mode STEM-HAADF.

Enfin, en mode TEM-champ clair, sont également observées des nano-porosités facettées distribuées au sein de certains grains (ellipse en pointillés verts, Figure 113). Elles ont globalement une taille comprise entre 3 et 55 nm suivant la zone observée. Ce type de nano-porosités a déjà été observée dans des particules de poudre de zircon stabilisée à l'oxyde d'yttrium synthétisée par voie sol-gel (*Internal Nano Voids in Ytria-Stabilized Zirconia (YSZ) Powder* [BSSH17]) ayant une structure fluorine (groupe d'espace Fm-3m). Leur morphologie est en lien avec la structure cristalline fluorine et pourrait résulter d'accumulations de lacunes.

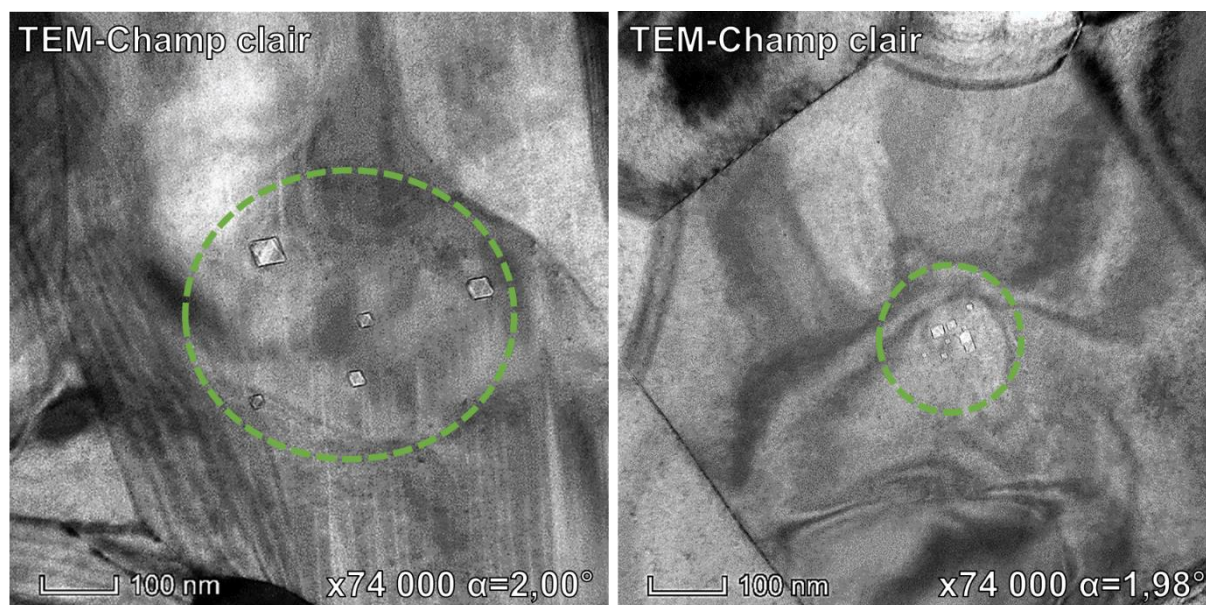


Figure 113. Zone 1, Nano-porosités intragranulaires facettées observées en mode TEM-champ clair.

Des cartographies EDX ont ensuite été conduites sur une zone comprenant plusieurs grains de tailles variables (de 250 nm à 1,25 μm). Les résultats sont présentés en Figure 114. La répartition des éléments chimiques U et Pu n'est pas homogène. En effet, des amas de surconcentration en uranium sont visibles dans la microstructure, avec des tailles pouvant aller jusqu'à quelques centaines de nanomètre. Ils sont distribués, pour l'essentiel, à l'intérieur des grains élémentaires et sont en correspondance avec les nodules détectés lors des observations en mode TEM-champ clair. Des surconcentrations en plutonium sont également visibles dans certains grains et le long de quelques joints de grains. La répartition en américium semble suivre celle du plutonium (ce qui est normal car l'américium est un des descendants du plutonium), même si le nombre de coups comptabilisés est faible du fait de la faible concentration en cet élément présent dans la poudre PuO_2 source ($\text{Am}/(\text{Am}+\text{U}+\text{Pu}) = 0,28 \text{ \% mol}$).

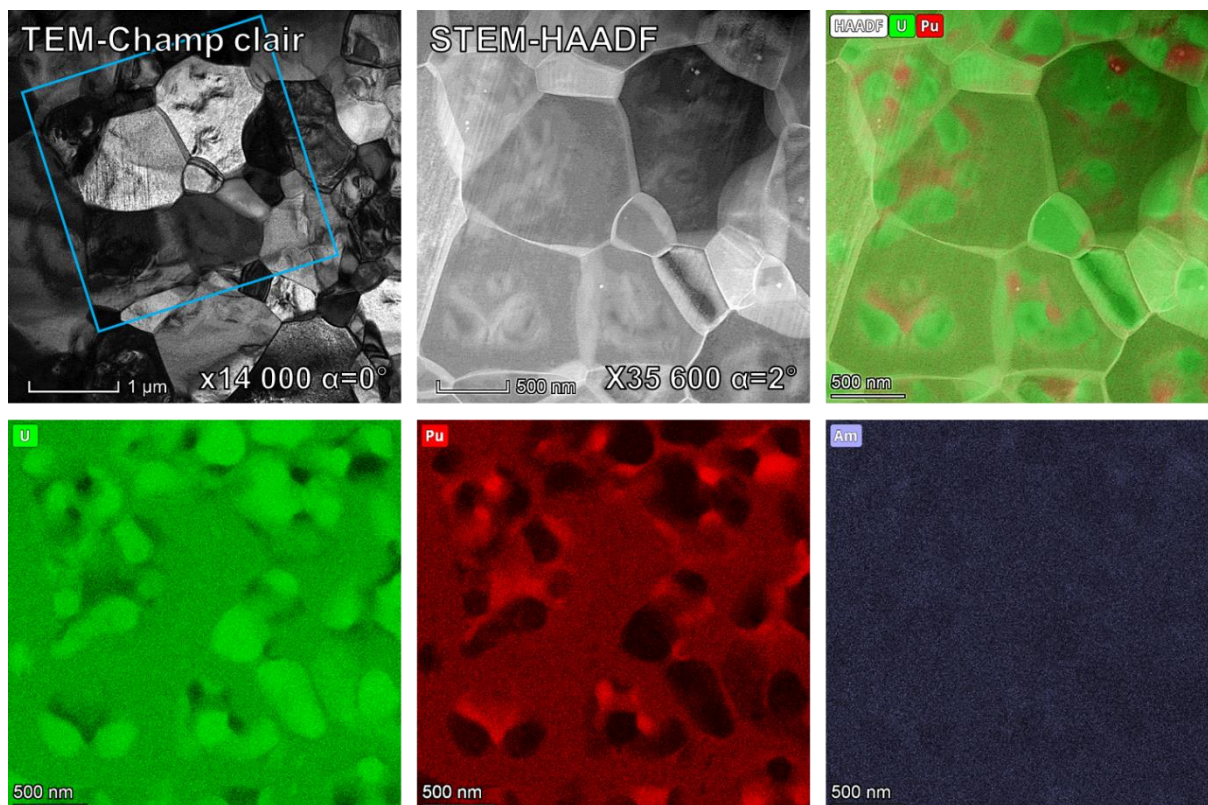


Figure 114. Cartographies EDX sur la Zone 1. Images en modes TEM-champ clair et STEM-HAADF. Cartographies EDX (%at) associées pour les éléments U, Pu et Am, (raies $L\alpha_1$).

Ce type de ségrégation très locale des éléments chimiques U et Pu, au sein de grains élémentaires d'un oxyde mixte (U,Pu) O_2 constituant un polycristal dense fritté, n'avait à ce jour jamais été observé. Cependant une situation analogue est bien connue pour la zircone yttrée (ZrO_2 - Y_2O_3), comme le résume la Figure 115 tirée des travaux de Matsui [MaYI08, MHOO03]. L'addition du dopant Y_2O_3 à la zircone (5,2 % en masse dans le cas des travaux de Matsui) permet une stabilisation de la phase tétragonale dans le polycristal fritté. Cependant, Matsui a observé que la distribution de l'yttrium n'est pas homogène au sein des grains élémentaires [MHOO03]. Comme le montre la Figure 115, au sein d'un même grain, il y a en effet des zones enrichies et d'autres appauvries en yttrium. Les zones enrichies en yttrium se sont transformées en phase cubique.

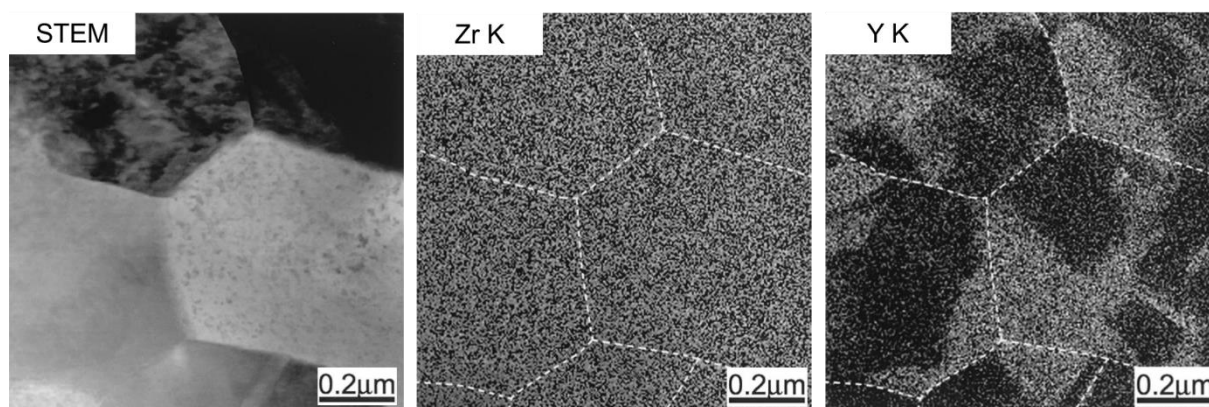


Figure 115. Images STEM et cartographie Y K et Zr K associées obtenues en mode STEM-HAADF, de grains élémentaire constitutifs d'une, zircone quadratique stabilisée avec 5,2 % en masse de Y_2O_3 et 0,25 % en masse de Al_2O_3 (frittage sous air avec une vitesse de chauffe de $100^\circ C/h$, palier de 2 h à $1500^\circ C$). Les lignes blanches pointillées dans cartographies correspondent aux joints de grains. Les parties les plus brillantes de la cartographie en yttrium correspondent aux régions à forte concentration en ions Y^{3+} Matsui et al. [MHOO03].

Matsui et al. [MaYI08, MHOO03] ont en effet montré que, lors de la troisième étape du frittage (densité relative supérieure à 92 %) à haute température ($1300-1500^\circ C$) de leur matériau, il y avait effectivement une transition de la phase tétragonale vers la phase cubique et que ce changement de phase était contrôlé par la diffusion des cations Y^{3+} . En effet, une fraction non négligeable des cations Y^{3+} reste ségréguée aux joints de grains de la phase tétragonale lors du premier stade et du stade intermédiaire de frittage. Ensuite, plus la température de frittage augmente, plus l'énergie fournit au système est en faveur de l'apparition de la phase cubique qui est thermodynamiquement plus stable et qui permettra d'accommoder dans son réseau les surconcentrations locales en cations Y^{3+} , chose qui n'est pas possible dans la maille tétragonale. Les auteurs ont nommé ce phénomène « transformation de phase induite par la ségrégation au niveau des joints de grains » (*grain boundary segregation-induced phase transformation*, GBSIPT). Ils ont également proposé un mécanisme pour la croissance de cette phase, qui part du joint de grain vers le centre des grains et qui est illustré sur la Figure 116.

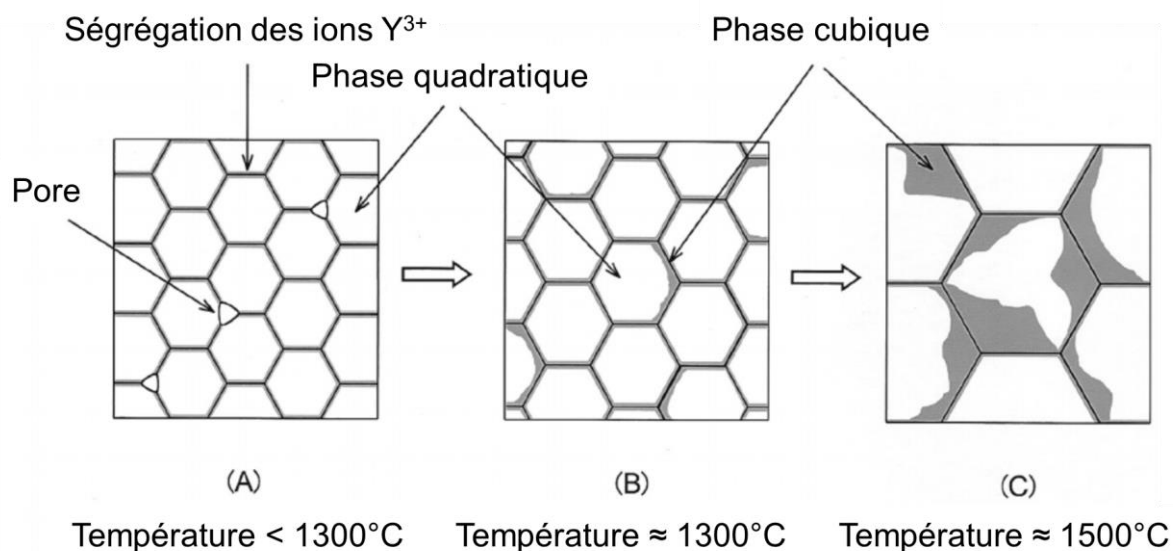


Figure 116. Schéma de principe du mécanisme GBSIPT proposé par Matsui et al. [MH003].

Il se pourrait donc que la situation rencontrée dans notre étude au niveau de la répartition des éléments chimiques U et Pu, au sein des grains élémentaires d'un oxyde mixte $(U,Pu)O_2$ polycristallin fritté, soit contrôlée par le même type de mécanismes faisant intervenir une contribution forte des joints de grains.

4.2. Zone 2 : étude de la répartition des éléments chimique U, Pu et O à l'échelle d'un grain

Dans ce paragraphe, la répartition des éléments chimiques est mise en évidence à l'aide de profils et de cartographies EDX (pour les éléments lourds U, Pu et Am) et EELS (pour O et U) couplées, afin d'avoir une vision globale à l'échelle d'un grain élémentaire. Pour rappel, la cartographie EELS a été réalisée avec les quantifications au seuil O de l'U (96 eV) et au seuil K de l'O (532 eV). La section efficace n'étant pas connue sur le Pu, il n'est pas possible de faire une quantification EELS du Pu. Les résultats obtenus sont résumés sur la Figure 117. À l'instar de ce qui a été observé précédemment, des zones de surconcentration en uranium ou en plutonium sont présentes au sein des grains élémentaires, les zones riches en uranium ayant toujours plutôt une forme de nodules. Les zones surconcentrées en U ou en Pu ne semblent pas franchir les joints de grains. Des spectres locaux ont été collectés par EDX afin de déterminer les teneurs moyennes des constituants (U, Pu et O) au sein d'un même grain (carré vert, carré rouge et carré jaune). L'américium n'a pas été pris en compte du fait de la trop faible intensité de la raie $Am-L\alpha_1$. Dans la zone uranifère (carré vert) la teneur $Pu/(U+Pu)$ est quasi nulle. Dans la zone plutonifère (carré rouge), elle est égale à 31 ± 5 %at. Enfin, dans la zone mixte (carré

jaune) la teneur Pu/(U+Pu) est égale à 12 ± 2 %at. Quant à elle, la cartographie EELS met en évidence de très faibles variations locales de l'oxygène au sein du grain.

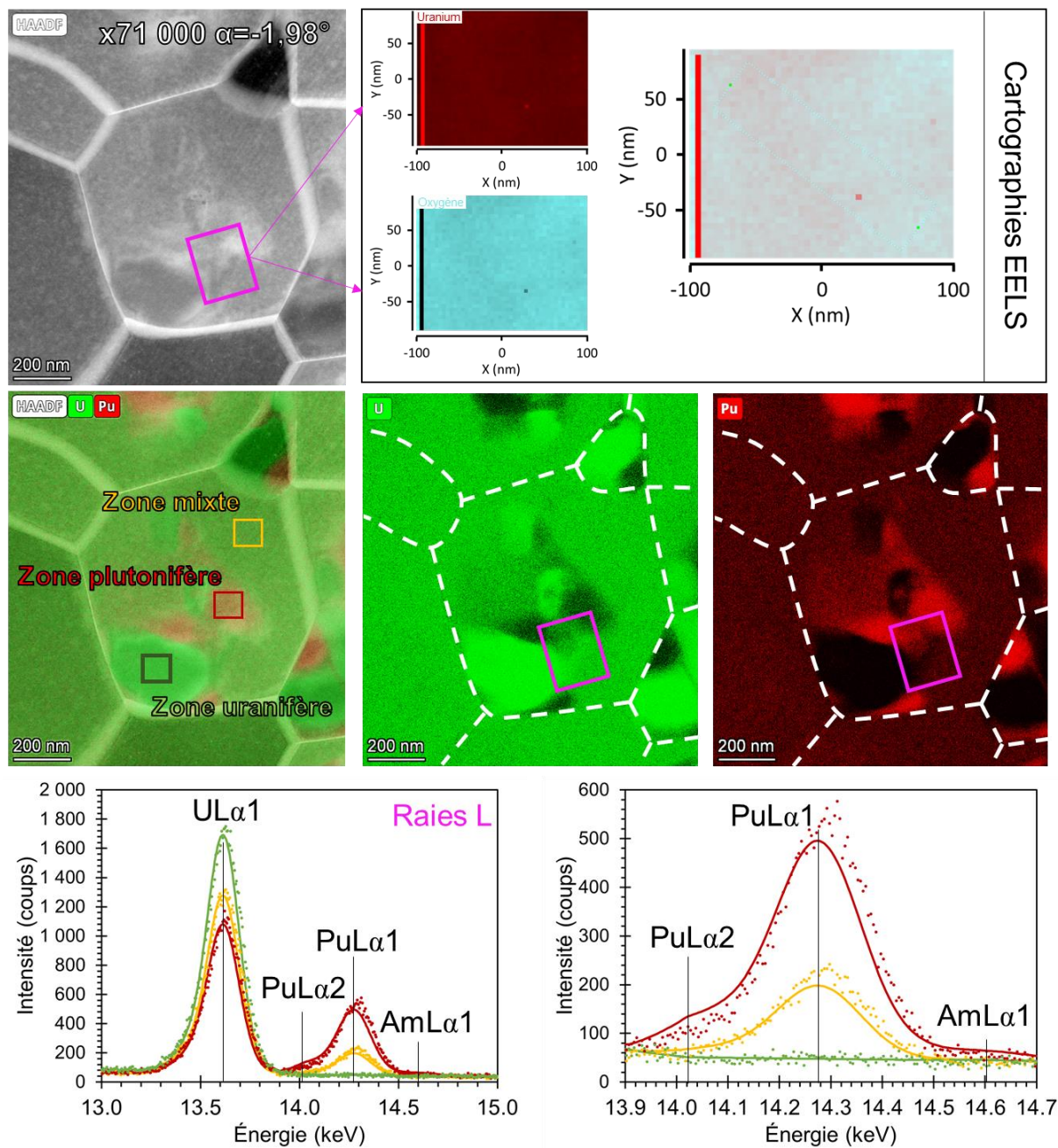


Figure 117. Zone 2 : images STEM-HAADF de la zone d'analyse avec cartographie EDX (%at) correspondantes des éléments U et Pu (les joint de grains sont représentés en pointillés blancs). Spectres EDX (raies $L\alpha$) sur les zones plutonifère (carré rouge), uranifère (carré vert) et mixte (carré jaune) avec un zoom sur la raie $L\alpha_1$ de l'américium. Cartographie EELS pour O et U de la zone fuchsia sur l'image en mode STEM-HAADF, la 3^{ème} cartographie correspond à l'ensemble du signal EELS O + U.

Des profils EDX (tracés continus) et EELS (tracés pointillés) ont été réalisés afin d'évaluer la teneur de chaque constituants U, Pu et O aux joints de grains et dans les grains. Les profils sont visibles Figure 118. Les profils 1 et 2 sont réalisés à travers les joints de grains

$G2 \rightarrow G1$ et $G3 \rightarrow G1$, respectivement. Le profil 1 $G2 \rightarrow G1$ est réalisé entre deux zones mixtes et il ne met pas en évidence de variation des teneurs en uranium, plutonium et oxygène au niveau du joint de grain, ni dans le volume du grain. Le profil 2 $G3 \rightarrow G1$ se fait au travers d'une zone mixte et d'une zone à faible teneur en plutonium. La teneur en plutonium diminue sensiblement après le franchissement du joint de grain, passant de 17 %at Pu/(U+Pu) dans le grain G3 et au joint de grain, à une valeur quasi nulle à 20 nm de distance dans la zone uranifère du grain G1. Ces deux résultats prouvent donc, à priori, implicitement qu'il n'y a pas de ségrégation significative en U, Pu et O au niveau des joints de grains, ni en proche voisinage. Cela semble donc en contradiction avec la possible contribution au développement de la microstructure en cours de frittage d'un mécanisme similaire à celui proposé par Matsui et al. [MaYI08, MHOO03] dans le cas de la zircone yttrée. Avant de le réfuter définitivement, il faudrait pouvoir réaliser des observations en mode HRTEM (High Resolution TEM), couplées à des analyses EDS/EELS très locales à différentes densités et sur des échantillons à plus forte teneur en plutonium. Il semble donc que ces surconcentrations locales en uranium (nodules) et en plutonium au sein des grains élémentaires constituant le polycristal fritté soient plutôt imputables à la formation d'une solution solide non finalisée dans les conditions de frittage utilisées.

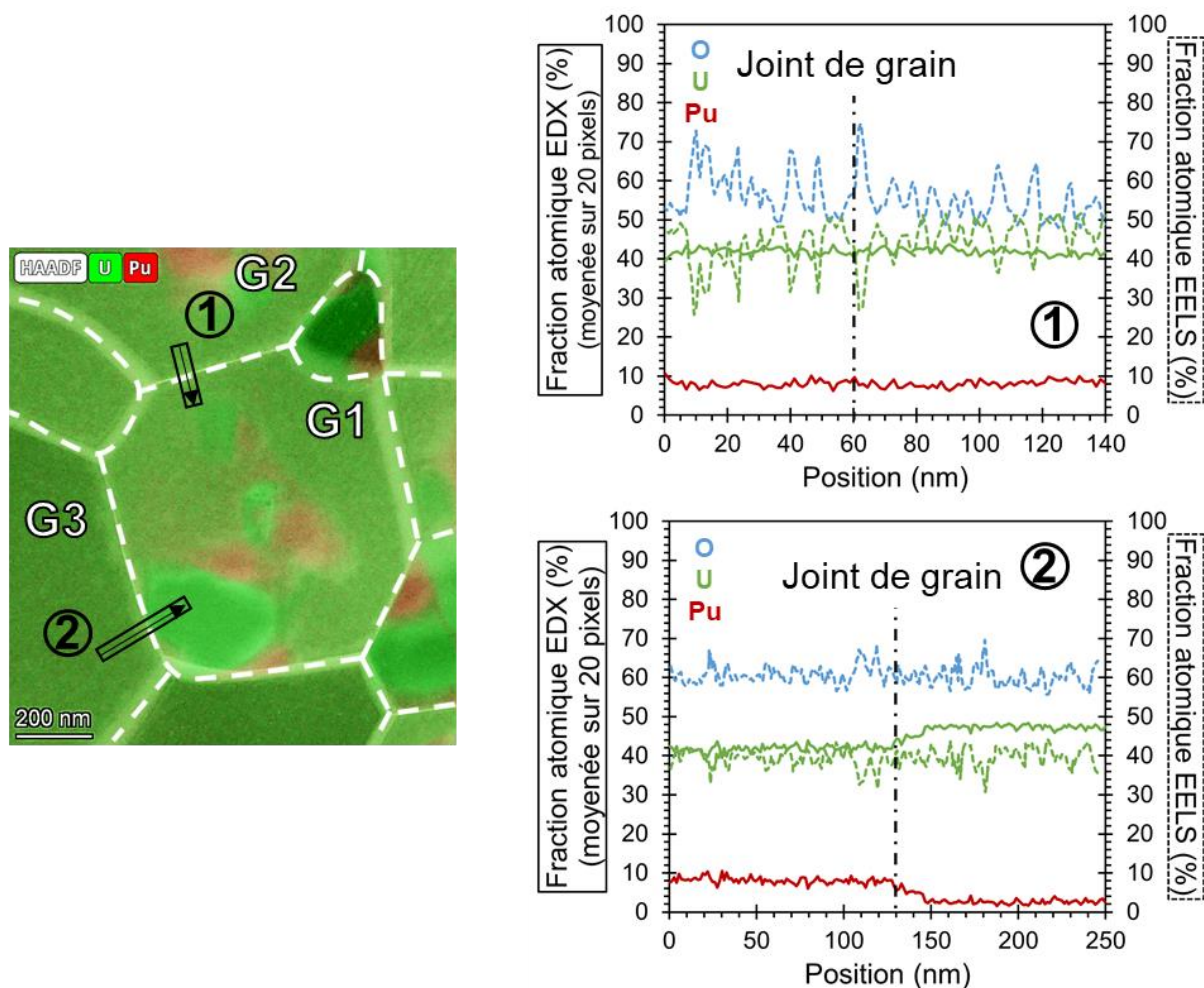


Figure 118. Zone 2 : image STEM-HAADF combinée avec les cartographies EDX U et Pu (intensité, %at). Les profils couplés EDX et EELS sont numérotés 1 et 2 (zone de comptage de 20 pixels en lignes perpendiculaires au profil représenté dans le cas des profils EDX) et sont exprimés en % atomique.

4.3. Zone 3 : caractérisation cristalline au sein d'un grain

Le grain observé en mode TEM-champ clair et présenté en Figure 119, qui contient encore une fois un nodule, a fait l'objet de caractérisations par nanodiffraction. L'idée était d'observer si différentes phases cristallines étaient présentes au sein d'un même grain. Ce type de caractérisation est complémentaire de celles s'intéressant à l'aspect purement chimique.

À l'instar des autres zones analysées, dont les résultats ont été présentés précédemment, des cartographies EDX ont été réalisées sur différentes zones du grain, avec une quantification en plutonium. Encore une fois, le nodule observé en champ clair correspond à une zone uranifère et la quantité en Pu/(U+Pu) en son sein est quasi nulle. À son pourtour, des zones de surconcentration locales en plutonium sont détectées avec une teneur Pu/(U+Pu) de l'ordre de 22 ± 3 %at. Le reste du grain est constitué d'un mélange mixte U/Pu ayant une teneur Pu/(U+Pu) évaluée à 12 ± 2 %at.

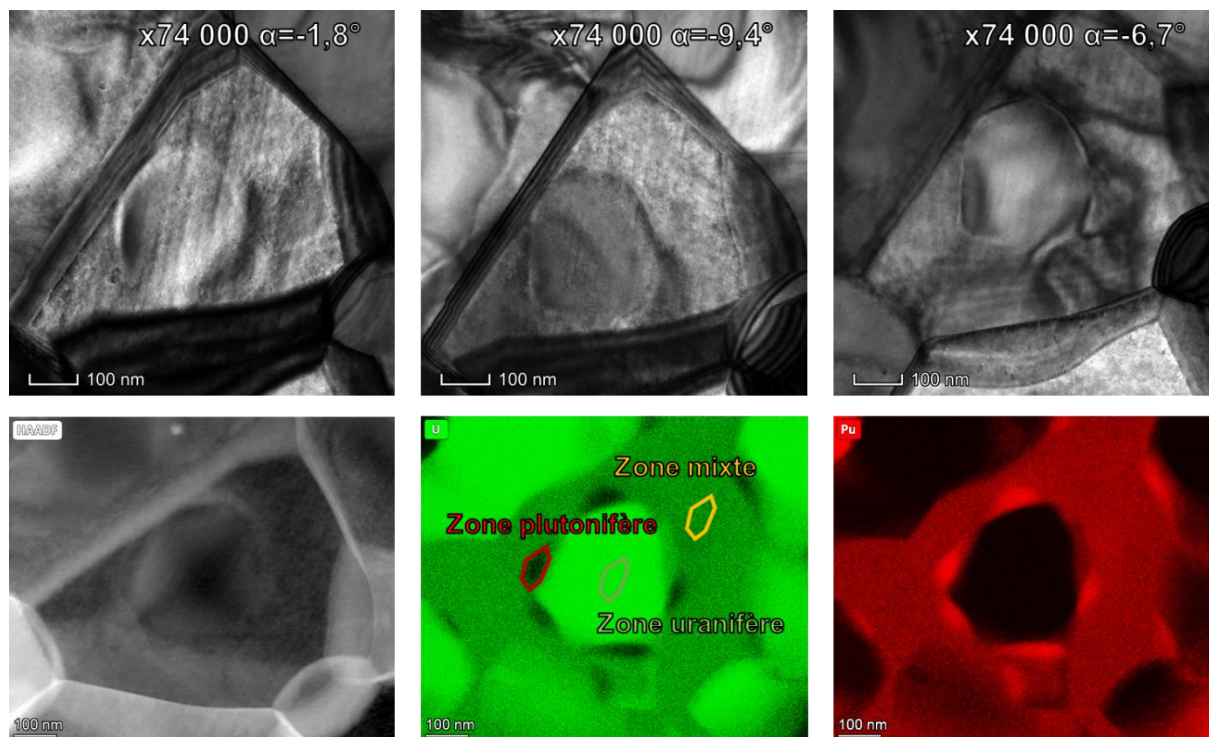


Figure 119. Zone 3 : image en mode TEM-champ clair pour différents angles de tilt de l'échantillon. Image en mode STEM-HAADF de la zone d'analyse chimique avec cartographie EDX des éléments U et Pu. Sont représentées aussi les zones de quantification de la teneur en plutonium sur la cartographie en U pour les zones mixte, plutonifère et uranifère.

Les caractérisations par nanodiffraction électronique ont été menées sur les mêmes zones d'intérêt où la teneur en plutonium a été mesurée par spectrométrie EDX, ainsi que sur une zone frontière, comme le montre la Figure 120. Les clichés de nanodiffraction, également visible sur la Figure 120, mettent évidence que les différentes zones ont une orientation cristalline similaire et sont compatibles avec une structure cristalline de type fluorine (groupe d'espace $Fm-3m$). Cependant, la précision sur la mesure des distances inter-spots (écart-type de $\pm 0,3 \text{ \AA}$ sur les valeurs de paramètre de maille calculé à partir des distances inter-spots mesurées) ne permet pas de remonter de manière fiable à un paramètre de maille qui permettrait une estimation de la teneur locale en plutonium. D'autre part, pour disposer de la structure cristallographique des différentes phases présentes, il faudrait réaliser des clichés de nano diffraction suivant différents angles de tilt, ce qui pourrait se faire à l'aide de la précession électronique du faisceau. Actuellement, le MET de Cadarache ne dispose pas d'un tel périphérique.

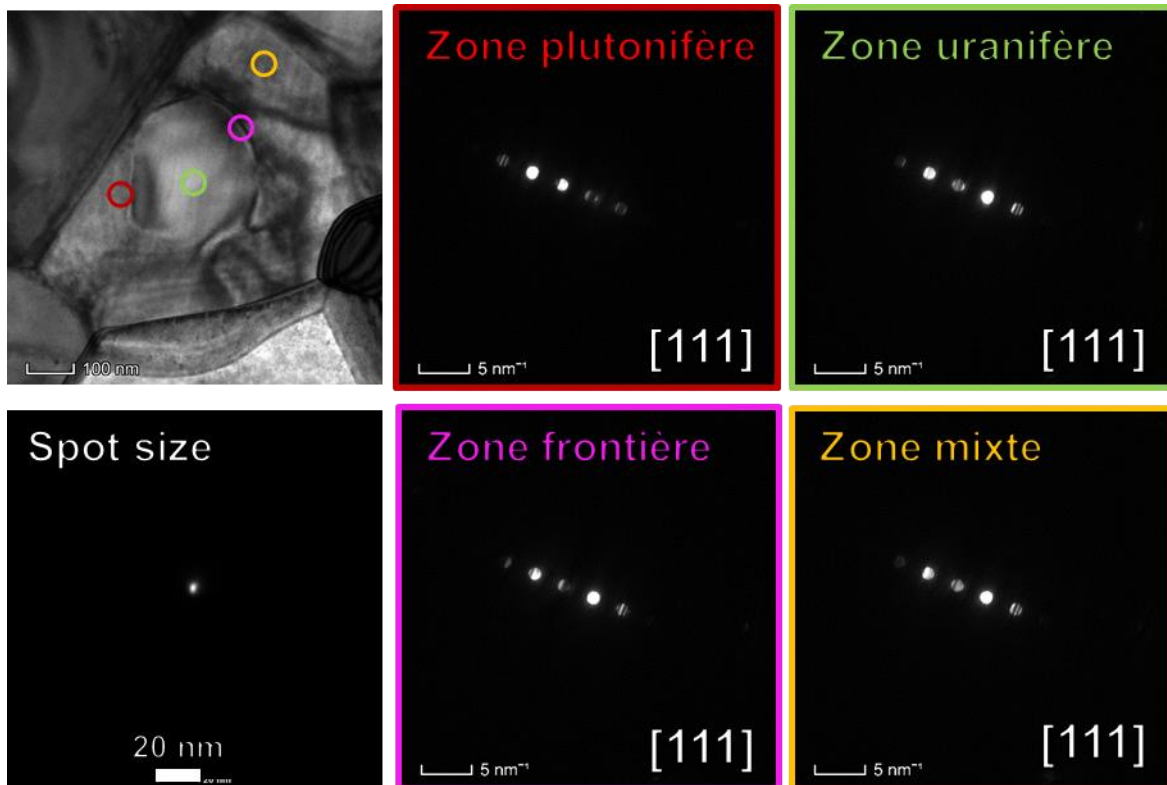


Figure 120. Zone 3 : Image en mode TEM-champ clair de la zone d'intérêt (angle de tilt égal à $-6,7^\circ$). Les différentes zones de réalisation des nano-diffractions sont indiquées par des ronds de couleur associé aux clichés de diffraction dans le réseau réciproque.

5. Conclusion

Les résultats MET ont mis en évidence une structure nodulaire avec des hétérogénéités U/Pu au sein des grains. Ceci montre que la solution solide n'est pas complètement finalisée même après 4 h à 1700°C . Cependant, comme l'ont montré les résultats DRX, microscopie Raman et nano diffraction, toutes les « phases » obtenues lors du frittage sont isostructurales ($Fm-3m$) avec une variation locale du paramètre de maille en fonction de la teneur en plutonium. En outre, en accord avec les résultats du Chapitre 3, les résultats obtenus par MET ont montrés que l'homogénéité chimique observée aux joints de grains va dans le sens d'une diffusion rapide par ce chemin de diffusion.

Conclusion et perspectives

Dans cette étude, trois lots de poudres ont été réalisés par granulation cryogénique avec des teneurs Pu/(U+Pu) visées de 15, 26 et 33 %mol et un lot d'une teneur Pu/(U+Pu) de 26 %mol a été préparé par cobroyage direct.

L'objectif de cette thèse était l'étude fine des mécanismes de densification et de développement de la microstructure, lors du frittage de ces poudres à haute température et sous atmosphère contrôlée.

À ce titre, les différents résultats issus de l'étude de la densification in-situ par dilatométrie à haute température ont montrés, d'une part, que conformément à ce qui est attendu dans la littérature, la teneur en plutonium a un impact non négligeable sur l'étape de densification. Ainsi, plus la teneur en plutonium est élevée plus la température à laquelle la vitesse de densification est maximale est faible. D'autre part, l'augmentation de la teneur en plutonium semble favoriser l'augmentation de la taille des pores, avec aussi une distribution de la taille de pores qui semble plus polydisperse. Contrairement à ce qui est avancé dans la littérature, l'atmosphère de frittage ne semble pas avoir d'impact significatif sur la densification pendant le frittage ou sur la microstructurale (taille de grains, taille de la porosité) des frittés. Le rapport O/M se fixe pendant le refroidissement et n'est pas un paramètre de premier ordre pour l'étude du frittage des oxydes mixtes (U,Pu)O_{2-x}.

L'étude fine du frittage passe par l'établissement de trajectoire de frittage. Ainsi, à partir de la densité relative et de la taille de grains de chaque échantillon (cru et fritté), une trajectoire de frittage a été déterminée pour les quatre compositions étudiées. Dans le cas des lots de granules, G-15, G-26 et G-33, les échantillons appartiennent à une même trajectoire. Celle-ci est donc indépendante, non seulement de la température de frittage, du temps de palier et de la vitesse de montée en température, mais également de la teneur en plutonium et du rapport O/M (donc de l'atmosphère imposée pendant le cycle thermique). Une seconde trajectoire indépendante de la température de frittage, du temps de palier et de la vitesse de montée en température est aussi obtenue pour le mélange cobroyé C-26. Ainsi, pour une même méthode de fabrication de poudre (granulation cryogénique ou cobroyage), la taille de grains peut être décrite comme une fonction monotone de la densité relative.

Les mécanismes de densification et de croissance granulaire ont été identifiés en exploitant les couples (densité relative, taille de grains) relatifs à chaque échantillon fritté. De même, les énergies d'activation de densification ont été évaluées par les méthodes CRH et MSC. Il ressort des analyses réalisées que quelle que soit le type de poudre (broyage cryogénique versus cobroyage), la teneur en Pu/(U+Pu) et l'atmosphère de frittage utilisées, la

densification semble contrôlée par la diffusion aux joints de grains des cations plutonium et la croissance granulaire semble contrôlée par les joints de grains.

Des caractérisations microstructurales poussées ont montré que tous les échantillons frittés étaient relativement homogènes à l'échelle de la microsonde atomique mais déjà un peu moins à l'échelle de la spectroscopie Raman. Enfin, c'est la microscopie électronique en transmission qui a permis d'obtenir des résultats inédits, montrant qu'à l'échelle des grains individuels formant les échantillons polycristallin frittés, il y avait localement des variations très importantes de la teneur en Pu/(U+Pu).

Pour poursuivre cette étude, il serait intéressant de réaliser des expériences de diffraction des rayons X en température, afin de caractériser finement l'apparition de la solution solide et les phénomènes potentiellement actifs pendant le refroidissement (en particulier sur la fixation du rapport O/M). Il serait également intéressant que des caractérisations supplémentaires par MET soient réalisées sur des échantillons amenés dans les différents stades de frittage (essais interrompus) et pour différentes teneurs en plutonium, afin d'évaluer l'évolution microstructurale et chimique à une échelle locale lors du frittage.

Enfin, il serait intéressant étendre le concept développé dans cette thèse à l'étude du frittage en conditions oxydantes, de manière à acquérir des connaissances supplémentaires importantes pour la fabrication du combustible MOX.

Références bibliographiques

- [AcCS77] ACKERMANN, R. J. ; CHANG, A. T. ; SORRELL, C. A.: Thermal expansion and phase transformations of the U_3O_{8-z} phase in air. In: *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* Bd. 39 (1977), Nr. 1, S. 75–85
- [Alli96] ALLISON, T.: JANAF Thermochemical Tables, NIST Standard Reference Database 13.
- [ApBr03] APETZ, R. ; BRUGGEN, M. P. B.: Transparent Alumina: A Light-Scattering Model. In: *Journal of the American Ceramic Society* Bd. 86 (2003), Nr. 3, S. 480–486
- [BBAR11] BENAMEUR, N. ; BERNARD-GRANGER, G. ; ADDAD, A. ; RAFFY, S. ; GUIZARD, C.: Sintering Analysis of a Fine-Grained Alumina-Magnesia Spinel Powder: Sintering Analysis of an Alumina-Magnesia Spinel Powder. In: *Journal of the American Ceramic Society* Bd. 94 (2011), Nr. 5, S. 1388–1396
- [BeBo05a] BERNACHE-ASSOLANT, D. ; BONNET, J-P.: Frittage : aspects physico-chimiques Partie 1 : frittage en phase solide. In: *Techniques de l'ingénieur Fabrication additive - Impression 3D* Bd. base documentaire : TIB633DUO. (2005), Nr. ref. article : af6620
- [BeBo05b] BERNACHE-ASSOLANT, D. ; BONNET, J-P.: Frittage : aspects physico-chimiques Partie 1 : frittage en phase solide. In: *Techniques de l'ingénieur Fabrication additive - Impression 3D* Bd. base documentaire : TIB633DUO. (2005), Nr. ref. article : af6620
- [BeGu07] BERNARD-GRANGER, G. ; GUIZARD, C.: Apparent Activation Energy for the Densification of a Commercially Available Granulated Zirconia Powder. In: *Journal of the American Ceramic Society* Bd. 90 (2007), Nr. 4, S. 1246–1250
- [BeGu08] BERNARD-GRANGER, G. ; GUIZARD, C.: New relationships between relative density and grain size during solid-state sintering of ceramic powders. In: *Acta Materialia* Bd. 56 (2008), Nr. 20, S. 6273–6282
- [Bern93] BERNACHE-ASSOLLANT, D.: *Chimie physique du frittage* : Hermes, 1993 — ISBN 2-86601-343-3
- [Berz13a] BERZATI, SEGOLENE: *Influence du potentiel d'oxygène sur la microstructure et l'homogénéité U-Pu des combustibles $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$* , PhD Thesis, 2013
- [Berz13b] BERZATI, S.: *Influence du potentiel d'oxygène sur la microstructure et l'homogénéité U-Pu des combustibles $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$* , Université de Bordeaux I, Thèse, 2013
- [Brei76] BREITUNG, W.: *Berechnung des Sauerstoffpotentials von $(U,Pu)O_{2\pm x}$ mittels Defektmodellen und gemessener Daten im Temperaturbereich von 1000 bis 1700 K*, 1976
- [Broo69] BROOK, R. J.: Pore-Grain Boundary Interactions and Grain Growth. In: *Journal of the American Ceramic Society* Bd. 52 (1969), Nr. 1, S. 56–57

- [BSSH17] BARAD, C. ; SHEKEL, G. ; SHANDALOV, M. ; HAYUN, H. ; KIMMEL, G ; SHAMIR, D ; GELBSTEIN, Y.: Internal Nano Voids in Ytria-Stabilised Zirconia (YSZ) Powder. In: *Materials* Bd. 10 (2017), Nr. 12, S. 1440
- [BWPC14] BÖHLER, R. ; WELLAND, M.J. ; PRIEUR, D. ; ÇAKIR, P. ; VITOVA, T. ; PRUESSMANN, T. ; PIDCHENKO, I. ; HENNIG, C. ; U. A.: Recent advances in the study of the UO_2 - PuO_2 phase diagram at high temperatures. In: *Journal of Nuclear Materials* Bd. 448 (2014), Nr. 1–3, S. 330–339
- [Carl07] CARLSBAD, N. M.: *RH-TRU Waste Content Codes, RH-Trucon* (Waste Isolation Pilot Plant). United States, 2007. — DOE/WIPP--90-045/Rev7
- [ChMS64] CHIKALLA, T. D. ; MCNEILLY, C. E. ; SKAVDAHL, R. E.: The plutonium-oxygen system. In: *Journal of Nuclear Materials* Bd. 12 (1964), Nr. 2, S. 131–141
- [Cobl58] COBLE, R. L.: Initial Sintering of Alumina and Hematite. In: *Journal of the American Ceramic Society* Bd. 41 (1958), Nr. 2, S. 55–62
- [CrSR07] CRISTEA, P. ; STAN, M. ; RAMIREZ, J. C.: Point defects and oxygen diffusion in fluorite type oxides. In: *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* Bd. 9 (2007), Nr. 6, S. 1750–1756
- [DaCA16] DAWAR, R. ; CHANDRAMOULI, V. ; ANTHONYSAMY, S.: Chemical potential of oxygen in (U, Pu) mixed oxide with $\text{Pu}/(\text{U}+\text{Pu}) = 0.46$. In: *Journal of Nuclear Materials* Bd. 473 (2016), S. 131–135
- [DAGP00] DURIEZ, C. ; ALESSANDRI, J-P. ; GERVAIS, T. ; PHILIPPONNEAU, Y.: Thermal conductivity of hypostoichiometric low Pu content (U,Pu) O_{2-x} mixed oxide. In: *Journal of Nuclear Materials* Bd. 277 (2000), Nr. 2–3, S. 143–158
- [DeBC01] DEHAUDT, P. ; BOURGEOIS, L. ; CHEVREL, H.: Activation energy of UO_2 and UO_{2+x} sintering. In: *Journal of Nuclear Materials* Bd. 299 (2001), Nr. 3, S. 250–259
- [DöHM86] DÖRR, W. ; HELLMANN, S. ; MAGES, G.: Study of the formation of UO_2 - PuO_2 solid solution by means of UO_2 - CeO_2 simulate. In: *Journal of Nuclear Materials* Bd. 140 (1986), Nr. 1, S. 7–10
- [EdWC85] EDWARDS, J. ; WOOD, R.N. ; CHILTON, G.R.: Oxygen potentials of uranium-plutonium oxides in the near stoichiometric region. In: *Journal of Nuclear Materials* Bd. 130 (1985), S. 505–512
- [EMBV17] ELORRIETA, J. M. ; MANARA, D. ; BONALES, L. J. ; VIGIER, J.F. ; DIESTE, O. ; NAJI, M. ; BELIN, R. C. ; BAONZA, V. G. ; U. A.: Raman study of the oxidation in (U, Pu) O_2 as a function of Pu content. In: *Journal of Nuclear Materials* Bd. 495 (2017), S. 484–491
- [GDSM11] GUÉNEAU, C. ; DUPIN, N. ; SUNDMAN, B. ; MARTIAL, C. ; DUMAS, J-C. ; GOSSÉ, S. ; CHATAIN, S. ; BRUYCKER, F. D. ; U. A.: Thermodynamic modelling of advanced oxide and carbide nuclear fuels: Description of the U–Pu–O–C systems. In: *Journal of Nuclear Materials* Bd. 419 (2011), Nr. 1–3, S. 145–167

- [Gerv95] GERVAIS, T.: *Contribution à l'étude des propriétés thermiques des composés d'oxydes mixtes d'uranium et de plutonium à faible teneur en plutonium*, Université de Limoges, Thèse, 1995
- [GFPV17] GERVAIS, T. ; FAVET, D. ; PARET, L. ; VAUDEZ, S.: AIEAFR17 (CN-582) (U,Pu)O_{2±x} MOX pellet for Astrid reactor project. In: , 2017
- [GiWe68] GIRDHAR, H. L. ; WESTRUM, E. F.: Lambda-type thermal anomaly in triuranium octaoxide at 482,7 °K. In: *Journal of Chemical & Engineering Data* Bd. 13 (1968), Nr. 4, S. 531–533
- [GIMa82] GLASSER-LEME, D. ; MATZKE, HJ.: Interdiffusion and chemical diffusion in the UO₂ — (U,Pu)O₂ system. In: *Journal of Nuclear Materials* Bd. 106 (1982), Nr. 1–3, S. 211–220
- [Hera69] HERAK, R.: The crystal structure of the high temperature modification of U₃O₈. In: *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry* Bd. 25 (1969), Nr. 12, S. 2505–2508
- [HLDB13] HORLAI, D. ; LEBRETON, F. ; DELAHAYE, T. ; BLANCHART, P.: Dilatometric Study of U_{1-x}Am_xO_{2±δ} Sintering: Determination of Activation Energy. In: BORDIA, R. (Hrsg.) *Journal of the American Ceramic Society* Bd. 96 (2013), Nr. 11, S. 3410–3416
- [HRTJ92] HANSEN, J. D. ; RUSIN, R. P. ; TENG, M-H. ; JOHNSON, D. L.: Combined-Stage Sintering Model. In: *Journal of the American Ceramic Society* Bd. 75 (1992), Nr. 5, S. 1129–1135
- [InSN77] INABA, H. ; SHIMIZU, H. ; NAITO, K.: Lambda-type heat capacity anomalies in U₃O₈. In: *Journal of Nuclear Materials* Bd. 64 (1977), Nr. 1–2, S. 66–70
- [KaBr69] KAZANJIAN, A. R. ; BROWN, A. K.: *Radiation chemistry of materials used in plutonium processing*. (Nr. RFP--1376, 4763873), 1969
- [KHKK99] KUTTY, T. R. G. ; HEGDE, P. V. ; KESWANI, R. ; KHAN, K. B. ; MAJUMDAR, S. ; PURUSHOTHAM, D. S. C.: Densification behaviour of UO₂-50%PuO₂ pellets by dilatometry. In: *Journal of Nuclear Materials* Bd. 264 (1999), Nr. 1–2, S. 10–19
- [KHKM00] KUTTY, T. R. G. ; HEGDE, P. V. ; KHAN, K. B. ; MAJUMDAR, S. ; PURUSHOTHAM, D. S. C.: Sintering studies on UO₂-PuO₂ pellets with varying PuO₂ content using dilatometry. In: *Journal of Nuclear Materials* Bd. 282 (2000), Nr. 1, S. 54–65
- [KISN16] KATO, M. ; IKUSAWA, Y. ; SUNAOSHI, T. ; NELSON, A. T. ; MCCLELLAN, K. J.: Thermal expansion measurement of (U,Pu)O_{2-x} in oxygen partial pressure-controlled atmosphere. In: *Journal of Nuclear Materials* Bd. 469 (2016), S. 223–227
- [KKUS09] KATO, M. ; KOMENO, A. ; UNO, H. ; SUGATA, H. ; NAKAE, N. ; KONASHI, K. ; KASHIMURA, M.: Self-radiation damage in plutonium and uranium mixed dioxide. In: *Journal of Nuclear Materials* Bd. 393 (2009), Nr. 1, S. 134–140

- [KMSK08] KATO, M. ; MORIMOTO, K. ; SUGATA, H. ; KONASHI, K. ; KASHIMURA, M. ; ABE, T.: Solidus and liquidus of plutonium and uranium mixed oxide. In: *Journal of Alloys and Compounds* Bd. 452 (2008), Nr. 1, S. 48–53
- [KnCC89] KNORR, D. B. ; CANNON, R. M. ; COBLE, R. L.: Overview no. 84: An analysis of diffusion and diffusional creep in stoichiometric and hyperstoichiometric uranium dioxide. In: *Acta Metallurgica* Bd. 37 (1989), Nr. 8, S. 2103–2123
- [KuMy94] KUN WOO SONG ; MYUNG SEUNG YANG: Formation of columnar U₃O₈ grains on the oxidation of UO₂ pellets in air at 900°C. In: *Journal of Nuclear Materials* Bd. 209 (1994), Nr. 3, S. 270–273
- [KWMH17] KATO, M. ; WATANABE, M. ; MATSUMOTO, T. ; HIROOKA, S. ; AKASHI, M.: Oxygen potentials, oxygen diffusion coefficients and defect equilibria of nonstoichiometric (U,Pu)O_{2±x}. In: *Journal of Nuclear Materials* Bd. 487 (2017), S. 424–432
- [Lalu19] LA LUMIA, F.: *Granulation de suspensions concentrées UO₂/PuO₂ : application à l'élaboration de compacts granulaires denses par pressage et à leur caractérisation structurale post frittage*, Université de Limoges, Thèse, 2019
- [Lamb78] LAMBERT, R. A.: *Diffusion of plutonium in uranium/plutonium mixed oxide single crystals at varying oxygen to metal ratios*: University of Surrey (United Kingdom), 1978 — ISBN 1-339-88175-6
- [LCBV15] LEINDERS, G. ; CARDINAELS, T. ; BINNEMANS, K. ; VERWERFT, M.: Accurate lattice parameter measurements of stoichiometric uranium dioxide. In: *Journal of Nuclear Materials* Bd. 459 (2015), S. 135–142
- [Leba05] LE BAIL, ARMEL: Whole powder pattern decomposition methods and applications: A retrospection. In: *Powder Diffraction* Bd. 20 (2005), Nr. 4, S. 316–326
- [LiSt06] LIVNEH, T. ; STERER, E.: Effect of pressure on the resonant multiphonon Raman scattering in UO₂. In: *Physical Review B* Bd. 73 (2006), Nr. 8, S. 085118
- [LLRN20] LE GUELLEC, M. ; LEBRETON, F. ; RAMOND, L. ; NDIAYE, A. ; GERVAIS, T. ; BERNARD-GRANGER, G.: Sintering investigations of a UO₂-PuO₂ powder synthesized using the freeze-granulation route. In: *Scripta Materialia* Bd. 186 (2020), S. 190–195
- [Loop70a] LOOPSTRA, B. O.: The phase transition in α -U₃O₈ at 210°C. In: *Journal of Applied Crystallography* Bd. 3 (1970), Nr. 2, S. 94–96
- [Loop70b] LOOPSTRA, B. O.: The structure of β -U₃O₈. In: *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry* Bd. 26 (1970), Nr. 5, S. 656–657
- [LRPC20] LA LUMIA, F. ; RAMOND, L. ; PAGNOUX, C. ; COSTE, P. ; LEBRETON, F. ; SEVILLA, J-R. ; BERNARD-GRANGER, G.: Dense and homogeneous MOX fuel pellets manufactured using the freeze granulation route. In: *Journal of the American Ceramic Society* (2020), S. jace.17005

- [MaDo80] MANZEL, R. ; DOERR, W. O.: Manufacturing and irradiation experience with $\text{UO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$ fuel. In: *American Ceramic Society Bulletin* Bd. 59 (1980), Nr. 6, S. 601–603
- [Mart88] MARTIN, D. G.: The thermal expansion of solid UO_2 and (U, Pu) mixed oxides — a review and recommendations. In: *Journal of Nuclear Materials* Bd. 152 (1988), Nr. 2–3, S. 94–101
- [MaSt67] MARKIN, T. L. ; STREET, R. S.: The uranium-plutonium-oxygen ternary phase diagram. In: *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* Bd. 29 (1967), Nr. 9, S. 2265–2280
- [Matz83] MATZKE, HJ.: Diffusion processes and surface effects in non-stoichiometric nuclear fuel oxides UO_{2+x} , and (U, Pu) $\text{O}_{2\pm x}$. In: *Journal of Nuclear Materials* Bd. 114 (1983), Nr. 2–3, S. 121–135
- [Matz87a] MATZKE, HJ.: Atomic transport properties in UO_2 and mixed oxides (U,Pu) O_2 . In: *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2* Bd. 83 (1987), Nr. 7, S. 1121
- [Matz87b] MATZKE, H.: Atomic transport properties in UO_2 and mixed oxides (U, Pu) O_2 . In: *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2* Bd. 83 (1987), Nr. 7, S. 1121
- [MaYI08] MATSUI, K. ; YOSHIDA, H. ; IKUHARA, Y.: Grain-boundary structure and microstructure development mechanism in 2–8 mol% yttria-stabilized zirconia polycrystals. In: *Acta materialia* Bd. 56, Elsevier (2008), Nr. 6, S. 1315–1325
- [Medy21] MEDYK, L.: *L'enjeu de la maîtrise des propriétés locales (stœchiométrie, répartition cationique...) lors de la fabrication des combustibles (U,Pu) O_{2-x} : potentialités de la microscopie Raman*, Université d'Orléans, Thèse, 2021
- [Mend69] MENDELSON, M. I.: Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics. In: *Journal of the American Ceramic Society* Bd. 52 (1969), Nr. 8, S. 443–446
- [MHOO03] MATSUI, K. ; HORIKOSHI, H. ; OHMACHI, N. ; OHGAI, M. ; YOSHIDA, H. ; IKUHARA, Y.: Cubic-formation and grain-growth mechanisms in tetragonal zirconia polycrystal. In: *Journal of the American Ceramic Society* Bd. 86, Wiley Online Library (2003), Nr. 8, S. 1401–1408
- [MMCB20] MEDYK, L. ; MANARA, D. ; COLLE, J-Y. ; BOUEXIERE, D. ; VIGIER, J. F. ; MARCHETTI, L. ; SIMON, P. ; MARTIN, P.: Determination of the plutonium content and O/M ratio of (U,Pu) O_{2-x} using Raman spectroscopy. In: *Journal of Nuclear Materials* Bd. 541 (2020), S. 152439
- [NaIT82] NAITO, K. ; INABA, H. ; TAKAHASHI, S.: Phase transitions in: I, heat capacity measurements. In: *Journal of Nuclear Materials* Bd. 110 (1982), Nr. 2–3, S. 317–323
- [NHKS20] NAKAMICHI, S. ; HIROOKA, S. ; KATO, M. ; SUNAOSHI, T. ; NELSON, A. T. ; MCCLELLAN, K. J.: Effect of O/M ratio on sintering behavior of (Pu_{0.3}U_{0.7}) O_{2-x} . In: *Journal of Nuclear Materials* Bd. 535 (2020), S. 152188

- [Noya12] NOYAU, S.: *Étude des phénomènes d'autodiffusion et d'interdiffusion du plutonium dans les céramiques de type $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$* , Université de Limoges, Thèse, 2012
- [RBKK12] RAY, A. ; BANERJEE, J. ; KUTTY, T. R. G. ; KUMAR, A. ; BANERJEE, S.: Construction of master sintering curve of ThO_2 pellets using optimization technique. In: *Science of Sintering* Bd. 44 (2012), Nr. 2, S. 147–160
- [SaBB70] SARI, C. ; BENEDICT, U. ; BLANK, H.: A study of the ternary system UO_2 - PuO_2 - Pu_2O_3 . In: *Journal of Nuclear Materials* Bd. 35 (1970), Nr. 3, S. 267–277
- [SaCa96] SATO, E. ; CARRY, C.: Yttria Doping and Sintering of Submicrometer-Grained alpha-Alumina. In: *Journal of the American Ceramic Society* Bd. 79 (1996), Nr. 8, S. 2156–2160
- [SAFK12] SCHINDELIN, J. ; ARGANDA-CARRERAS, I. ; FRISE, E. ; KAYNIG, V. ; LONGAIR, M. ; PIETZSCH, T. ; PREIBISCH, S. ; RUEDEN, C. ; U. A.: Fiji: an open-source platform for biological-image analysis. In: *Nature Methods* Bd. 9 (2012), Nr. 7, S. 676–682
- [SaFM00] SABIONI, A. C. S. ; FERRAZ, W. B. ; MILLOT, F.: Effect of grain-boundaries on uranium and oxygen diffusion in polycrystalline UO_2 . In: *Journal of Nuclear Materials* Bd. 278 (2000), Nr. 2–3, S. 364–369
- [ShPr69] SHANNON, R. D. ; PREWITT, C. T.: Effective ionic radius in oxides and fluorides. In: *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry* Bd. 25 (1969), Nr. 5, S. 925–946
- [Sieg55] SIEGEL, S.: The crystal structure of trigonal U_3O_8 . In: *Acta Crystallographica* Bd. 8 (1955), Nr. 10, S. 617–619
- [SKKJ00] SONG, K. W. ; KIM, K. S. ; KIM, Y. M. ; JUNG, Y. H.: Sintering of mixed UO_2 and U_3O_8 powder compacts. In: *Journal of Nuclear Materials* Bd. 277 (2000), Nr. 2–3, S. 123–129
- [SuJo96] SU, H. ; JOHNSON, D. L.: Master Sintering Curve: A Practical Approach to Sintering. In: *Journal of the American Ceramic Society* Bd. 79 (1996), Nr. 12, S. 3211–3217
- [TaKS11] TAKEUCHI, K. ; KATO, M. ; SUNAOSHI, T.: Influence of O/M ratio on sintering behavior of $(U_{0.8}, Pu_{0.2})O_{2+x}$. In: *Journal of Nuclear Materials* Bd. 414 (2011), Nr. 2, S. 156–160
- [TaNO70] TAMOTSU, I. ; NAITO, K. ; OSHIMA, K.: Electrical conductivity study on phase transitions in U_3O_8 . In: *Journal of Nuclear Materials* Bd. 35 (1970), Nr. 3, S. 335–344
- [ThKH79] THÜMLER, F. ; KLEYKAMP, H. ; HOFMANN, P.: Der einfluss chemischer faktoren auf das Bestrahlungsverhalten von oxidbrennstoff. In: *Journal of Nuclear Materials* Bd. 81 (1979), Nr. 1–2, S. 215–230
- [Tour01] TOURY, G.: *Maîtrise de microstructures MOX de type CERCER*, Université de Limoges, Thèse, 2001

- [Trup13] TRUPHEMUS, THIBAUT: *Etude des équilibres de phases en fonction de la température dans le système UO_2 - PuO_2 - Pu_2O_3 pour les céramiques nucléaires aux fortes teneurs en plutonium*, PhD Thesis, 2013
- [Vauc14] VAUCHY, R.: *Étude du rapport O/M dans des nouveaux combustibles oxydes à base d'U et Pu : élaboration et caractérisation de matériaux modèles $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$* , Université de Grenoble Alpe, Thèse, 2014
- [VBRL16] VAUCHY, R. ; BELIN, R. C. ; ROBISSON, A-C. ; LEBRETON, F. ; AUFORE, L. ; SCHEINOST, A. C. ; MARTIN, P. M.: Actinide Oxidation State and O/M Ratio in Hypostoichiometric Uranium–Plutonium–Americium $U_{0.750}Pu_{0.246}Am_{0.004}O_{2-x}$ Mixed Oxides. In: *Inorganic Chemistry* Bd. 55 (2016), Nr. 5, S. 2123–2132
- [VFMM21] VAUCHY, R. ; FOUQUET-MÉTIVIER, P. ; MARTIN, P. M. ; MAILLARD, C. ; SOLINHAC, I. ; GUÉNEAU, C. ; LÉORIER, C.: New sample stage for characterizing radioactive materials by X-ray powder diffraction: application on five actinide dioxides ThO_2 , UO_2 , NpO_2 , PuO_2 and AmO_2 . In: *Journal of Applied Crystallography* Bd. 54 (2021), Nr. 2, S. 636–643
- [WaRa90] WANG, J. ; RAJ, R.: Estimate of the Activation Energies for Boundary Diffusion from Rate-Controlled Sintering of Pure Alumina, and Alumina Doped with Zirconia or Titania. In: *Journal of the American Ceramic Society* Bd. 73 (1990), Nr. 5, S. 1172–1175
- [WWSZ15] WAJLER, A. ; WĘGLARZ, H. ; SIDOROWICZ, A. ; ZYCH, Ł. ; NAKIELSKA, M. ; JACH, K. ; TOMASZEWSKI, H.: Preparation of transparent neodymium-doped yttrium aluminate garnet (Nd:YAG) ceramics with the use of freeze granulation. In: *Optical Materials* Bd. 50 (2015), S. 40–46
- [ZLWL14] ZHANG, F. X. ; LANG, M. ; WANG, J. W. ; LI, W. X. ; SUN, K. ; PRAKAPENKA, V. ; EWING, R. C.: High-pressure U_3O_8 with the fluorite-type structure. In: *Journal of Solid State Chemistry* Bd. 213 (2014), S. 110–115

Annexes

Annexe A

Récapitulatif des résultats de mesure de densité hydrostatique (densité relative, porosité ouverte et fermée). Écart-type expérimental évalué (sur la base de cinq mesures par échantillon) sur la densité : $\pm 0,5\%$.

Lot	O/M post-frittage	Cycle de frittage	Densité relative (%)	Porosité ouverte (%)	Porosité fermée (%)
		Vitesse_T° de palier_tps de palier			
G-15	1,993	2°C/min_1700°C_4h	98,7	0,3	1,0
		4°C/min_1700°C_2h	97,2	0,3	2,5
		3°C/min_1700°C_0h	87,5	11,6	0,9
		2°C/min_1600°C_2h	85,4	13,7	0,9
		4°C/min_1700°C_0h	84,7	14,6	0,7
G-26	1,971	2°C/min_1700°C_4h	94,1	0,5	5,4
		4°C/min_1700°C_2h	90,7	5,2	4,1
		2°C/min_1600°C_2h	82,6	16,8	0,6
		3°C/min_1700°C_0h	81,9	17,3	0,8
		4°C/min_1700°C_0h	81,4	17,7	0,9
G-33	2,000	2°C/min_1700°C_4h	97,7	1,0	1,3
		4°C/min_1650°C_2h	93,7	1,1	5,2
		3°C/min_1700°C_0h	90,3	7,9	1,8
		4°C/min_1700°C_0h	89,5	7,5	3,0
		2°C/min_1550°C_1h	80,8	19,2	0,0
	1,994	2°C/min_1700°C_4h	98,0	0,6	1,4
		3°C/min_1700°C_0h	92,5	1,0	6,5
		4°C/min_1700°C_0h	91,4	6,7	1,9
	1,981	2°C/min_1700°C_4h	98,0	0,5	1,5
C-26	1,980	2°C/min_1700°C_4h	99,2	0,4	0,4
		3°C/min_1700°C_0h	97,1	0,2	2,7
		4°C/min_1700°C_0h	96,9	0,4	2,7
		2°C/min_1550°C_2h	92,6	4,8	2,6
		5°C/min_1450°C_2h	86,1	12,9	1,0

Annexe B

Récapitulatif des tailles de pores obtenues par les différentes méthodes de mesure sur l'ensemble des pastilles.

Échantillon	O/M	Densité relative DH (%) Écart-type : $\pm 0,5$ %	Densité relative par analyse de porosité (%)	Taille en DCE (μm)		
				$D_s(50)$	Taille moyenne	Mode principal
G-15	1,993	98,7	98,5	1,08	0,86	0,96
		96,7	96,5	0,60	0,75	0,72
		87,0	86,2	0,60	0,73	0,72
		85,0	85,1	0,72	0,76	0,72
		84,2	84,7	0,72	0,81	0,72
G-26	1,971	94,1	92,0	1,44	1,57	1,10
		90,7	84,3	1,20	1,31	0,36 – 1,0*
		81,9	80,8	1,67	1,83	0,96
G-33	2,000	97,7	98,6	1,32	1,30	1,20
		93,7	93,4	0,96	1,13	0,96
		90,3	90,8	0,96	1,02	0,72
		89,4	88,3	1,08	1,12	0,84
		80,8	80,5	1,08	1,08	0,72
	1,994	98,0	97,7	1,44	-	1,44
	1,981	98,0	98,0	1,44	-	1,44
C-26	1,980	99,2	99,7	0,60	0,74	0,36
		97,1	97,7	0,60	0,70	0,48
		92,6	91,7	0,60	0,74	0,60
		86,1	86,5	0,72	0,82	0,60

* La distribution des tailles de porosité de cet échantillon est singulière par rapport à celle de tous les autres échantillons et présente deux modes.

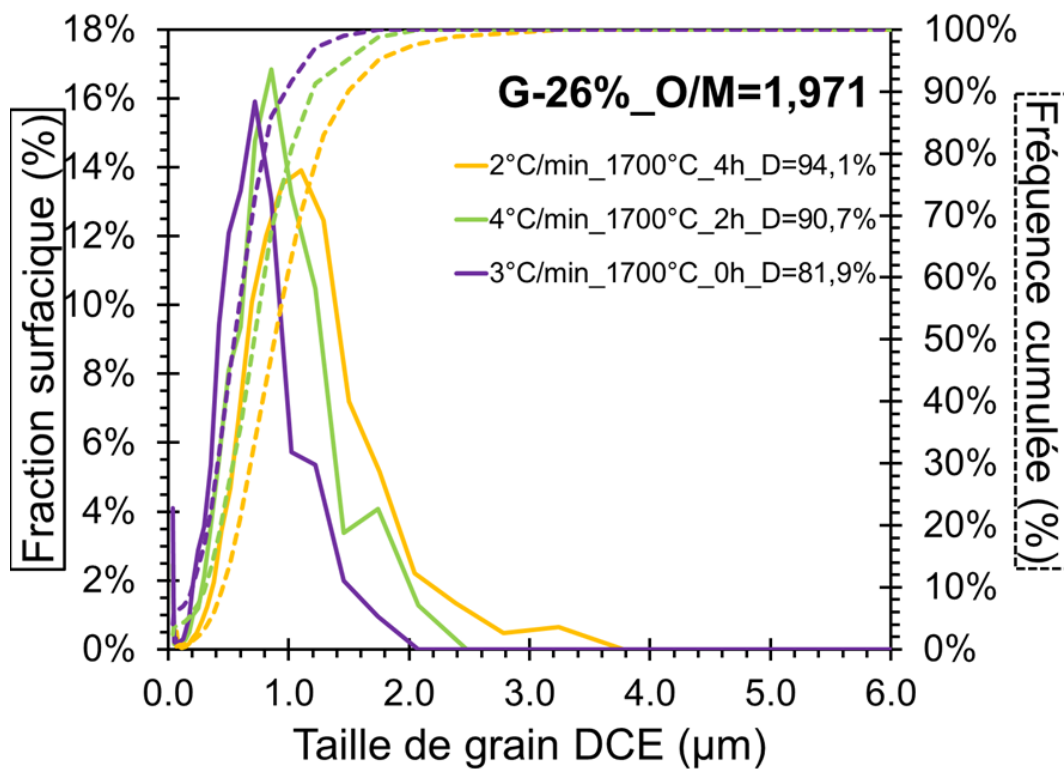
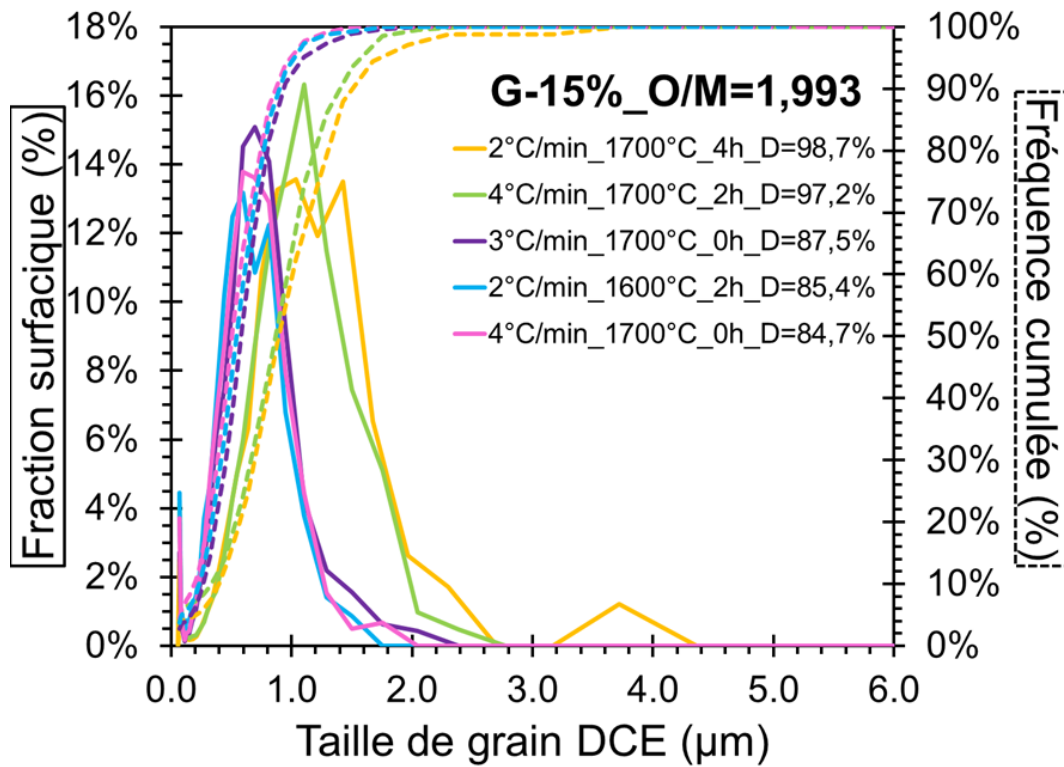
Annexe C

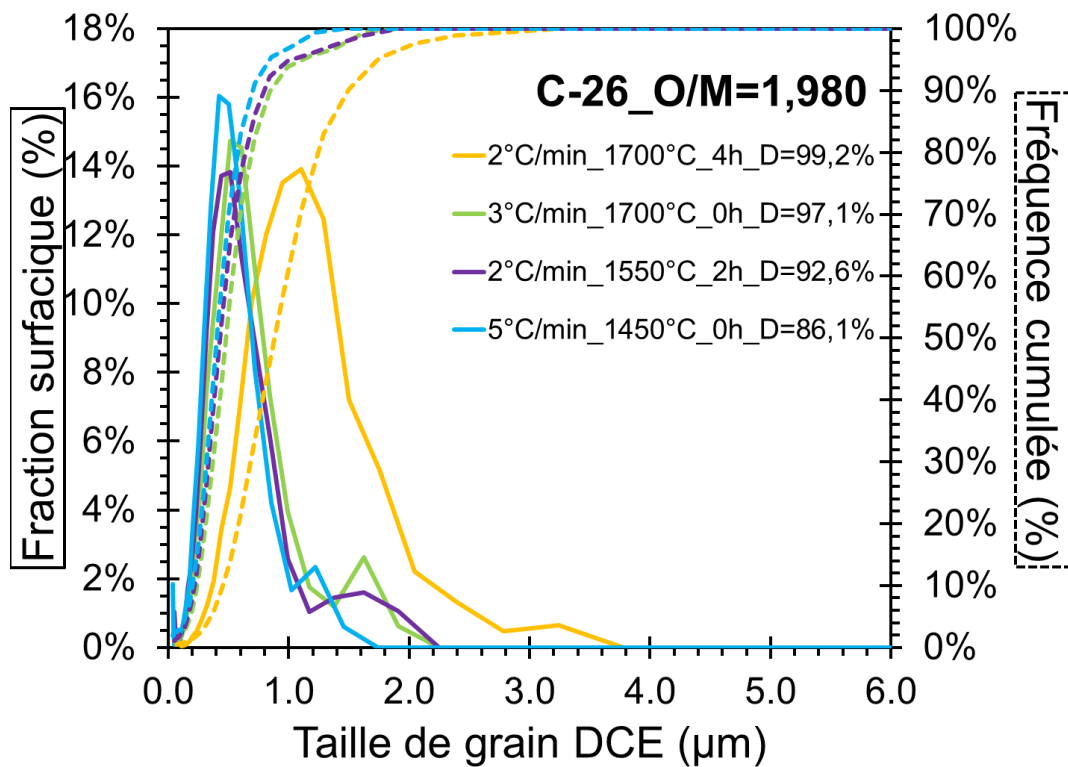
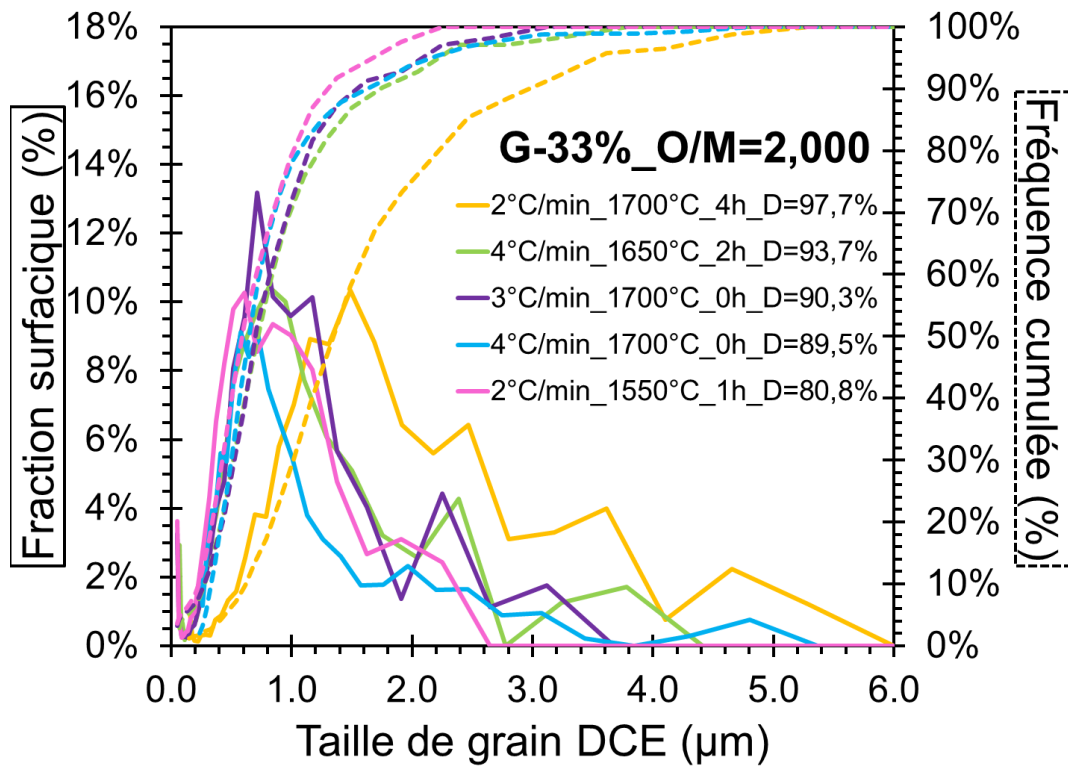
Récapitulatif des tailles de grains obtenues par les différentes méthodes de mesure sur l'ensemble des lots.

Échantillon	O/M	Densité relative DH (%) Écart-type : $\pm 0,5$ %	Intercepts (μm)	EBSD-DCE (μm)		
				$D_s(50)$	Taille moyenne	Maximum du mode principal
G-15	1,993	98,7	$1,36 \pm 0,11$	1,06	$1,14 \pm 0,60$	$1,46 \pm 0,17$
		96,7	$1,06 \pm 0,09$	0,97	$1,04 \pm 0,50$	$1,33 \pm 0,08$
		87,0	$0,59 \pm 0,06$	0,72	$0,72 \pm 0,35$	$0,84 \pm 0,08$
		85,0	$0,55 \pm 0,04$	0,61	$0,64 \pm 0,32$	$0,72 \pm 0,08$
		84,2	$0,54 \pm 0,04$	0,61	$0,67 \pm 0,32$	$0,72 \pm 0,08$
G-26	1,971	94,1	-	1,14	$1,29 \pm 0,56$	$1,33 \pm 0,08$
		90,7	-	0,86	$0,89 \pm 0,37$	$1,03 \pm 0,09$
		81,9	-	0,72	$0,68 \pm 0,30$	$0,86 \pm 0,09$
G-33	2,000	97,7	$1,67 \pm 0,15$	1,78	$1,81 \pm 0,99$	$1,71 \pm 0,16$
		93,7	$0,89 \pm 0,06$	0,97	$1,06 \pm 0,62$	$0,97 \pm 0,16$
		90,3	$0,76 \pm 0,08$	0,86	$0,92 \pm 0,46$	$0,86 \pm 0,09$
		89,4	$0,71 \pm 0,06$	0,77	$0,99 \pm 0,76$	$0,77 \pm 0,17$
		80,8	$0,57 \pm 0,03$	0,73	$0,78 \pm 0,40$	$0,62 \pm 0,17$
	1,994	98,0	-	1,57	$1,82 \pm 0,40$	$1,78 \pm 0,13$
	1,981	98,0	-	1,78	$1,95 \pm 0,40$	$2,03 \pm 0,13$
C-26	1,980	99,2	-	1,136	$1,14 \pm 0,54$	$1,33 \pm 0,09$
		97,1	-	0,620	$0,64 \pm 0,35$	$0,73 \pm 0,14$
		92,6	-	0,527	$0,59 \pm 0,34$	$0,62 \pm 0,14$
		86,1	-	0,506	$0,53 \pm 0,26$	$0,51 \pm 0,15$

Annexe D

Distribution en fractions surfaciques et fractions surfaciques cumulées des tailles de grains pour les lots G-15, G-26, G-33 et C-26.





RÉSUMÉ

Lors de la fabrication du combustible MOX (Mixed Oxide), $(U,Pu)O_{2-x}$, pour RNR (Réacteurs à Neutrons Rapides), la consolidation des compacts crus mis en forme à partir des poudres mères se fait par frittage à haute température. L'étude fine du frittage réalisée dans cette étude est basée sur un couplage d'essais dilatométriques en atmosphères réductrices contrôlée et des caractérisations microstructurales multi-échelles en vue de réaliser des trajectoires de frittage et d'établir des modèles prédictifs de frittage.

Dans cette étude, trois lots de poudres ont été obtenus par granulation cryogénique avec des teneurs Pu/(U+Pu) visées de 15, 26 et 33 %mol. À partir de la densité relative et de la taille de grains de chaque échantillon (crus et frittés) une trajectoire de frittage commune a été obtenue. Celle-ci est donc indépendante non seulement du cycle thermique (vitesse de chauffe, température de frittage et temps de palier) mais également de la teneur en plutonium et de la stœchiométrie en oxygène. Un lot d'une teneur Pu/(U+Pu) de 26 %mol a été préparé par cobroyage direct (sur la base d'un procédé industriel de fabrication du combustible nucléaire). Une trajectoire différente de celle des lots de granulation est observée pour ce lot.

Pour l'ensemble des lots (granulés et cobroyés), les calculs des coefficients de diffusion à partir des données de dilatométrie et de la carte de frittage ont mis en évidence que la densification est gouvernée par l'autodiffusion du plutonium aux joints de grains. De plus les résultats obtenus par microscopie électronique en transmission, en accord avec les résultats obtenus par diffraction des rayons X, microsonde électronique et spectroscopie Raman, ont montré que le grossissement granulaire est contrôlé par les joints de grains.

Une trajectoire de frittage unique permet en outre le calcul de l'énergie d'activation de la densification en appliquant plusieurs méthodes aux données recueillies par dilatométrie. Ainsi, l'énergie d'activation de la densification est évaluée à 454 ± 64 kJ/mol pour l'ensemble des lots issus de la granulation cryogénique et à 548 ± 33 kJ/mol pour le lot cobroyé. Ces valeurs ont permis l'établissement de modèles prédictifs de frittage utiles notamment pour abaisser la température maximale et la durée totale du cycle industriel sans affecter la conformité du combustible aux spécifications.

Mot clef : Frittage, Microstructure, Combustible nucléaire

ABSTRACT

For the manufacture of FNR (Fast Neutron Reactor) MOX (Mixed Oxide) fuel, $(U,Pu)O_{2-x}$, consolidation of green compacts shaped from the raw powders, is performed by sintering at high temperature. Thus, the detailed study of the sintering is based on coupling of dilatometric tests in controlled reducing atmospheres to multi-scale microstructural characterizations in order to plot sintering maps and to establish predictive sintering models.

In this study, three batches of powders were obtained by cryogenic granulation with target Pu/(U+Pu) contents of 15, 26 and 33 %mol. A single sintering trajectory was obtained from the relative density and grain size of each sample (raw and sintered). It is independent not only of the heat cycle (heating rate, sintering temperature and soak time) but also of the plutonium content and the oxygen stoichiometry.

A batch with a Pu/(U+Pu) content of 26 %mol was prepared by direct co-milling (based on an industrial method for nuclear fuel fabrication). The trajectory observed for this batch differs from that of the three others.

For all batches (granulated and co-milled), calculations of the diffusion coefficients from dilatometry data and the sintering map show that the densification is governed by the self-diffusion of plutonium at the grain boundaries. Furthermore, transmission electron microscopy results, in agreement with results obtained by X-ray diffraction, electron microprobe and Raman spectroscopy, show that grain growth is controlled by grain boundaries.

A single sintering trajectory allows the calculation of the densification activation energy through methods exploiting the data collected by dilatometry. Thus, the activation energy of densification is evaluated at 454 ± 64 kJ/mol for all batches resulting from freeze granulation and at 548 ± 33 kJ/mol for the co-milled batch. These values allow the establishment of predictive sintering models that were used to lower the maximum temperature and duration required during sintering without affecting the fuel with the specifications.

Keyword: Sintering, Microstructure, Nuclear fuel