



**HAL**  
open science

# Densification et homogénéisation U/Pu au cours du frittage de combustibles oxydes mixtes élaborés à partir de poudres $\text{UO}_2$ , $\text{U}_3\text{O}_8$ et $\text{PuO}_2$

Cébastien Chambon

► **To cite this version:**

Cébastien Chambon. Densification et homogénéisation U/Pu au cours du frittage de combustibles oxydes mixtes élaborés à partir de poudres  $\text{UO}_2$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8$  et  $\text{PuO}_2$ . Matière Condensée [cond-mat]. Université de Bordeaux, 2017. Français. NNT : 2017BORD0847 . tel-03905951

**HAL Id: tel-03905951**

**<https://theses.hal.science/tel-03905951v1>**

Submitted on 19 Dec 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 PRÉSENTÉE  
POUR OBTENIR LE GRADE DE  
**DOCTEUR DE  
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES  
SPÉCIALITÉ : Physico-Chimie de la Matière Condensée

Par Cébastien CHAMBON

**Densification et homogénéisation U / Pu au cours du  
frittage de combustibles oxydes mixtes élaborés à partir de  
poudres  $UO_2$ ,  $U_3O_8$  et  $PuO_2$**

Sous la direction de : Jean-Marc HEINTZ  
Encadrant : Stéphane VAUDEZ

Soutenue le **13 décembre 2017**  
devant le jury composé de :

<b>M. Pierre Marie GEFROY</b> , Chargé de recherche, SPCTS, Université de Limoges	Rapporteur
<b>M. François VALDIVIESO</b> , Professeur des Universités, Mines Saint Etienne	Rapporteur
<b>M. Vincent GARNIER</b> , Maître de conférences, INSA Lyon	Examineur
<b>M. Nicolas VIGIER</b> , Ingénieur, AREVA NC	Invité
<b>M. Mario MAGLIONE</b> , Directeur de recherche, ICMCB-CNRS	Président
<b>M. Jean-Marc HEINTZ</b> , Professeur des Universités, ICMCB, Bordeaux INP	Examineur
<b>M. Stéphane VAUDEZ</b> , Ingénieur de recherche, CEA Marcoule	Examineur

**DIFFUSION RESTREINTE**

*À ma famille*

*À l'Ardeche*

*"La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne. La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi. Ici nous avons réuni théorie et pratique. Rien ne fonctionne... et personne ne sait pourquoi!"*  
*Albert Einstein.*

**DIFFUSION RESTREINTE**

**DIFFUSION RESTREINTE**

# **REMERCIEMENTS**

**DIFFUSION RESTREINTE**

Ces travaux de thèse ont été réalisés au Commissariat à l'Énergie Atomique et aux énergies alternatives (CEA), sur les centres de Cadarache et de Marcoule. Le cadre particulier du déménagement des activités liées à la fabrication du combustible de type MOX du Laboratoire d'Étude et de Fabrications expérimentales de Combustibles Avancés (LEFCA, Cadarache) à l'Atelier Alpha et Laboratoires pour ANalyses, Transuraniens et Études de retraitement (ATALANTE, Marcoule) m'a permis de rencontrer de nombreuses personnes. Aussi, j'espère sincèrement n'oublier personne dans les remerciements qui vont suivre.

Je tiens à adresser toute ma gratitude à Pierre-Marie Geffroy et à François Valdivieso pour avoir accepté la lourde tâche de rapporteur, que vous avez tous les deux scrupuleusement menée. Je remercie également Vincent Garnier, Nicolas Vigier et Mario Maglione pour avoir examiné mes travaux ainsi que pour les discussions très intéressantes que nous avons partagées suite à la soutenance.

J'aimerais aussi remercier Jean-Marc Heintz pour avoir accepté de diriger cette thèse. Jean-Marc, je te suis très reconnaissant pour tes conseils, ton implication et ton aide. Malgré la distance depuis Bordeaux, nous avons pu réaliser des points régulièrement et tu as toujours été disponible lorsque j'avais besoin de toi, pour tout cela merci beaucoup.

Ces travaux ont été encadrés quotidiennement par Stéphane Vaudez. Steph', je te remercie énormément pour m'avoir choisi sur ce sujet de thèse ainsi que pour ta rigueur, ton soutien et pour les échanges que nous avons eus sur le comportement du MOX. Tu m'as toujours poussé pour donner le meilleur de moi-même pendant ces trois années aussi bien en France qu'à l'étranger ! Les bisons de Yellowstone n'auront qu'à bien se tenir maintenant !

J'exprime toute ma reconnaissance à Jacques Lechelle pour ton aide ô combien précieuse ! Jacques, tu as tout simplement été la personne la plus disponible que j'ai rencontrée, et ce jusqu'à des heures très tardives. Tu as toujours été volontaire et tu as pris le temps de m'expliquer et de m'aider dans la réalisation de calculs thermodynamiques et bien plus encore. Tu as su prendre beaucoup de temps pour m'aider, merci beaucoup.

Je remercie également Jean-Marie Gatt sans qui la modélisation thermomécanique du combustible n'aurait pas été possible ! Jean-Marie, toi aussi tu as su dégager du temps pour m'apprendre les bases de la mécanique et m'aider à l'élaboration des calculs. Tu as été pédagogue, patient et tu as toujours répondu présent pour m'apporter ton aide et tes conseils, encore merci.

Je tiens à remercier tout le personnel du Laboratoire de Fabrication des Combustibles (LFC) ainsi que leurs deux chefs, successivement François Charollais et Sylvie Pillon. Je pense particulièrement à Julien Martinez ou Dju' le Gardois, Patrice Signoret (Patou) et Julie Lorino (Juju) qui m'ont beaucoup apporté et aidé pour les manips en boîte à gants sur Cadarache et à Marc Bataille et Philippe Coste sur Marcoule. Merci également à Laure Ramond et Franck Doreau (Francky) pour nos échanges fructifians ainsi qu'à Florian La Lumia à qui je souhaite une excellente suite et fin de thèse. De nombreuses personnes m'ont accompagnées et formées à la fabrication du combustible nucléaire au début de ma thèse. Je pense particulièrement à Jean-Jacques Margueron alias JJ et Roger Rambier (Grogger pour les intimes) qui ont été mes deux formateurs au travail en boîte à gants. Je remercie également Anne-Charlotte Robisson, Caroline Marlot (Caro'), Benoit d'Hers (Ben Laden), Florent Garel (Alger) et Yves Marc sans qui je n'aurais pas pu élaborer une pastille de MOX.

Tous ces travaux n'auraient pas été possibles sans la contribution du Laboratoire de Caractérisation des Combustibles (LCC) et son chef, Christophe Valot. Je pense en particulier



à l'équipe céramographie : Marie-Annick Martinez, Isabelle Felines, Stéphanie Lancette et Élodie Pascal (Élo') pour leur précieuse aide et formation au tronçonnage, polissage et à l'observation microstructurale. Je remercie également le Flo', Florent Lebreton le roi de la microsonde ainsi que Romain Lauwerier (Roms), merci pour votre aide les gars ! Merci également à l'équipe MEB composée de Gauthier Jouan et de Jean-Robert Sevilla (J-R). Je pense aussi à Philippe Matin (Mr. Martin), merci pour tes nombreux conseils, ton aide et ton soutien. Une pensée pour la team DRX avec successivement Renaud Belin et Jean-Christophe Richaud puis Romain Vauchy et Alexis Joly.

Je pense également à toutes les équipes supports que j'ai sollicitées : le Laboratoire d'Exploitation des installations de Fabrication des Combustibles (LEFC) et particulièrement Frédéric Simon, Fred' tu m'as beaucoup aidé lors de mes transports de matière nucléaire et je te dois de bonnes soirées entre les concerts de métal et les apéros ! ;) Jean-Luc Riperto pour les fournitures diverses et les bouteilles de gaz. Je remercie également les SPR et principalement Julien Point, merci Ju' pour ta rigueur, ton aide, ton professionnalisme et les bons moments que nous avons partagé avec les membres du LEFC. Je pense aussi à toutes les personnes chargées de la Gestion de la Matière Nucléaire (GMN) que j'ai énormément sollicitées afin de réaliser ma grille expérimentale et qui ont toujours su se rendre disponibles : merci Sonia Royere, Élodie Godallier, Mylène Riviere, Thérèse Fournier et Édith Belval. Je remercie également Béatrice Chveder-Gnana (Béa) pour son aide à la nucléarisation d'équipement. Une pensée va aussi aux deux secrétaires qui m'ont aidé à réaliser de nombreuses démarches administratives, merci à Sylvie Thabet et à Martine Colson.

L'aide et le soutien de Meryl Brothier et de Guillaume Bernard-Granger m'ont été bénéfiques lors de la rédaction du manuscrit de thèse et de la préparation de la soutenance orale, merci à vous deux.

Je remercie également l'équipe d'ID19 à l'ESRF pour leur accueil, leurs conseils et leur dévouement, une attention particulière est donnée à Élodie Boller, Jean Paul Valade, Vincent Fernandez et Hugo Vitoux (Sample Environment). Merci aussi à Sofiane Terzi et Barbara Fayard de la société Novitom qui ont accompli plus de travail que ce qui était demandé.

Je pense aussi à Jérémy Mascarade et à Aurélien Chassery, deux très bons amis qui m'ont donné envie de faire une thèse et avec qui j'ai partagé de bons repas / soirées entre discussions scientifiques et culinaires, parties de Guitar Hero et de 7 Wonders ; sans oublier nos sorties en aviron ! Mes amis Ardéchois ont toujours répondu présent pour faire de belles sorties et pour me permettre de décompresser : merci à Kévin Bourgois (Kékette), Jonas Boudry (Da Mich), Timothée et Jérémie Pillard (Tim et Panzer, respectivement), Florian Roure (Le Roure), Jérémie Bajor (Poney), Pierrick Coste (Le Couz'), Cyril Bernard (Nanard) et Cyril Champanhet (Champi).

Enfin, je termine ces remerciements par mes parents Corinne et Christian ainsi que ma sœur : Virginie, merci pour votre amour et pour tout ce que vous faites pour moi et m'apportez depuis que je suis né. Vous avez aussi joué un grand rôle par votre présence lors de ma soutenance et pour l'organisation d'un beau et bon pot de thèse avec presque que du fait maison et de nombreuses spécialités du terroir ! Je ne vous remercierai jamais assez, j'ai vraiment de la chance de vous avoir.

Et pour le fun (et aussi parce que j'ai envie), je remercie tous les groupes de rock, hard rock et de métal qui m'ont aidé à garder une grosse motivation et à rester éveillé jusque tard (ou tôt le matin, selon comment l'on perçoit les choses). Afin de minimiser cette liste, je me

---

contenterais de quelques excellents groupes français : Oil Carter, Ultra Vomit, Andréas & Nicolas, Les 3 Fromages, Dagoba et Gojira.



**DIFFUSION RESTREINTE**

# **SOMMAIRE**

**DIFFUSION RESTREINTE**

<b>INTRODUCTION</b> .....	1
1 Contexte .....	3
2 Premiers essais de mise en œuvre de $U_3O_8$ .....	4
3 Démarche .....	5
<b>GLOSSAIRE</b> .....	9
<b>CHAPITRE I : Revue bibliographique</b> .....	13
1 Élaboration du combustible MOX .....	15
1.1 Procédé de fabrication REL.....	15
1.2 Procédé de fabrication RNR-Na.....	16
1.3 Frittage.....	16
1.3.1 Théorie .....	16
1.3.2 Mécanismes.....	17
1.3.3 Frittage du MOX .....	18
1.3.4 Frittage de $U_3O_8$ .....	19
1.4 Potentiel d'oxygène .....	20
1.4.1 Définition et calcul .....	20
1.4.2 Enjeux.....	21
1.4.3 Mesure.....	22
1.4.4 Contrôle.....	24
2 Diagrammes de phases U-Pu-O .....	24
2.1 Diagramme de phases binaire U-O.....	24
2.2 Diagramme de phases binaire Pu-O .....	25
2.3 Diagramme de phases ternaire U-Pu-O .....	26
2.3.1 A température ambiante .....	26
2.3.2 En température .....	28
3 Structure cristallographique des oxydes d'uranium et de plutonium.....	30
3.1 Les oxydes stœchiométriques.....	30
3.2 Les oxydes sur-stœchiométriques.....	31
3.2.1 La phase $UO_{2+x}$ .....	31
3.2.2 La phase $U_4O_9$ .....	32
3.2.3 La phase $U_3O_8$ .....	32
3.3 Les oxydes sous-stœchiométriques .....	33
3.3.1 La phase $PuO_{2-x}$ .....	33
3.3.2 La phase $Pu_2O_3$ .....	34

4	Le phénomène de dé-densification.....	34
4.1	Définition.....	34
4.2	Paramètres affectant la densification et la fermeture de la porosité .....	35
4.2.1	Caractéristiques des poudres .....	35
4.2.2	Mise en forme des poudres.....	36
4.2.3	Conditions de frittage .....	36
4.3	Origines possibles identifiées .....	38
4.3.1	Modification de la microstructure .....	39
4.3.2	Augmentation de la pression au sein de la porosité .....	41
5	Bilan .....	46
<b>CHAPITRE II : Phénomène de dé-densification sur simulant : CeYO<sub>2-x</sub></b> .....		<b>49</b>
1	Choix de l'oxyde de cérium yttrié.....	51
1.1	Simulant de PuO <sub>2</sub> .....	51
1.2	Équilibres thermodynamiques .....	51
2	Matières et méthodes.....	52
2.1	Matières premières .....	52
2.2	Mise en forme .....	56
2.3	Frittage du compact de poudres .....	57
2.3.1	Dispositif expérimental .....	57
2.3.2	Prétraitement thermique .....	58
2.4	Caractérisation des échantillons .....	59
2.4.1	Calcul de la quantité de carbone relâché.....	59
2.4.2	Calcul du rapport O/M initial .....	61
2.4.3	Calcul du rapport O/M final par perte de masse .....	61
2.4.4	Calcul du rapport O/M final par intégration des variations de Po <sub>2</sub> .....	62
2.4.5	Autres caractérisations effectuées .....	64
3	Effet de l'ajout de carbone graphite sur la dé-densification.....	64
4	Effet des phénomènes d'oxydo-réduction sur la dé-densification .....	69
4.1	Réduction de l'oxyde.....	69
4.2	Modification de la pression partielle d'oxygène .....	72
5	Interactions entre le carbone et la matrice CeYO <sub>2-x</sub> .....	74
5.1	Spectroscopie Auger.....	74
5.2	Spectroscopie photoélectronique X.....	75
6	Effet de la densité crue du matériau sur la dé-densification .....	79

6.1	Modification de la pression de compaction .....	79
6.2	Broyage de la poudre .....	81
7	Bilan .....	83
8	Orientation des travaux sur matériaux plutonifères .....	83
<b>CHAPITRE III : Incorporation de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> dans le procédé de fabrication.....</b>		<b>87</b>
1	Matières et méthodes.....	89
1.1	Matières premières .....	89
1.1.1	Le dioxyde d'uranium .....	90
1.1.2	Le dioxyde de plutonium.....	91
1.1.3	Les octaoxydes de triuranium .....	92
1.2	Broyage et co-broyage.....	95
1.3	Tamisage et dilution .....	98
1.4	Pressage .....	99
1.5	Frittage.....	99
1.5.1	Dilatometre / thermobalance .....	100
1.5.2	Dilatometre haute temperature .....	102
1.5.3	Four batch.....	102
1.6	Stabilité thermique.....	104
1.7	Caractérisation des échantillons .....	104
2	Frittage des pôles purs broyés .....	104
2.1	Dioxyde d'uranium.....	105
2.2	Dioxyde de plutonium .....	107
2.3	Les octaoxydes de triuranium.....	110
3	Frittage des mélanges mères avec et sans U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> .....	113
3.1	Densité et stabilité thermique .....	113
3.2	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> et dé-densification .....	118
3.2.1	Microstructure particulière et croissance granulaire .....	118
3.2.2	Étude de la formation d'une nouvelle phase de plus grand volume spécifique	121
3.2.3	Effet et lien avec PuO <sub>2</sub> .....	124
4	Frittage des mélanges dilués avec et sans U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> .....	126
5	Effet de U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> sur l'homogénéité U / Pu .....	128
6	Bilan .....	134
<b>CHAPITRE IV : Mécanisme de dé-densification.....</b>		<b>137</b>
1	Analyse des gaz piégés à l'intérieur des porosités .....	139



1.1	Présentation du dispositif expérimental.....	139
1.2	Analyses réalisées.....	140
1.2.1	Sur simulant.....	140
1.2.2	Sur matériaux plutonifères .....	142
2	Calcul de la contrainte nécessaire à la dé-densification.....	143
2.1	Analogie mécanique .....	143
2.1.1	Dé-densification microscopique : gonflement d'un pore.....	143
2.1.2	Dé-densification macroscopique : gonflement de plusieurs pores.....	147
2.2	Application à la dé-densification lors du frittage .....	149
2.2.1	Estimation de la variation de volume .....	150
2.2.2	Caractérisation de l'échantillon.....	152
2.2.3	Détermination de la pression nécessaire au gonflement .....	154
2.2.4	Calcul de la quantité de carbone correspondante .....	156
2.3	Application à la dé-densification lors de la stabilité thermique .....	156
2.3.1	Caractérisation des échantillons .....	156
2.3.2	Détermination de la pression nécessaire au gonflement .....	158
2.3.3	Calcul de la quantité de carbone correspondante .....	158
3	Observation du phénomène de dé-densification par micro-tomographie X <i>in situ</i> lors du frittage .....	159
3.1	Définition et principe de la tomographie aux rayons X.....	159
3.2	Dispositif expérimental et méthode .....	160
3.2.1	Principe de fonctionnement d'un synchrotron .....	160
3.2.2	Présentation du dispositif expérimental .....	161
3.2.3	Conditions opératoires.....	163
3.3	Résultats expérimentaux.....	163
3.3.1	Analyse des résultats en 2D .....	163
3.3.2	Analyse des résultats en 3D .....	166
4	Inhibition du phénomène de dé-densification .....	171
4.1	Étude du dégagement des espèces carbonées .....	173
4.2	Étude de la densité frittée et de la stabilité thermique .....	175
5	Bilan .....	176
	<b>CONCLUSION - PERSPECTIVES</b> .....	179
1	Conclusion générale .....	181
2	Perspectives.....	185

<b>TABLE DES ILLUSTRATIONS</b> .....	187
1 Index des figures .....	189
2 Index des tableaux.....	195
<b>RÉFÉRENCES</b> .....	199
<b>ANNEXES</b> .....	211
1 Défauts .....	213
1.1 Généralités.....	213
1.2 Les défauts ponctuels.....	213
1.3 Les défauts linéaires .....	214
1.3.1 Dislocation coin.....	215
1.3.2 Dislocation vis.....	215
1.3.3 Dislocations mixtes .....	216
2 Caractérisation des poudres.....	217
2.1 Mesure de la surface spécifique par BET.....	217
2.2 Mesure de la teneur en carbone .....	217
2.3 Observation par microscopie électronique à balayage (MEB) et en transmission (MET).....	218
2.3.1 Sur simulant.....	218
2.3.2 Sur matériaux plutonifères .....	218
3 Caractérisation des comprimés.....	218
3.1 Mesure de la masse volumique crue géométrique.....	218
3.2 Mesure de la densité hydrostatique .....	218
3.2.1 Sur simulant.....	219
3.2.2 Sur matériaux plutonifères .....	220
3.3 Détermination de l'écart à la stœchiométrie en oxygène par thermogravimétrie....	220
3.4 Enrobage – polissage : la céramographie .....	220
3.4.1 Sur simulant.....	220
3.4.2 Sur matériaux plutonifères .....	221
3.5 Spectroscopie Auger.....	221
3.6 Spectroscopie photoélectronique X.....	222
3.7 Microsonde de Castaing .....	222
3.7.1 Traitement par la méthode <i>LANTINUM</i> : semi-quantification.....	223
3.7.2 Traitement par la méthode <i>ANACONDA</i> : séparation de phases [166].....	224
3.8 Diffraction de rayons X.....	224

4	Traitement des courbes de dérivées dilatométriques.....	225
5	Méthode des intercepts.....	228
6	Caractérisation de la taille des pores par analyse d'images .....	231

# **INTRODUCTION**

**DIFFUSION RESTREINTE**

## 1 Contexte

Depuis plusieurs décennies, la France a fait le choix de retraiter le combustible nucléaire irradié afin d'en séparer les produits de fission et de récupérer la matière fissile dont le plutonium. Ce dernier est alors recyclé afin de fabriquer du nouveau combustible nucléaire, appelé MOX pour mélange d'oxydes d'uranium et de plutonium pour les réacteurs à eau légère (REL) ainsi que pour les réacteurs à neutrons rapides (RNR).

Le MOX est une céramique obtenue par un procédé de fabrication industriel basé sur la métallurgie des poudres. Les poudres d'oxydes d'uranium et de plutonium utilisées classiquement sont des oxydes  $\text{UO}_2$  et  $\text{PuO}_2$  proches de la stœchiométrie (rapport molaire oxygène sur métal (O/M)  $\approx 2,00$ ). De manière générale, ces poudres sont mélangées, broyées, tamisées, mises en forme par pressage puis frittées à  $1700^\circ\text{C}$  sous une atmosphère humidifiée constituée d'argon et de dihydrogène. L'objectif est d'obtenir une pastille frittée dense, de forme cylindrique ou annulaire, selon le réacteur concerné et dont la stabilité thermique est garantie, c'est-à-dire présentant une évolution géométrique contrôlée en température. Les deux procédés classiquement utilisés pour les REL et RNR sont présentés dans le Chapitre I, § 1.1 et 1.2, p. 15 et 16, respectivement.

L'utilisation d'oxyde mixte (U,Pu) $\text{O}_2$  est aussi envisagée en tant que combustible pour les réacteurs du futur. Les spécifications de ce combustible ne sont pas encore précisément formulées. Il s'agirait d'obtenir des pastilles de densité avoisinant 95 % de la densité théorique ( $\%d_{\text{th}}$ ), d'une teneur en plutonium de l'ordre de 30 % atomique ( $\%\text{at}$ ), dont l'homogénéité uranium-plutonium respecte *a minima* les critères de fabrication du MOX actuel et dont le rapport oxygène sur métal est compris entre 1,94 et 2,00.

L'oxyde d'uranium est aujourd'hui mis en œuvre dans le procédé sous forme de dioxyde  $\text{UO}_2$ , il peut être stocké sous forme d'octaoxyde de triuranium, aussi appelé sesquioxyde d'uranium, de formule  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Cet oxyde sur-stœchiométrique (rapport O/M  $> 2,00$ ) présente l'avantage d'une grande stabilité sous air à température ambiante, contrairement au dioxyde d'uranium qui s'oxyde dans ces conditions. Avant d'être mis en œuvre dans le procédé de fabrication, l'oxyde  $\text{U}_3\text{O}_8$  subit un traitement thermique de réduction visant à obtenir un rapport O/M égal à 2,00.

Dans le cadre de ces travaux, l'utilisation de l'oxyde  $\text{U}_3\text{O}_8$  brut (sans étape préalable de réduction) en complément des poudres de  $\text{UO}_2$  et de  $\text{PuO}_2$  est étudiée afin d'élaborer du combustible pour les réacteurs nucléaires du futur. Le but recherché est de comprendre l'impact de ce nouvel intrant sur le procédé de fabrication. Pour cela, une attention particulière est donnée à la compréhension des différents phénomènes se produisant lors de l'étape de frittage, en lien avec la méthode de synthèse de  $\text{U}_3\text{O}_8$ , ainsi qu'aux caractéristiques des pastilles frittées. Le paragraphe suivant traite des premiers essais réalisés avec ce type de poudre.

## 2 Premiers essais de mise en œuvre de $U_3O_8$

Des premiers essais intégraux incorporant une poudre d' $U_3O_8$ , issue de la calcination d'un oxalate d'uranium (appelée ex-oxalique), au combustible oxyde mixte ont été réalisés dans le cadre de cette thèse. Ces essais ont été menés à partir d'un mélange constitué de 35,5 %<sub>at</sub> d'uranium provenant d'une poudre  $UO_2$ , de 35,5 %<sub>at</sub> d'uranium provenant de  $U_3O_8$  ex-oxalique et de 29,0 %<sub>at</sub> de plutonium provenant de  $PuO_2$ . Le comportement au frittage de ce mélange a été étudié à 1700°C pendant quatre heures. La densité des pastilles frittées obtenues est comparée à celle d'un mélange de référence (sans  $U_3O_8$ ), constitué de 71,0 %<sub>at</sub> d'uranium provenant d' $UO_2$  et de 29,0 %<sub>at</sub> de plutonium issu de  $PuO_2$ .

Ces échantillons sont frittés dans des conditions proches du procédé industriel, dans un four batch. Deux atmosphères de frittage constituées d'Ar / 4 % $H_2$  sont étudiées. L'une, représentative du procédé RNR, est humidifiée à 350 vpm de  $H_2O$  afin d'obtenir un combustible sous-stœchiométrique à température ambiante et la seconde, similaire à celle du procédé REL, est humidifiée à 1200 vpm de  $H_2O$  pour obtenir un combustible stœchiométrique. Les conditions de synthèse, les caractéristiques des poudres, leurs conditions de mise en œuvre et le four de frittage batch utilisé sont présentés dans le Chapitre III, § 1, p. 89. Le Tableau 1 présente les caractéristiques des pastilles obtenues.

Tableau 1. Caractéristiques des pastilles issues de mélanges mères avec et sans  $U_3O_8$  ex-oxalique après frittage sous Ar / 4 % $H_2$  + 350 et + 1200 vpm de  $H_2O$

Nature du mélange mère mis en œuvre	Humidité de l'atmosphère de frittage (vpm)	Densité frittée hydrostatique (% $d_{th}$ )	Porosité ouverte (%)	Porosité fermée (%)	Rapport O/M	Variation de densité (% $d_{th}$ )
Sans $U_3O_8$ *	350	96,9 ± 0,4	0,0 ± 0,2	3,1 ± 0,2	1,98	- 0,9 ± 0,8
Avec $U_3O_8$ ex-oxalique*	350	96,0 ± 0,4	0,2 ± 0,2	3,8 ± 0,2	1,98	
Sans $U_3O_8$	1200	94,7 ± 0,4	0,2 ± 0,2	5,1 ± 0,2	2,00	- 1,3 ± 0,8
Avec $U_3O_8$ ex-oxalique	1200	93,4 ± 0,4	0,6 ± 0,2	6,0 ± 0,2	2,00	

\* : densité théorique prenant en compte l'écart à la stœchiométrie

Les échantillons frittés sous une atmosphère contenant 350 vpm de  $H_2O$  sont, comme prévu, sous-stœchiométriques et ceux frittés sous 1200 vpm de  $H_2O$  sont bien stœchiométriques.

Quelle que soit la pression partielle d'oxygène, contrôlée par la quantité d'eau présente dans l'atmosphère de frittage, les échantillons incorporant 35,5 %<sub>at</sub> de  $U_3O_8$  ex-oxalique présentent une densité plus faible que ceux uniquement issus des poudres  $UO_2$  et  $PuO_2$  ; cet écart est de - 0,9 % $d_{th}$  et de - 1,3 % $d_{th}$  pour respectivement, 350 vpm et 1200 vpm de  $H_2O$ . La diminution de densité est principalement liée à une augmentation de la porosité fermée, les variations de porosité ouverte étant comprises dans l'incertitude de la mesure.

Quelle que soit la composition des échantillons frittés sous 1200 vpm de  $H_2O$ , ceux-ci sont moins denses que ceux frittés sous 350 vpm de  $H_2O$  ; cette différence est de l'ordre de - 2 % $d_{th}$ . A l'issue de ces travaux, une explication de cet écart sera donnée.

Afin de limiter le nombre d'essais en actif dans le cadre de cette étude, l'atmosphère constituée d'Ar / 4 % $H_2$  + 1200 vpm est choisie comme atmosphère de référence. Celle-ci maximise les écarts de comportement au frittage lorsque  $U_3O_8$  est mis en jeu ce qui facilitera l'étude de l'origine de la baisse de densité.

Pour vérifier la stabilité de la porosité des pastilles frittées, critère de recette d'un combustible REL<sup>1</sup>, les échantillons frittés subissent un test de stabilité thermique à 1700°C pendant vingt-quatre heures sous argon sec. Les caractéristiques des échantillons obtenues lors de ce test sont présentées dans le Tableau 2.

*Tableau 2. Caractéristiques des pastilles issues de mélanges mères avec et sans U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ex-oxalique frittées sous Ar / 4 %H<sub>2</sub> + 1200 vpm de H<sub>2</sub>O après le test de stabilité thermique (ST)*

Nature du mélange mère mis en œuvre	Densité frittée hydrostatique (%d <sub>th</sub> )	Porosité ouverte (%)	Porosité fermée (%)	Rapport O/M	Variation de densité avant / après ST (%d <sub>th</sub> )
Sans U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	94,8 ± 0,4	0,3 ± 0,2	4,9 ± 0,2	2,00	+ 0,1 ± 0,8
Avec U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ex-oxalique	88,7 ± 0,4	0,5 ± 0,2	10,8 ± 0,2	2,00	- 4,7 ± 0,8

Après le test de stabilité thermique, les deux échantillons mis en œuvre conservent, comme attendu, un rapport O/M égal à 2,00.

L'échantillon de référence, sans U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, ne montre pas de variation significative de la densité lors de ce test, la variation observée étant comprise dans l'incertitude de mesure, soit + 0,1 ± 0,8 % d<sub>th</sub>. Ce combustible peut donc être qualifié de "stable" au regard du test.

*A contrario*, la pastille incorporant un ajout de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ex-oxalique présente une importante diminution de la densité, égale à - 4,7 ± 0,8 % d<sub>th</sub>. Celle-ci est liée à une forte augmentation de la porosité fermée (+ 4,8 ± 0,4 %). Ce comportement dé-densifiant est indésirable au regard du test.

Au vu de ces premiers constats, l'étude de l'impact du nouvel intrant s'est focalisée sur la compréhension du phénomène de dé-densification ici observé, celui-ci pouvant se produire aussi bien au cours du frittage que lors du test de stabilité thermique.

### 3 Démarche

L'étude de l'impact du nouvel intrant qu'est l'U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> devant prendre en compte le phénomène de dé-densification observé lors des essais préliminaires précités, le travail de la présente thèse est organisé de la manière suivante :

Le chapitre I donne les notions essentielles issues de l'état de l'art pour la compréhension de cette étude. A cet effet, la bibliographie a été axée sur :

- les procédés historiques de fabrication du combustible d'oxyde mixte ;

<sup>1</sup> La stabilité du combustible, c'est-à-dire sa propension à re-densifier ou dé-densifier en température, est un critère de recette du combustible REL. En effet, les variations géométriques du combustible sous irradiation doivent être maîtrisées, afin d'éviter soit une interaction mécanique du combustible avec la gaine, si ce premier a tendance à dé-densifier, soit une augmentation de la température du combustible par l'augmentation du jeu entre la pastille et la gaine, s'il a tendance à re-densifier.



- les mécanismes du frittage, le paramètre d'influence majeur qu'est le potentiel d'oxygène et les moyens de le contrôler, les effets engendrés par l'oxyde  $U_3O_8$  ;
- les diagrammes de phases et les équilibres thermodynamiques existants entre les différentes espèces mises en jeu lors de la fabrication du combustible ainsi que les structures cristallographiques des phases d'intérêt pour cette étude ;
- les différents mécanismes de dé-densification répertoriés dans la littérature. On montrera en particulier l'importance de l'impureté carbone.

Dans le second chapitre, afin de pallier les contraintes imposées par la mise en œuvre de matières nucléaires (travail en boîtes-à-gants lourd et à risque radiologique, matière contingentée, équipements nucléarisés limités...), le phénomène de dé-densification est d'abord appréhendé sur un simulant du MOX, identifié pour ses similitudes de comportement au frittage avec  $(U,Pu)O_2$  : l'oxyde de cérium yttré. L'étude porte principalement sur la confirmation de l'effet présumé du carbone en étudiant le comportement de pastilles de  $(Ce,Y)O_{2-x}$  enrichies par ajout de carbone graphite. Elle comprend le suivi continu, tout au long du cycle de frittage :

- de l'allongement longitudinal d'une pastille par dilatométrie,
- de la quantité d'oxygène disponible dans le gaz de frittage à l'aide d'une sonde à oxygène,
- des gaz carbonés produits, tels que le monoxyde et le dioxyde de carbone par analyse micro-chromatographique en phase gazeuse ( $\mu GC$ ) en sortie du dilatomètre.

Cette étude permettra en outre d'affiner le protocole expérimental et les expérimentations à réaliser en boîtes-à-gants sur les matériaux d'intérêt.

Dans le troisième chapitre, la dé-densification liée à l'introduction de  $U_3O_8$  est étudiée sur le combustible MOX lui-même. Les études expérimentales destinées à comprendre la phénoménologie et les paramètres d'influence peuvent s'exposer en quatre grandes familles :

- Les études destinées à comprendre le comportement au frittage de chacun des constituants pris individuellement, pour repérer un éventuel comportement atypique, puis en mélange binaire ( $UO_2-U_3O_8$ ) et en mélange ternaire ( $UO_2-U_3O_8-PuO_2$ ) pour évaluer des éventuels effets d'interaction. La discrimination du rôle de  $U_3O_8$  est réalisée en étudiant le comportement au frittage de pastilles avec  $U_3O_8$  (ternaires  $UO_2-U_3O_8-PuO_2$ ) et sans (binaires  $UO_2-PuO_2$ ), toute chose étant égale par ailleurs.
- Les études destinées à discriminer les caractéristiques de  $U_3O_8$  influençant la dé-densification. Pour ce faire, différents types de poudres de  $U_3O_8$ , issus de synthèses différentes, seront étudiés seuls et en incorporation dans le MOX, montrant toute l'importance de l'impureté carbone.
- Les études destinées à évaluer l'importance des autres causes possibles de dé-densification, telles qu'identifiées dans l'étude bibliographique : croissance granulaire, augmentation du volume de la maille cristallographique, effet Kirkendall et formation de la solution solide.

- Les caractérisations spécifiques menées afin d'évaluer d'autres effets liés à l'ajout de  $U_3O_8$  sur le combustible, telle que l'homogénéité de la répartition U / Pu, analysée par microsonde de Castaing.

Le protocole expérimental utilisé lors de l'étude en amont a été reproduit pour ces expérimentations. L'analyse dilatométrique a été complétée par une analyse thermogravimétrique couplée à une mesure à l'aide d'une sonde à oxygène. Ceci afin d'obtenir la variation du rapport oxygène sur métal des échantillons et ainsi quantifier l'oxygène relâché pouvant réagir avec le carbone. La stabilité thermique des échantillons a également été étudiée sur les lots mis en œuvre, afin d'identifier un éventuel lien avec le comportement au frittage.

*In fine*, ce troisième chapitre permet de préciser les principaux effets liés à l'incorporation de  $U_3O_8$  dans le procédé de fabrication du MOX et de proposer un mécanisme de dé-densification reposant sur l'augmentation de pression au sein des pores induite par la présence d'espèces carbonées pouvant causer la déformation par fluage du combustible.

Le quatrième chapitre a pour but d'apporter des éléments nouveaux de caractérisation destinés à assoir les hypothèses du mécanisme proposé. Ainsi, un dispositif permettant d'extraire et d'analyser les gaz occlus dans une pastille frittée a été développé d'abord sur simulant avant d'être nucléarisé (intégré en boîte-à-gants) et appliqué au combustible nucléaire pour valider l'existence d'espèces gazeuses occluses.

Des calculs mécaniques ont également été entrepris afin d'estimer la quantité et la pression de ces gaz requises dans les pores du combustible nucléaire pour provoquer son gonflement et les comparer aux valeurs mesurées dans les poudres utilisées.

Enfin, l'observation *in situ* du phénomène de dé-densification par micro-tomographie X sur simulant enrichi en carbone graphite a été effectuée au synchrotron européen (ESRF).

Ces résultats expérimentaux consolident l'analyse phénoménologique présentée précédemment. En lien avec le mécanisme ainsi identifié, un cycle de frittage "avancé" est proposé afin d'inhiber le phénomène de dé-densification.



# **GLOSSAIRE**

**DIFFUSION RESTREINTE**

Acronyme	Signification
BE	Bond Energy
BET	Méthode Brunauer, Emmet et Teller ; utilisée pour mesurer la surface spécifique
CALPHAD	Calculation of Phase Diagram
CoCa	Co-broyage Cadarache
DCE	Diamètre de Cercle Équivalent
ESRF	European Synchrotron Radiation Facility
FWHM	Full Width at Half Maximum
MEB	Microscopie Électronique à Balayage
MET	Microscopie Électronique en Transmission
MIMAS	Micronized Master Blend
MOX	Mélange d'Oxydes ; se dit du combustible nucléaire
ND	Non Déterminé
O/M	Rapport Oxygène sur Métal
REL	Réacteur à Eau Légère
RNR	Réacteur à Neutrons Rapides
ST	Stabilité Thermique
THE	Très Haute Efficacité ; se dit généralement d'un filtre
XPS	Spectroscopie Photoélectronique X

Symbole	Signification
a	Terme de cohésion de la loi de Van der Waals
b	Covolume molaire de la loi de Van der Waals
d	Taille des grains
f	Fraction volumique de porosité
F	Constante
h	Intervalle de classes
K	Nombre de classes
$K_N$	Constante de la loi d'Odqvist
L	Longueur
m	Masse
$m_i$	Exposant de la taille des grains (avec $i = 1$ ou $2$ )
N	Nombre d'éléments
$N^*$	Constante de la loi d'Odqvist
n	Quantité de matière
$n_i$	Exposant de Norton (avec $i = 1$ ou $2$ )
o	Constante
P	Pression
$P_e$	Pression à l'extérieur de la pastille
$P_i$	Pression à l'intérieur de la bulle

Symbole	Signification
$P_{O_2}$	Pression partielle d'oxygène
$Q_i$	Énergie d'activation (avec $i = 1$ ou $2$ )
$r$	Diamètre du pore après dé-densification
$R$	Constante universelle des gaz parfaits
$s$	Partie déviatorique du tenseur des contraintes
$T$	Température
$u$	Déplacement radial
$V$	Volume élémentaire représentatif (pore + matériau)
$x$	Rayon initial du pore
$y$	Rayon total (pore + matériau)
$\varepsilon$	Déformation
$\varepsilon_{eq}$	Déformation équivalente
$\tilde{\xi}_{0_i} / (\sigma_{0_i})^{n_i}$	Constante multiplicative (avec $i = 1$ ou $2$ )
$\gamma$	Tension de surface
$\sigma$	Contrainte
$\sigma_m$	Contrainte hydrostatique
$\sigma_{eq}$	Contrainte équivalente
$\mu$	Potentiel chimique
$\theta$	Angle
$\phi$	Diamètre
$\%_{at}$	Pourcentage atomique
$\%d_{th}$	Pourcentage par rapport à la masse volumique théorique
$\%_{mas}$	Pourcentage massique

# CHAPITRE I : Revue bibliographique

*Ce premier chapitre traite de la fabrication du combustible nucléaire, des oxydes utilisés (oxydes d'uranium et de plutonium) ainsi que du phénomène de dé-densification. Le but est de donner les bases nécessaires à la compréhension et à la réalisation de l'étude. En outre, ce chapitre permet d'identifier les mécanismes pouvant générer la dé-densification ainsi que d'orienter les premiers essais à réaliser. A l'issue de ce chapitre une explication du phénomène observé lors des essais préliminaires (présentés dans l'Introduction, § 2, p. 4) sera proposée.*

1	Élaboration du combustible MOX .....	15
1.1	Procédé de fabrication REL.....	15
1.2	Procédé de fabrication RNR-Na.....	16
1.3	Frittage.....	16
1.4	Potentiel d'oxygène .....	20
2	Diagrammes de phases U-Pu-O .....	24
2.1	Diagramme de phases binaire U-O.....	24
2.2	Diagramme de phases binaire Pu-O .....	25
2.3	Diagramme de phases ternaire U-Pu-O .....	26
3	Structure cristallographique des oxydes d'uranium et de plutonium.....	30
3.1	Les oxydes stœchiométriques.....	30
3.2	Les oxydes sur-stœchiométriques.....	31
3.3	Les oxydes sous-stœchiométriques .....	33
4	Le phénomène de dé-densification.....	34
4.1	Définition.....	34
4.2	Paramètres affectant la densification et la fermeture de la porosité .....	35
4.3	Origines possibles identifiées .....	38
5	Bilan .....	46





# 1 Élaboration du combustible MOX

## 1.1 Procédé de fabrication REL

La fabrication d'un combustible nucléaire de type mélanges d'oxydes (MOX) pour les réacteurs à eau légère (REL) repose sur un procédé de métallurgie des poudres nommé "Melox Process" ou encore "MIMAS" pour Micronized Master Blend. Les différentes étapes constituant ce procédé sont représentées en Figure 1.

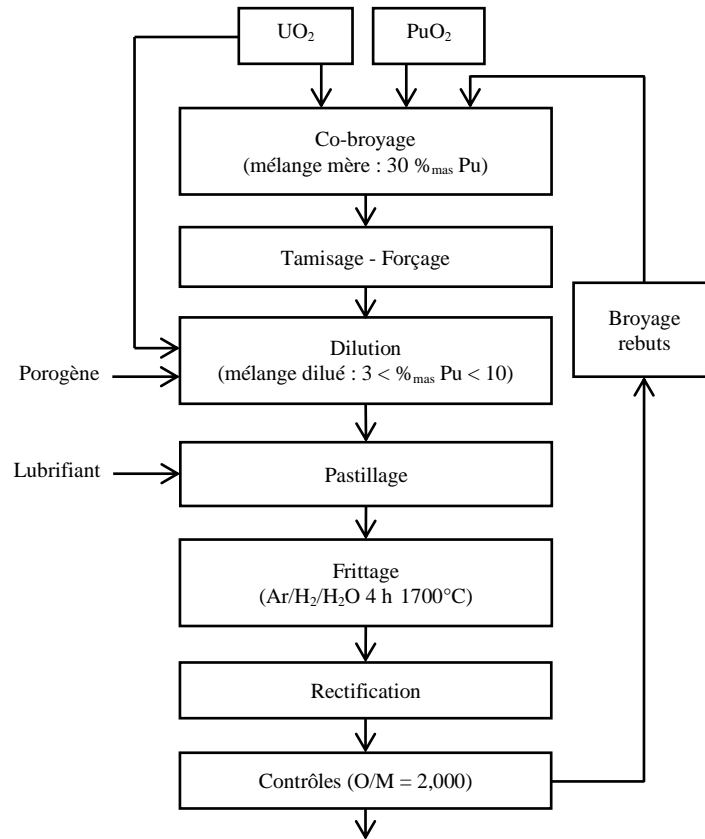


Figure 1. Procédé de fabrication du combustible MOX pour REL

Une première étape de co-broyage des oxydes nucléaires est réalisée dans un broyeur à boulets à sec afin de microniser et de mélanger intimement les oxydes d'uranium et de plutonium (le broyage humide n'étant pas envisagé pour des raisons de criticité). La teneur en plutonium de ce mélange mère, aussi appelé mélange primaire, est de l'ordre de 30 %<sub>mas</sub>. Le mélange de poudres broyées est ensuite tamisé-forcé afin d'éliminer les gros agglomérats, néfastes à la densification. Cette poudre est ensuite diluée avec du dioxyde d'uranium non broyé afin d'abaisser la teneur en plutonium à 10 %<sub>mas</sub> environ ; le mélange est alors appelé mélange dilué et un porogène peut y être ajouté. Le mélange dilué est pressé uni-axialement après ajout de lubrifiant (stéarate de zinc) afin de diminuer les forces de friction lors de la compression. Le compact de poudres, aussi appelé comprimé cru, est fritté pendant 4 heures à 1700°C sous Ar / 4 %H<sub>2</sub> + 1200 vpm de H<sub>2</sub>O dans le but de densifier et de consolider le combustible. La pastille frittée est ensuite rectifiée afin d'obtenir les dimensions géométriques désirées. Celle-ci présente idéalement une forte densité, de l'ordre de 95 %<sub>d<sub>th</sub></sub> et un rapport oxygène sur métal (O/M) stœchiométrique, égal à 2,00 ; de manière à notamment favoriser la conductivité thermique du matériau. Si ces critères ne sont pas respectés, les pastilles non

conformes aux spécifications, sont rebutées et sont broyées avant d'être recyclées dans le procédé de fabrication, on parle de chamottage.

## 1.2 Procédé de fabrication RNR-Na

La fabrication du combustible MOX pour les réacteurs à neutrons rapides et à caloporteur sodium (RNR-Na) est basée sur le procédé "CoCa" pour co-broyage Cadarache. La teneur en plutonium visée pour ce type de réacteur étant plus élevée que celle pour les REL (soit environ 30 %<sub>mas</sub>), le procédé est simplifié par l'absence de l'étape de dilution (Figure 2).

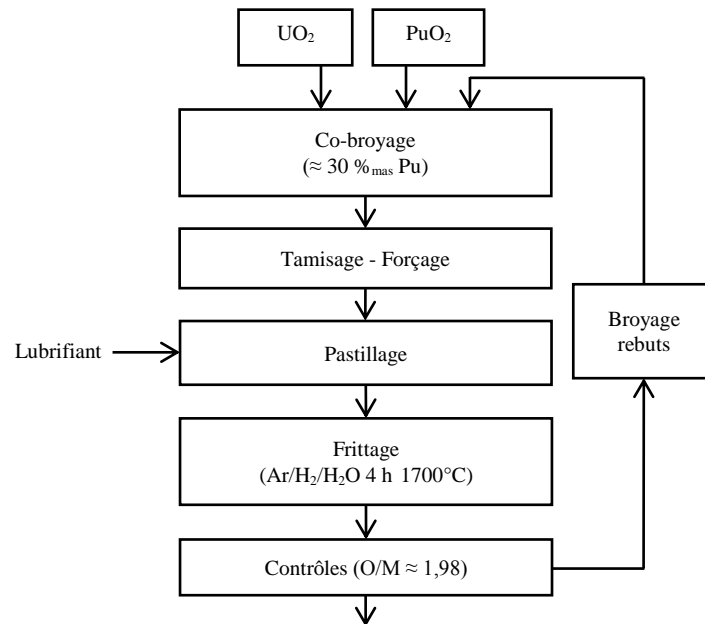


Figure 2. Procédé de fabrication du combustible MOX pour RNR-Na

Les étapes antérieures au frittage sont similaires à celles décrites dans la partie précédente. Le cycle de frittage est ici réalisé sous une atmosphère plus réductrice (contenant moins d'eau) : Ar / 4 %H<sub>2</sub> + 350 vpm de H<sub>2</sub>O. Ceci afin d'obtenir des pastilles présentant un rapport O/M sous-stœchiométrique, égal à 1,98 [1] ; cette stœchiométrie correspondant principalement à un compromis entre une bonne conductivité thermique du matériau et une minimisation de l'oxydation de la gaine. Pour ce type de réacteurs, la gaine est constituée d'acier et non d'un alliage de zirconium, le zircaloy, comme c'est le cas pour les REL.

## 1.3 Frittage

### 1.3.1 Théorie

Le frittage peut être décrit comme le passage d'un compact pulvérulent à un matériau cohérent sous l'effet de la température. Cette étape consiste à chauffer un compact de poudre en dessous de sa température de fusion totale afin d'accroître les liaisons entre les grains, ce qui se traduit par une consolidation et une diminution de volume (phénomène de retrait) [2]. Les mécanismes inhérents au frittage d'un échantillon dépendent de sa nature, des caractéristiques du corps cru, de sa microstructure ainsi que des paramètres du traitement

thermique : atmosphère, pression, température, vitesses de chauffe et de refroidissement, principalement. Le frittage se divise en trois étapes, observées par exemple, par microtomographie X lors du frittage de billes de verre dans le cadre des travaux de thèse de Gendron [3,4] et illustrées en Figure 3.

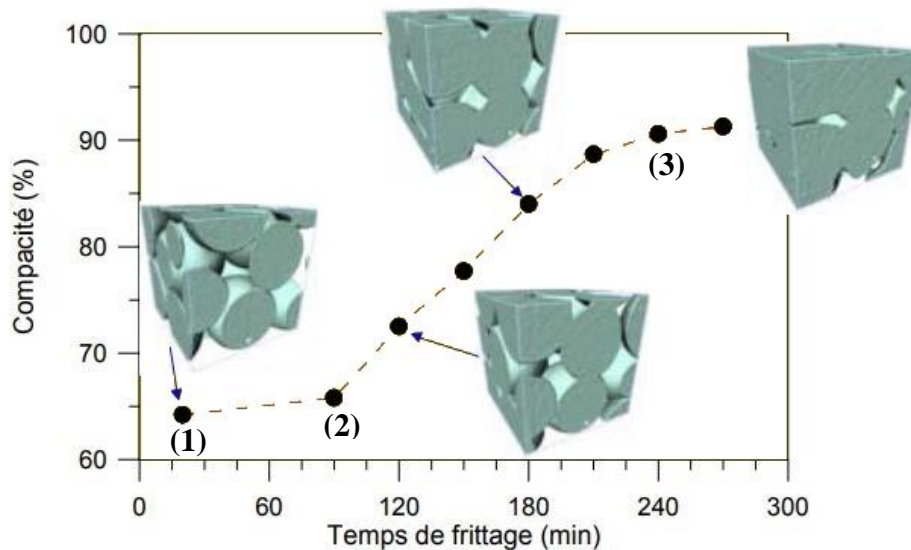


Figure 3. Mise en évidence des différentes étapes du frittage sur un empilement de billes de verre par tomographie X [3]

Initialement, le compact a une densité relative (compacité) généralement comprise entre 50 et 60 % de la densité théorique ( $\%d_{th}$ ) selon la méthode de mise en forme. Lors du stade initial du frittage (Figure 3 (1)), des liaisons, appelées ponts ou cous, s'édifient entre les grains de la poudre pour former un squelette solide conférant une certaine tenue mécanique au matériau sans pour autant augmenter de manière importante sa densité. Cette étape se produit jusqu'à une densité voisine de 65 %  $d_{th}$ . Passé cette valeur de densité, la seconde étape du frittage (Figure 3 (2)) prend place : les ponts entre les grains grossissent en entraînant une diminution du volume de la porosité ouverte ainsi qu'une augmentation de la compacité (phénomène de retrait). La porosité est répartie sous forme d'un réseau interconnecté au sein du matériau. Durant ces deux étapes, le grossissement granulaire reste limité. La troisième et dernière étape du frittage (Figure 3 (3)) débute pour une valeur de densité relative de l'ordre de 92 %, c'est-à-dire lorsque le réseau interconnecté de pores s'est totalement scindé en pores isolés les uns des autres (porosité fermée). La densification est ralentie alors que le grossissement des grains peut devenir important. Durant ce stade final, la fraction volumique des pores diminue graduellement.

Le frittage est défini comme étant non réactif si le matériau fritté a la même composition chimique que la poudre initiale. *A contrario*, le frittage est dit réactif. C'est le cas du combustible MOX, élaboré à partir de poudres  $UO_2$  et  $PuO_2$ , susceptibles de former une solution solide  $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$  lors du frittage.

### 1.3.2 Mécanismes

Le frittage repose sur la minimisation de l'énergie libre totale du système au travers de la diminution de l'aire développée par la surface du solide. Cela se produit sous un gradient

de contrainte formé par la différence de rayons de courbure entre les surfaces des grains impliqués. Dans le cas simple d'une interface entre deux milieux 1 et 2, il existe une différence de pression (P) de part et d'autre de l'interface pouvant être exprimée par l'équation de Laplace (équation (1)) :

$$P_1 - P_2 = \gamma \left( \frac{1}{r'} + \frac{1}{r''} \right) \quad (1)$$

Avec  $\gamma$  l'énergie de surface,  $r'$  et  $r''$  les rayons de courbure principaux et les indices 1 et 2 désignant respectivement les milieux 1 et 2. Ce gradient de contrainte génère un gradient de concentration en matière entre les interfaces en traction (puits de matière) et en compression (sources de matière), induisant un flux de matière compensatoire. Les différents mécanismes de frittage impliqués sont en phase avec les différents chemins empruntés par la matière comme cela est illustré en Figure 4.

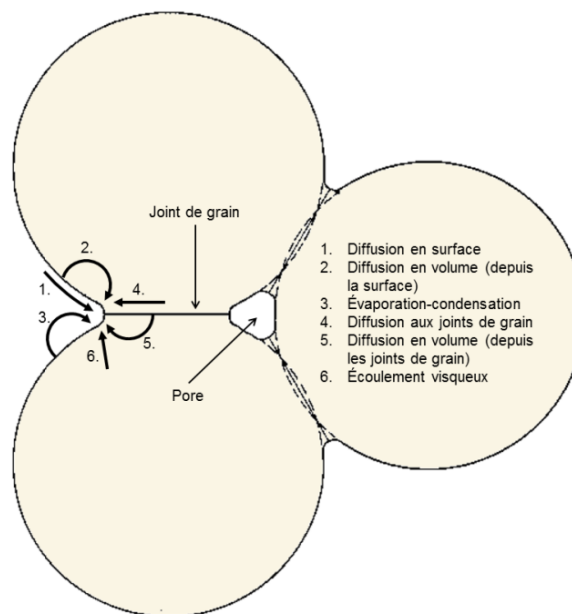


Figure 4. Schéma des différents mécanismes de frittage [5]

Il s'agit de la diffusion en surface, de la diffusion en volume, de l'évaporation-condensation, de la diffusion aux joints de grain et de l'écoulement visqueux. Ces mécanismes se produisent depuis les surfaces de grains (surfaces convexes) et/ou depuis les joints de grains (sources de matière) vers les surfaces de ponts inter-granulaires (surfaces concaves, puits de matière). Ces mécanismes de transport contribuent à faire croître les ponts inter-granulaires et donc à consolider le matériau. Seuls les mécanismes conduisant au rapprochement des centres de grains permettent la densification du matériau. Ainsi, seule la diffusion en volume depuis les joints de grains et la diffusion aux joints de grains sont des mécanismes densifiant pour des matériaux dont la plasticité n'intervient pas de manière significative. Auquel cas, il faut également considérer les mécanismes basés sur les dislocations (voir Annexe 1.3, p. 214).

### 1.3.3 Frittage du MOX

Dans le cas du frittage réactif en système polyphasé, le gradient de contraintes lié au frittage différentiel induit par la réaction chimique est en général beaucoup plus important que

celui du frittage simple et l'enthalpie de la réaction peut influencer la cinétique de densification. Les études réactionnelles réalisées sur des mélanges de poudres d'oxyde d'uranium et de plutonium ont montré que la formation de la solution solide de  $U_{1-y}Pu_yO_2$  débute vers  $1500^\circ\text{C}$  sous hydrogène, ce qui correspond généralement au début du troisième stade du frittage [6]. La formation de la solution solide fait ainsi concurrence au frittage avec une vitesse initiale qui augmente avec la teneur en plutonium et à la surface totale de contact. Même si le facteur décisif du frittage (étape lente) est la diffusion des cations et non pas la formation de la solution solide, il n'en reste pas moins que la densification ou le grossissement des grains peuvent être modifiés par la migration des espèces.

Lors de ses travaux de thèse, Toury [7] a étudié l'effet de l'augmentation de la teneur en plutonium dans le MOX sur le comportement au frittage sous  $\text{Ar} / 5\% \text{H}_2$ . L'analyse dilatométrique de comprimés incorporant 10 et 25 %<sub>mas</sub> de  $\text{PuO}_2$  est présentée en Figure 5.

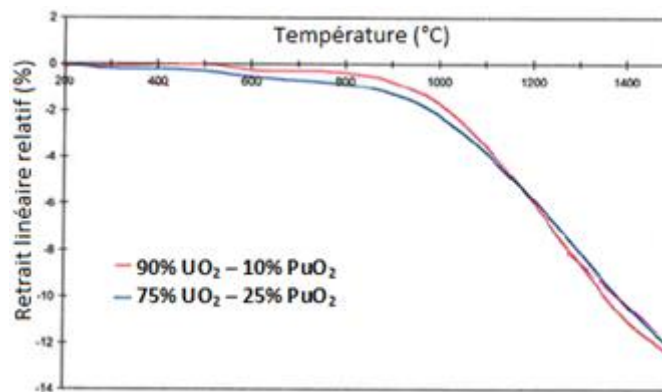


Figure 5. Variation du retrait au cours du frittage sous  $\text{Ar} / 5\% \text{H}_2$  de  $\text{UO}_2 + 10$  et  $25\%_{\text{mas}}$  de  $\text{PuO}_2$  [7]

La Figure 5 révèle que lorsque la teneur massique en plutonium dans les mélanges  $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$  augmente, la température de début de densification diminue et le retrait est plus important au-dessous de  $1100^\circ\text{C}$ . Cette tendance s'inverse au-dessus de  $1200^\circ\text{C}$  ; la présence d'une quantité plus importante de  $\text{PuO}_2$  semble limiter le retrait. Cette observation est en accord avec les travaux de Kutty *et al.* [8] qui ont montré que plus la concentration en  $\text{PuO}_2$  est élevée, plus le retrait final est faible : 15 % pour  $\text{UO}_2$  ; 14 % pour  $80\%_{\text{mas}} \text{UO}_2 + 20\%_{\text{mas}} \text{PuO}_2$  ; 11 % pour  $50\%_{\text{mas}} \text{UO}_2 + 50\%_{\text{mas}} \text{PuO}_2$  et 10 % pour  $\text{PuO}_2$ .

#### 1.3.4 Frittage de $\text{U}_3\text{O}_8$

Lors du frittage sous atmosphère réductrice :  $\text{Ar} / \text{H}_2$ , l'octaoxyde de triuranium ( $\text{U}_3\text{O}_8$ ) est réduit en dioxyde d'uranium ( $\text{UO}_2$ ). Cette réduction est accompagnée du passage d'une structure orthorhombique à une structure cubique à faces centrées pour  $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$  et  $\text{UO}_2$ , respectivement ; les structures cristallographiques sont décrites au § 3, p. 30. D'après plusieurs auteurs [9–12], ce phénomène se produit entre  $400$  et  $600^\circ\text{C}$  sous atmosphère hydrogénée et induit une réduction du volume des grains constituant le polycristal de 23,6 %. La densité théorique du matériau passe ainsi de  $8,37$  à  $10,96 \text{ g/cm}^3$  [9]. Cette réduction est alors associée à une création significative de porosités ; c'est pourquoi, dans certains cas,  $\text{U}_3\text{O}_8$  est utilisé en tant que porogène minéral [13].

Song *et al.* [14] ont étudié l'incorporation d' $U_3O_8$  dans une poudre d' $UO_2$ , avec différents teneurs : 0 ; 10 et 20 %<sub>mas</sub>. Les différentes densités frittées ainsi obtenues sont présentées sur la Figure 6.

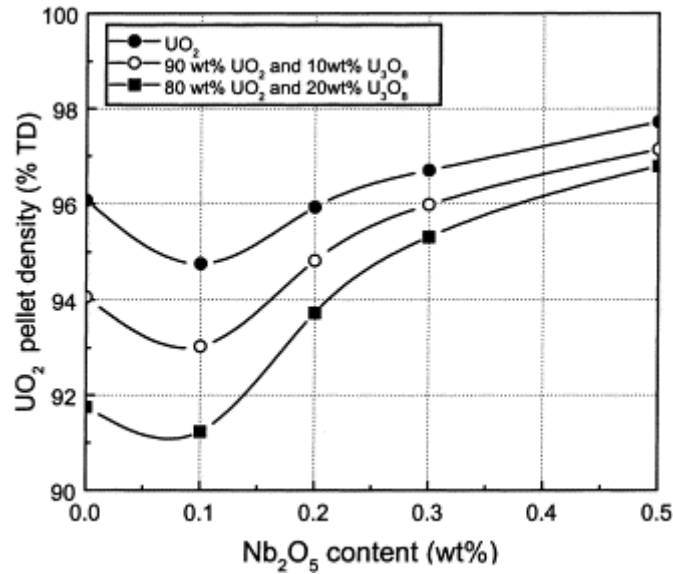


Figure 6. Variation de la densité frittée en fonction de la teneur en  $Nb_2O_5$  et de la teneur en  $U_3O_8$  [14]

En l'absence de pentoxyde de niobium ( $Nb_2O_5$ ), la densité de la pastille frittée de  $UO_2$  diminue avec l'augmentation de la teneur en  $U_3O_8$ , passant ainsi de 96 %<sub>d<sub>th</sub></sub> sans  $U_3O_8$  à moins de 92 %<sub>d<sub>th</sub></sub> avec 20 %<sub>mas</sub> de  $U_3O_8$ . L'ajout de  $U_3O_8$  ne semble pas impacter la taille des grains obtenue après frittage. L'incorporation de  $U_3O_8$  se traduit généralement par l'apparition d'un volume important de porosité formant un réseau de petits pores localisés aux joints de grains [15].

## 1.4 Potentiel d'oxygène

### 1.4.1 Définition et calcul

A une température donnée, l'équilibre thermodynamique entre le combustible MOX et l'atmosphère est caractérisé par une pression partielle d'oxygène ( $P_{O_2}$ ). Celle-ci correspond à la pression qu'exercerait l'oxygène s'il était seul à occuper le volume offert au mélange gazeux. Cet équilibre est défini par la réaction de dissociation du dioxygène gazeux (équation (2)).



Et par le passage de l'oxygène solide (présent dans le MOX) à l'oxygène gazeux et vice-versa (équation (3)).



L'équilibre chimique est atteint lorsque les potentiels chimiques ( $\mu$ ) des espèces présentes dans chacune des équations (2) et (3) sont égaux, c'est-à-dire lorsque l'équation (4) est vérifiée.

$$\frac{1}{2}\mu_{\text{O}_2(\text{g})} = \mu_{\text{O}(\text{g})} = \mu_{\text{O}(\text{s})} \quad (4)$$

Le potentiel d'oxygène,  $\Delta\bar{G}(\text{O}_2)$ , correspondant à l'enthalpie libre molaire partielle de l'oxygène est calculé à partir de l'équation (5).

$$\Delta\bar{G}(\text{O}_2) = RT \ln \left[ \frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{O}_2}^*} \right] = 2\mu_{\text{O}(\text{s})} - G_{\text{O}_2}^\circ \quad (5)$$

Avec R la constante des gaz parfaits, T la température en K,  $P_{\text{O}_2}$  la pression partielle d'oxygène et  $P_{\text{O}_2}^*$  la pression standard (1 bar).

#### 1.4.2 Enjeux

Le potentiel d'oxygène est un paramètre fondamental à contrôler afin de maîtriser l'étape de frittage. En effet, pour une atmosphère donnée, le potentiel d'oxygène en équilibre avec le MOX dépend de trois paramètres : la température, la teneur en plutonium et l'écart à la stœchiométrie. Ce dernier correspond, pour une teneur en plutonium donnée, à un type de défaut majoritaire dans le solide. Les différents types de défauts ponctuels sont décrits en Annexes, § 1.2, p. 213 ; lorsque ces défauts s'associent entre eux, ils forment des défauts complexes, appelés clusters. Les défauts gouvernent les phénomènes de diffusion se produisant lors du frittage comme Matzke [16] l'a mis en évidence durant ses travaux, Figure 7.

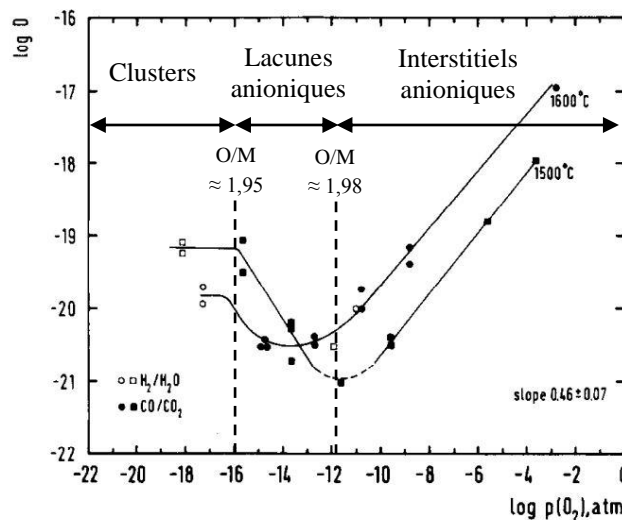


Figure 7. Dépendance du coefficient de diffusion du plutonium dans  $(U_{0,8}Pu_{0,2})O_{2+x}$  en fonction de la pression partielle d'oxygène à 1500 et 1600°C [16]

Ainsi, pour une température donnée, la pression partielle d'oxygène définit le rapport O/M du combustible, le type de défauts prédominants ainsi que le coefficient de diffusion U-Pu. Par exemple, pour un combustible MOX constitué de 80 %<sub>at</sub>  $\text{UO}_2$  + 20 %<sub>at</sub> de  $\text{PuO}_2$  à 1500°C, la diffusion U-Pu est gouvernée par les défauts de type interstitiels anioniques pour un rapport O/M sur-stœchiométrique, par les lacunes anioniques dans le domaine sous-stœchiométrique proche de 2,00, puis par les clusters en-dessous d'un rapport O/M de 1,95. Dans ces conditions, une valeur minimale du coefficient de diffusion est obtenue pour un rapport O/M égal à 1,98 (Figure 7). Les phénomènes de diffusion affectent la densification, la croissance



granulaire, la formation de la solution solide...[6] Par conséquent, les caractéristiques finales attendues sur le combustible nucléaire telles que la densité frittée, l'homogénéité uranium–plutonium ou encore l'écart à la stœchiométrie sont toutes intimement liées au potentiel d'oxygène.

### 1.4.3 Mesure

La mesure du potentiel d'oxygène peut être réalisée de manière directe par l'utilisation d'une cellule galvanique en température, mais uniquement sous une atmosphère neutre ou sous vide. Le potentiel d'oxygène peut également être mesuré de manière indirecte par la détermination de la pression partielle d'oxygène du gaz en équilibre avec le matériau.

Du fait de l'utilisation d'une atmosphère réductrice, constituée d'argon et de dihydrogène lors du frittage, le contrôle du potentiel d'oxygène est réalisé au travers de la pression partielle d'oxygène. Pour cela, la formation d'eau selon l'équilibre entre le dihydrogène et l'oxygène doit être considérée d'après la réaction (6).



Le potentiel d'oxygène,  $\Delta\bar{G}(\text{O}_2)$ , est calculé en tenant compte du rapport  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  ainsi que de la température (T) en K. Tout comme dans la cadre des travaux de Strach [17], le calcul du potentiel d'oxygène est réalisé à partir des travaux de Wheeler et Jones [18], dont les constantes sont converties en Joule ; équation (7).

$$\Delta\bar{G}(\text{O}_2) = -479068 + 4,184T \left[ 8,96 \log(T) - 4,42 + 9,152 \log\left(\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{H}_2}\right) \right] \quad (7)$$

La teneur en hydrogène étant fixée par le gaz de frittage, l'ajustement du potentiel d'oxygène est réalisé à travers la variation de la quantité d'eau présente dans ce gaz. La pression partielle d'oxygène est déduite à partir de la relation (8).

$$P_{\text{O}_2} = e^{\left(\frac{\Delta\bar{G}(\text{O}_2)}{RT}\right)} \quad (8)$$

La mesure de la  $P_{\text{O}_2}$  du gaz *in situ* dans un four de frittage n'est technologiquement pas réalisable à 1700°C. Cependant, il est possible de l'estimer en mesurant la  $P_{\text{O}_2}$  en entrée et en sortie du four. Les deux dispositifs utilisés dans le cadre de ces travaux sont brièvement décrits ci-après.

#### 1.4.3.1 Sonde à humidité : sonde capacitive

Un hygromètre à miroir refroidi, aussi appelé sonde capacitive, permet de connaître le taux d'humidité présent dans un mélange gazeux. Cette sonde possède une structure en couches comprenant deux électrodes, dont l'une est perméable à l'eau. La couche intermédiaire, entre les deux électrodes, est composée d'un polymère hygroscopique. La capacité du système est modifiée par la quantité d'humidité présente dans le polymère.

## 1.4.3.2 Sonde à oxygène en zircon

La mesure de la pression partielle d'oxygène peut être réalisée à l'aide d'une sonde en zircon. En effet, la zircon ( $ZrO_2$ ) est une céramique conductrice ionique pour les ions  $O^{2-}$  qui est stabilisée avec de l'oxyde de calcium (CaO) ou encore de l'oxyde d'yttrium ( $Y_2O_3$ ). Dans les solutions solides ainsi obtenues, les cations plurivalents créent des lacunes négatives tout en préservant la neutralité électrique. La mobilité des ions oxygène est alors favorisée à haute température, *i.e.*  $> 500^\circ C$  [19]. Dans une sonde zircon, une membrane de ce matériau est utilisée pour séparer le milieu de mesure d'un milieu de référence (généralement l'air ou un mélange métal-oxyde métallique). Les deux faces de cette membrane sont recouvertes d'une couche de métal noble poreux, le platine (Pt), qui constitue une électrode potentiométrique. La mesure de la différence de potentiel électrique entre le gaz à analyser ( $\phi$ ) et la référence ( $\phi_{ref}$ ) permet de calculer le potentiel d'oxygène en utilisant la loi de Nernst (équation (9)).

$$\phi - \phi_{ref} = \frac{RT}{4F} \ln \left( \frac{P_{O_2}}{P_{O_2}^{ref}} \right) \quad (9)$$

Avec R la constante des gaz parfaits, T la température en K et F la constante de Faraday,  $P_{O_2}$  la pression partielle d'oxygène du gaz à analyser et  $P_{O_2}^{ref}$  la pression partielle d'oxygène de référence.

La variation de la pression partielle d'oxygène en fonction de la teneur en eau présente dans l'atmosphère de frittage pour une atmosphère constituée de Ar / 4 %H<sub>2</sub> et de Ar / 5 %H<sub>2</sub> est calculée à partir des équations (7) et (8), elle est tracée sur la Figure 8. Le calcul est effectué à 650°C, température à laquelle la pression partielle d'oxygène est mesurée dans cette étude.

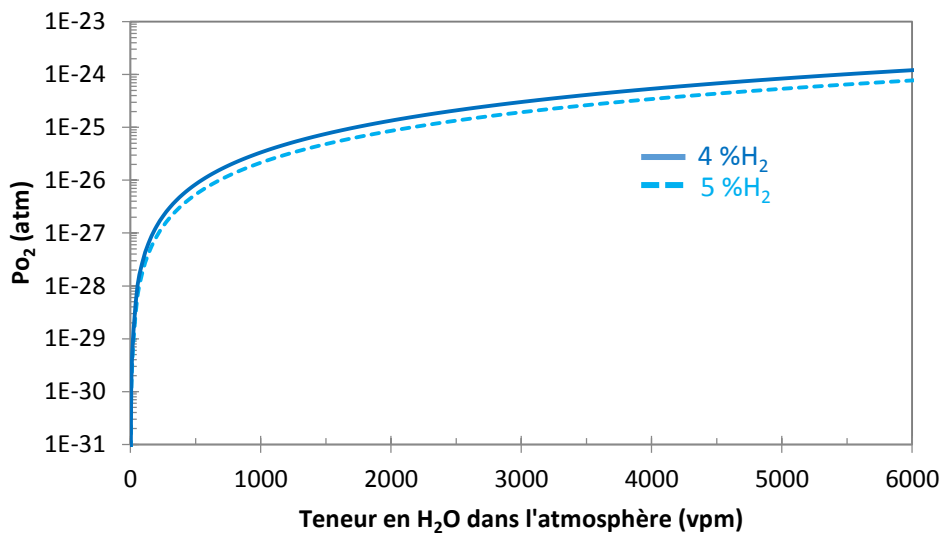


Figure 8. Variation de la pression partielle d'oxygène à 650°C en fonction de la teneur en eau pour un mélange gazeux de dihydrogène dilué à 5%<sub>vol</sub> et à 4%<sub>vol</sub>

Pour les deux compositions étudiées, la pression partielle d'oxygène présente une allure exponentielle asymptotique lorsque la teneur en eau dans le mélange gazeux augmente. C'est-à-dire que la variation de la pression partielle d'oxygène mesurée *in operando* à 650°C est d'autant plus sensible que la teneur en eau dans l'atmosphère est faible.

#### 1.4.4 Contrôle

##### 1.4.4.1 Pompe électrochimique

Le contrôle de la pression partielle d'oxygène par une pompe électrochimique reprend le même principe que celui de la sonde à oxygène en zircone. L'innovation repose ici sur le fait qu'une tension ajustable est appliquée de part et d'autre d'un tube en zircone stabilisée recouvert de platine. De la sorte, un flux d'oxygène est créé de manière à appauvrir ou enrichir en oxygène le gaz présent à l'intérieur du tube selon le sens d'application de la tension.

##### 1.4.4.2 Humidification

La pression partielle d'oxygène peut également être contrôlée par humidification du gaz de frittage. Pour ce faire, un gaz saturé en eau est mélangé au même gaz sec de manière à obtenir le rapport  $H_2O/H_2$  souhaité. Afin de saturer le gaz vecteur en eau (Ar / 4 et 5 %  $H_2$  dans cette étude), celui-ci bulle à l'intérieur d'un réservoir rempli d'eau distillée. Le gaz saturé en eau est ensuite dilué avec le gaz sec à l'aide de débitmètres.

## 2 Diagrammes de phases U-Pu-O

### 2.1 Diagramme de phases binaire U-O

Le système binaire uranium-oxygène est étudié depuis longtemps et de nombreuses données expérimentales sont disponibles dans la bibliographie [20,21]. Les diagrammes de phases présentés ici (Figure 9) sont ceux de Guéneau *et al.* [22,23]. Ces auteurs s'appuient sur les données disponibles dans la littérature afin de modéliser les diagrammes de phases par la méthode CALPHAD (Calculation of phase diagram) [24] en utilisant le logiciel Thermo-Calc et la base de données TAF-ID.

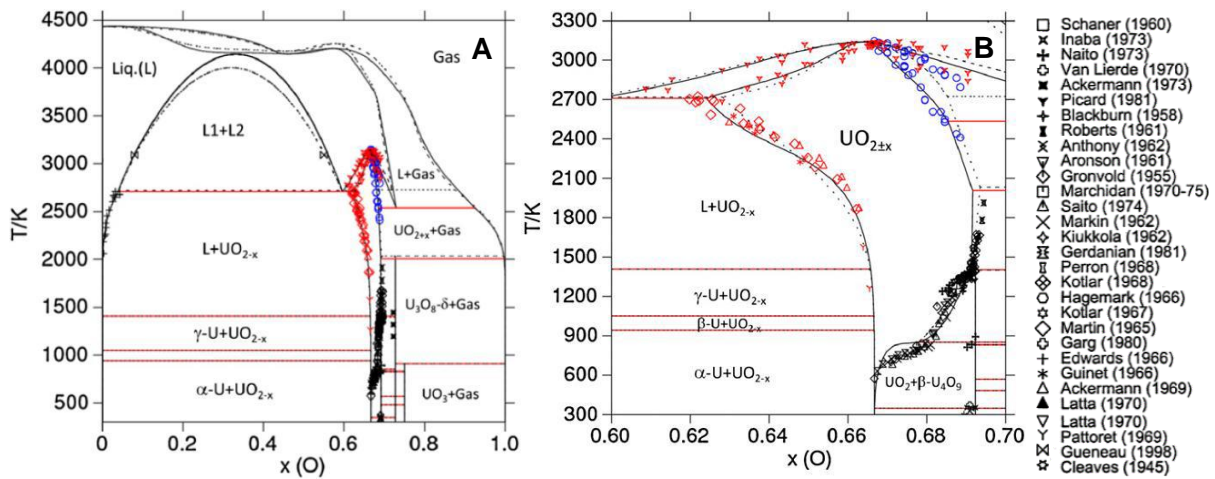


Figure 9. Diagrammes de phases du binaire U-O pour des compositions en oxygène comprises entre A) 0 et 100 %<sub>at</sub> et B) 60 et 70 %<sub>at</sub>, calculés à partir du logiciel Thermo-Calc [23] ; les lignes en pointillés correspondent à l'ancienne représentation du diagramme de phases de [22], les points expérimentaux de couleur noire sont issus de [25], ceux de couleur rouge de [21] et ceux de couleur bleue de [26]

Le diagramme met en évidence l'existence de nombreux composés intermédiaires stables en fonction de la température et du rapport O/U. Les principaux composés stables dans le domaine d'intérêt pour la fabrication du combustible sont :  $\text{UO}_2$ ,  $\text{U}_4\text{O}_9$ ,  $\text{U}_3\text{O}_7$  et  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Le domaine de composition des oxydes d'uranium est étendu en raison de l'existence de nombreux degrés d'oxydation de l'uranium (+III, +IV, +V et +VI). Lorsque la température augmente, le domaine d'écart à la stœchiométrie s'élargit vers des valeurs positives puis vers des valeurs négatives à température plus élevée. L'existence de la phase fluorine  $\text{UO}_{2\pm x}$  s'étend dans un grand domaine de stœchiométrie :  $\text{O/U} = 2,00$  à  $2,22$  à  $800^\circ\text{C}$  et  $\text{O/U} = 1,60$  à  $2,30$  à  $2400^\circ\text{C}$ .

## 2.2 Diagramme de phases binaire Pu-O

De la même manière que pour le diagramme de phase U-O, celui de Pu-O est depuis longtemps étudié et le diagramme représenté ici (Figure 10) est celui de Guéneau *et al.* [23,27].

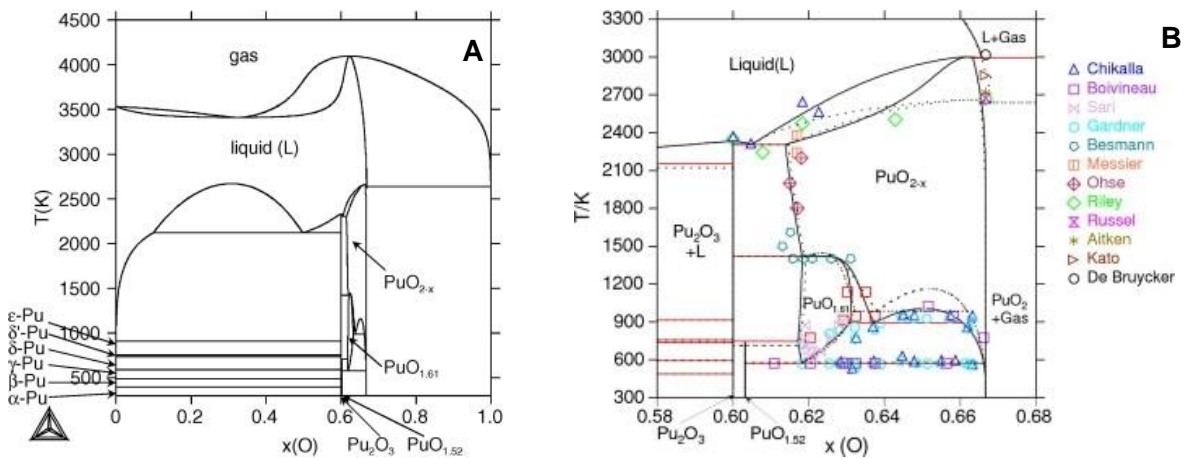


Figure 10. Diagrammes de phases du binaire Pu-O pour des compositions en oxygène comprises entre A) 0 et 100 %<sub>at</sub> et B) 58 et 68 %<sub>at</sub>, calculés à partir du logiciel Thermo-Calc [23] ; les lignes en pointillés correspondent à l'ancienne représentation du diagramme de phases de [27] ; les points expérimentaux présentés dans la légende correspondent, de haut en bas, à [28], [29] [30] [31] [32] [33] [34] [35] [36] [37] [38] [39,40]

Contrairement à l'oxyde d'uranium, le dioxyde de plutonium est stable sous air à pression atmosphérique et à température ambiante. L'augmentation de la température a pour effet d'élargir le domaine d'écart à la stœchiométrie vers des valeurs négatives (valence du plutonium de +III et +IV). Ainsi,  $\text{PuO}_{1,75}$  peut être obtenu dès 650°C. Il est également possible d'identifier la présence de  $\text{PuO}_{1,52}$  à température ambiante et jusqu'à 600°C. Quatre composés stables sont identifiés en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène :  $\text{PuO}_2$  ( $\gamma$ - $\text{PuO}_2$ ),  $\text{PuO}_{1,61}$  ( $\alpha$ - $\text{Pu}_2\text{O}_3$ ),  $\text{PuO}_{1,52}$  ( $\alpha'$ - $\text{Pu}_2\text{O}_3$ ) et  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  ( $\beta$ - $\text{Pu}_2\text{O}_3$ ). L'existence d'une phase  $\text{PuO}_{2+x}$  solide est sujet à controverse puisque à ce jour seuls Haschke *et al.* [41,42] ont réussi à la former.

## 2.3 Diagramme de phases ternaire U-Pu-O

### 2.3.1 A température ambiante

Depuis les années 60, le diagramme de phases ternaire U-Pu-O est étudié afin de fabriquer du combustible nucléaire. Des auteurs tels que Markin *et al.* [43] et Sari *et al.* [44] ont fortement contribué à son élaboration. Aujourd'hui encore, le diagramme le plus couramment utilisé est celui proposé par Sari *et al.* [44], présenté en Figure 11. Celui-ci correspond à une extraction du diagramme ternaire dans la zone d'intérêt pour la fabrication du combustible nucléaire, c'est-à-dire pour un rapport O/M compris entre 1,5 et 2,7. Le diagramme ternaire se présente initialement sous forme triangulaire (Figure 12).

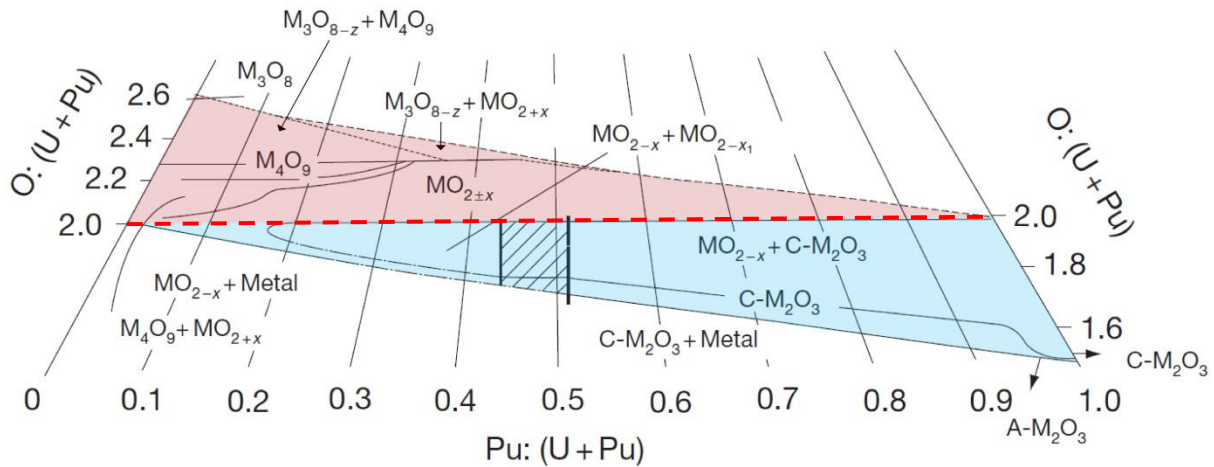


Figure 11. Diagramme ternaire U-Pu-O à 25°C et pression atmosphérique pour un rapport O/M compris entre 1,5 et 2,7 proposé par Sari et al. [44] et retracé par Guéneau et al. [45]

D'après le diagramme de phases à température ambiante et à pression atmosphérique, trois principaux domaines sont identifiés :

Le domaine sur-stœchiométrique  $\text{UO}_2\text{-U}_3\text{O}_8\text{-PuO}_2$ , coloré en rouge clair sur la Figure 11, correspond à des rapports  $\text{O/M} > 2$ . Les équilibres de phase dans le domaine sur-stœchiométrique sont induits par l'oxydation de l'uranium de +IV à +V et/ou +VI, tandis que le plutonium est considéré comme uniquement tétravalent (+IV) [46]. A 25°C, il se décompose en plusieurs domaines pouvant être monophasés ou biphasés.

- Domaines monophasés

Les différents domaines monophasés peuvent être constitués des phases  $\text{M}_3\text{O}_8$ ,  $\text{M}_4\text{O}_9$  ou encore  $\text{MO}_{2+x}$ . Cette dernière phase correspond à une solution solide de  $\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y\text{O}_{2+x}$  de structure fluorine. L'écart maximal  $x$ , au-dessus de la stœchiométrie, diminue avec l'augmentation de la teneur en plutonium ; ainsi  $x = 0,27$  pour une teneur  $y = 0,45$ .

- Domaines biphasés

Les différents domaines biphasés en présence à 25°C sont :  $\text{M}_3\text{O}_{8-z} + \text{M}_4\text{O}_9$ ,  $\text{M}_3\text{O}_{8-z} + \text{MO}_{2+x}$  et  $\text{M}_4\text{O}_9 + \text{MO}_{2+x}$ . Lorsque la température ou la teneur en plutonium augmente ces différents domaines disparaissent progressivement en faveur du domaine monophasé  $\text{MO}_{2+x}$ .

Le domaine stœchiométrique  $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ , correspond au trait rouge foncé en pointillé sur la Figure 11 pour un rapport  $\text{O/M} = 2$ . Le long de cette ligne, les deux éléments (uranium et plutonium) sont tétravalents et forment une solution solide notée  $\text{MO}_2$ .

Le domaine sous-stœchiométrique  $\text{UO}_2\text{-PuO}_2\text{-Pu}_2\text{O}_3$ , coloré en bleu clair sur la Figure 11, correspond à des rapports  $\text{O/M} < 2$ . Les équilibres de phase dans le domaine sous-stœchiométrique sont induits par la réduction du plutonium de +IV à +III. L'uranium est ici uniquement considéré comme étant à la valence +IV [46]. Les différents domaines présents à température ambiante sont :

- Domaine monophasé

La solution solide  $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ , notée  $MO_{2-x}$ , existe sous une forme cubique à faces centrées sur tout le domaine de teneurs en plutonium, pour un rapport O/M compris entre 2,000 et 1,985 [44,47]. Pour de faibles teneurs en plutonium, jusqu'à  $y$  proche de 0,15, l'écart à la stœchiométrie évolue vers des valeurs plus négatives, mais la limite n'a pas été explorée.

- Domaine biphasé

Lorsque la teneur en plutonium  $y$  est comprise entre 0,15 et 0,40, une phase additionnelle apparaît. Une phase cubique à faces centrées très légèrement sous-stœchiométrique ( $MO_{2-x}$ ) est en équilibre avec une seconde phase très réduite notée  $MO_{2-x1}$  avec  $x1 > x$ , formant ainsi une lacune de miscibilité. La valeur minimale de la teneur en plutonium, caractéristique de cette démixtion à température ambiante, diverge selon les auteurs. Elle est comprise entre 0,15 et 0,20 selon Sari *et al.* [44] et Truphémus [47,48].

- Domaine triphasé

Aux plus fortes teneurs en plutonium,  $y > 0,40$ , un domaine triphasé suggéré par les modèles thermodynamiques a été mis en évidence par Truphémus [47] pour  $y = 0,45, 0,55$  et  $0,65$ . Deux phases  $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$  de structure *c.f.c.* sont présentes ainsi qu'une troisième phase sesquioxyde  $(U_{1-y}Pu_y)_2O_3$  de structure cubique centrée dans laquelle une faible proportion d'uranium est probablement solubilisée.

### 2.3.2 En température

Une modélisation en température du diagramme ternaire est également proposée par Guéneau *et al.* [23] ; ici à 200°C (Figure 12). Celui-ci est en bon accord avec les données obtenues expérimentalement par Sari *et al.* [44]. Il est à noter que dans ce cas, l'auteur présente des teneurs rapportées à la composition totale (uranium, plutonium et oxygène) contrairement aux notations habituellement utilisées pour lesquelles la teneur est rapportée à la somme des cations métalliques uniquement (soit  $U + Pu = 1$ ).

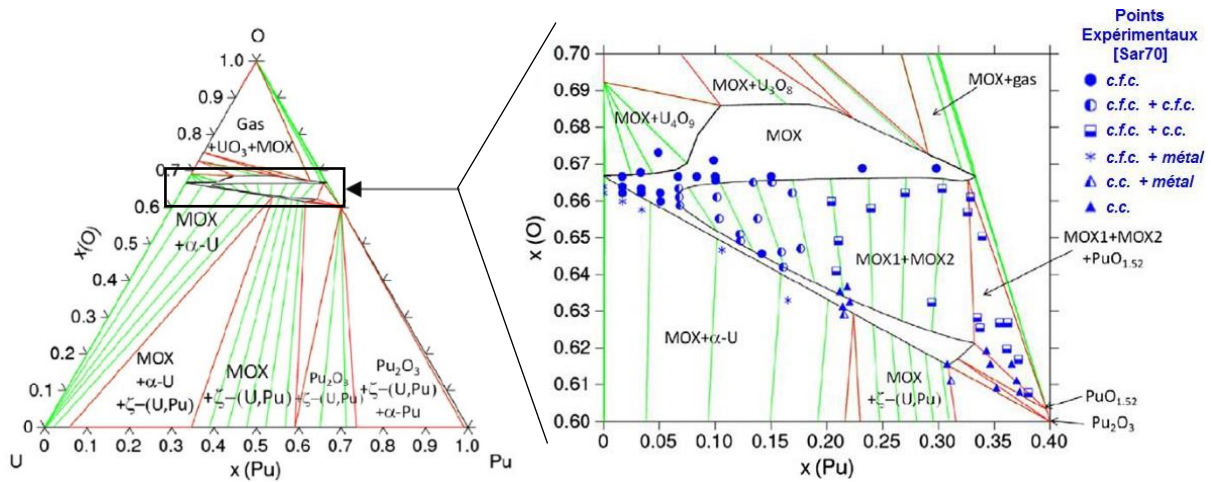


Figure 12. Diagramme ternaire U-Pu-O calculé à 200°C et zoom sur la composition en oxygène comprise entre 60 et 70 %<sub>at</sub> [23] ; les données expérimentales de Sari *et al.* [44] sont représentées en bleu

L'étude expérimentale du diagramme ternaire U-Pu-O à température élevée a fait l'objet de plusieurs études [17,43,47,49,50]. La représentation de la lacune de miscibilité pour un rapport O/M < 2 en fonction de la température a été publiée par Markin *et al.* [43] et elle a été revue lors des travaux de thèse de Truphémus [47], Figure 13. Plus la température augmente, plus la zone monophasée correspondant à la solution solide  $MO_{2\pm x}$  s'étend sur un large domaine de teneurs en plutonium. Les sections isothermes représentées ici correspondent à 200°C (473 K), 400°C (673 K) et 600°C (873 K).

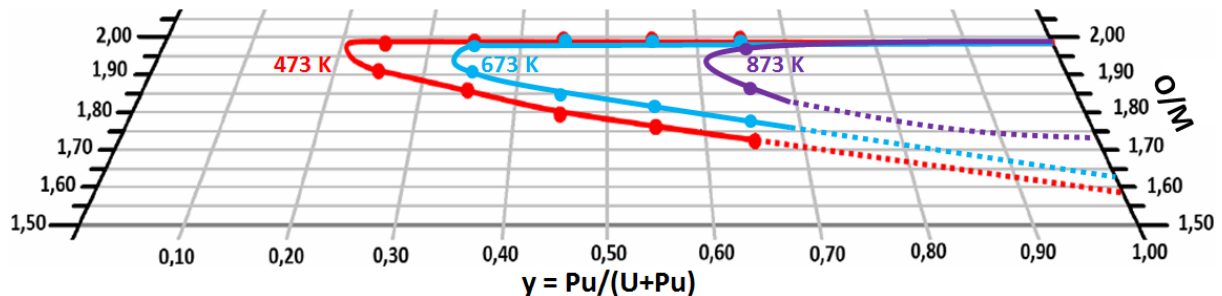


Figure 13. Sections isothermes à 200, 400 et 600°C du diagramme de phases ternaire U-Pu-O pour un rapport O/M compris entre 1,5 et 2,0 [47]

Avec l'augmentation de la température, la lacune de miscibilité correspondant au domaine multiphasé (présence simultanée de deux ou trois phases) du domaine sous-stœchiométrique régresse vers les plus fortes teneurs en plutonium, laissant place au domaine monophasé  $MO_{2-x}$ . Ainsi, à 200°C, la lacune de miscibilité est présente pour une teneur en plutonium  $y$  supérieure à 0,20 alors qu'à 600°C, la lacune existe uniquement à partir d'une teneur  $y$  supérieure à 0,60. Pour une température supérieure à 800°C, l'oxyde mixte est totalement monophasé ( $MO_{2-x}$ ) dans le domaine considéré [43].

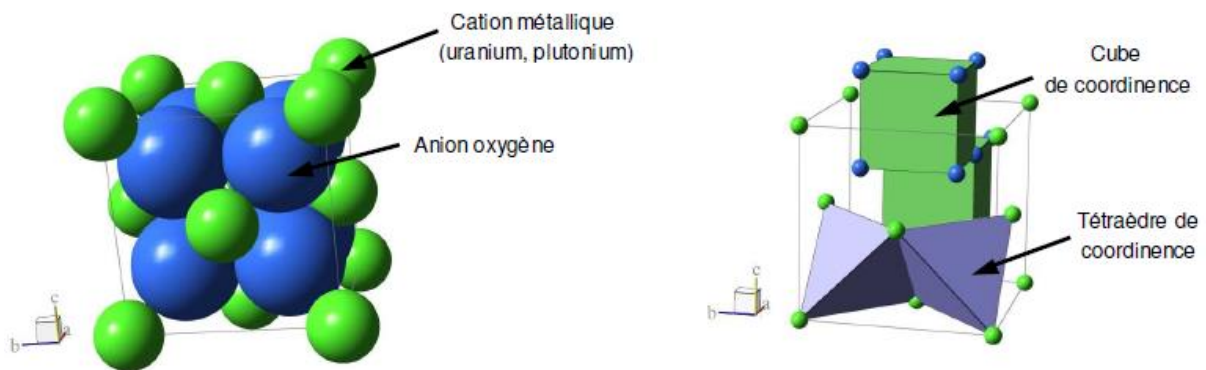
Par ailleurs, certains travaux rapportent l'impact du phénomène de séparation de phases sur la microstructure de l'oxyde mixte d'uranium et de plutonium [44,47,48]. Par exemple, des fissures peuvent apparaître au sein des céramiques du fait de la relaxation des contraintes mécaniques induites par des différences entre les coefficients de dilatation thermique des phases formées.



### 3 Structure cristallographique des oxydes d'uranium et de plutonium

#### 3.1 Les oxydes stœchiométriques

Les oxydes d'uranium et de plutonium sont définis comme étant stœchiométriques lorsqu'ils possèdent deux atomes d'oxygène pour un atome de métal, soit un rapport oxygène sur métal (O/M) égal à 2,00. La valence de chacun des atomes métalliques est de + 4, notée  $M^{4+}$  et leur formule chimique associée est  $MO_{2,00}$  où M est égal à U ou Pu pour l'uranium et le plutonium, respectivement. Ces deux oxydes possèdent une structure cristallographique de type fluorine ( $CaF_2$ ) appartenant au groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ . Leur maille peut être décrite à partir du sous-réseau formé par les cations métalliques et à partir de celui formé par les anions d'oxygène (Figure 14).



Les cations métalliques ( $U^{4+}$  ou  $Pu^{4+}$ ), représentés en vert sur la Figure 14, forment une structure cubique à faces centrées (*c.f.c.*) dont l'intégralité des sites tétraédriques est occupée par des anions d'oxygène ( $O^{2-}$ ).

Les anions d'oxygène ( $O^{2-}$ ), représentés en bleu sur la Figure 14, forment un réseau cubique simple dans lequel un site cubique sur deux est occupé de manière ordonnée par un cation métallique ( $U^{4+}$  ou  $Pu^{4+}$ ).

Le métal (uranium ou plutonium) se trouve donc en coordination VIII tandis que l'oxygène est en coordination IV. Les valeurs des rayons ioniques des espèces uranium, plutonium et oxygène selon Shannon [51,52] sont présentées dans le Tableau 3.

Tableau 3. Rayons ioniques des espèces U, Pu et O [51,52]

Ion	Coordinnence	Rayon ionique (Å)
O <sup>2-</sup>	IV	1,38
	VI	1,40
	VIII	1,42
U <sup>3+</sup>	VI	1,025
	VII	0,95
U <sup>4+</sup>	VIII	1,00
	IX	1,05
	VI	0,76
U <sup>5+</sup>	VII	0,84
	IV	0,52
U <sup>6+</sup>	VI	0,73
	VII	0,81
	VIII	0,86
	VI	1,00
Pu <sup>3+</sup>	VI	1,00
Pu <sup>4+</sup>	VI	0,86
	VIII	0,96

Les cations Pu<sup>4+</sup> et U<sup>4+</sup> en coordinnence VIII (cubique) présentent des rayons ioniques proches, c'est pourquoi ils peuvent facilement se substituer l'un à l'autre dans le réseau cristallin. Cette substitution donne lieu à la formation d'une solution solide (U<sub>1-y</sub>Pu<sub>y</sub>)O<sub>2,00</sub> dont la teneur en plutonium (y) s'étend sur un large domaine. Les paramètres de maille donnés dans la littérature pour UO<sub>2,00</sub> et PuO<sub>2,00</sub> sont respectivement égaux à : 5,470 Å [53–55] et 5,396 Å [27,56]. A partir de ces valeurs, une loi de type Végard de variation du paramètre de maille (*a*) de la solution solide stœchiométrique (U<sub>1-y</sub>Pu<sub>y</sub>)O<sub>2,00</sub> en fonction de la teneur en plutonium (y) a été établie par Buisson [57], équation (10).

$$a(U_{1-y}Pu_yO_{2,00}) = 5,471 - 0,075y \text{ (Å)} \quad (10)$$

### 3.2 Les oxydes sur-stœchiométriques

Le domaine sur-stœchiométrique des oxydes mixtes d'uranium et de plutonium comporte à température ambiante et à pression atmosphérique des solutions solides de type MO<sub>2+x</sub>, M<sub>4</sub>O<sub>9</sub> et M<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (Figure 11, p. 27). La sur-stœchiométrie est liée à l'uranium dont les degrés d'oxydation sont +IV, +V et +VI dans ces conditions ; le plutonium est uniquement considéré à la valence +IV [46].

#### 3.2.1 La phase UO<sub>2+x</sub>

L'augmentation de la stœchiométrie en oxygène se fait par l'insertion d'atomes d'oxygène supplémentaires en interstitiels dans le sous-réseau anionique. Ces défauts peuvent être compensés par l'oxydation partielle du cation U<sup>+IV</sup> en U<sup>+V</sup> [58]. Lorsque le paramètre x de UO<sub>2+x</sub> est compris entre 0 et 0,25, la phase sur-stœchiométrique présente la même structure et le même groupe d'espace que les oxydes stœchiométriques précédemment décrits [59].

Lynds *et al.* [60] ont établi une loi permettant de lier la variation du paramètre de maille ( $a$ ) en fonction de l'écart à la stœchiométrie  $x$  pour  $UO_{2+x}$ , voir équation (11).

$$a(UO_{2+x}) = 5,471 - 0,094x \text{ (Å)} \quad (11)$$

Deux ans plus tard, Belbeoch *et al* [61] ont également publié une loi similaire avec des coefficients différents, équation (12).

$$a(UO_{2+x}) = 5,470 - 0,112x \text{ (Å)} \quad (12)$$

Chacune de ces deux lois met en évidence une contraction du réseau cristallin avec l'augmentation de la sur-stœchiométrie.

Dans la littérature, il n'y a pas de loi similaire permettant de calculer la variation du paramètre de maille de la solution solide  $(U_{1-y}Pu_y)O_{2+x}$  avec l'écart à la stœchiométrie.

### 3.2.2 La phase $U_4O_9$

Lorsque le rapport O/U est compris entre 2,23 et 2,25, trois variétés allotropiques sont observées pour  $U_4O_9$  :  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  entre la température ambiante et 1000°C [62]. Elles sont toutes basées sur un réarrangement de la structure fluorine. A température ambiante, Belbeoch *et al.* [61] ont rapporté la phase  $\alpha$ - $U_4O_9$  comme légèrement distordue par rapport à la structure cubique originale. La phase  $\beta$ - $U_4O_9$  apparaît entre 66 et 97°C et a une structure relativement complexe. La transition  $\alpha$ - $\beta$  a notamment été observée par des mesures de chaleur spécifique [63,64]. La transition  $\beta$ - $\gamma$ , de type ordre-désordre, est observée à 600°C [63].

### 3.2.3 La phase $U_3O_8$

L'octaoxyde de triuranium,  $U_3O_8$  est stable pour des valeurs de rapport oxygène sur uranium comprises entre 2,60 et 2,67 [55,65]. Il peut se présenter sous trois formes allotropiques dont la plus commune, stabilisée sous air à pression atmosphérique et à température ambiante, est  $\alpha$ - $U_3O_8$  de structure orthorhombique et de groupe d'espace  $C2mm$  [66,67]. Kvashnina *et al.* [58] ont par ailleurs montré que l'uranium est présent aux degrés d'oxydation +V et +VI dans cet oxyde. A 350°C,  $\alpha$ - $U_3O_8$  devient  $\alpha'$ - $U_3O_8$  de structure hexagonale avec un seul site cationique contre deux recensés pour le groupe d'espace  $C2mm$  relatif à  $\alpha$ - $U_3O_8$  [67,68]. L'agitation thermique casse l'ordre des charges et permet l'augmentation générale de la symétrie de la maille par la transition orthorhombique-hexagonale vers le groupe d'espace  $P-62m$  [67,69,70]. Les structures  $\alpha$  et  $\alpha'$  sont dites en feuillets selon l'axe  $c$  et possèdent une distance U-O plus courte dans cette direction (Figure 15) [71,72].

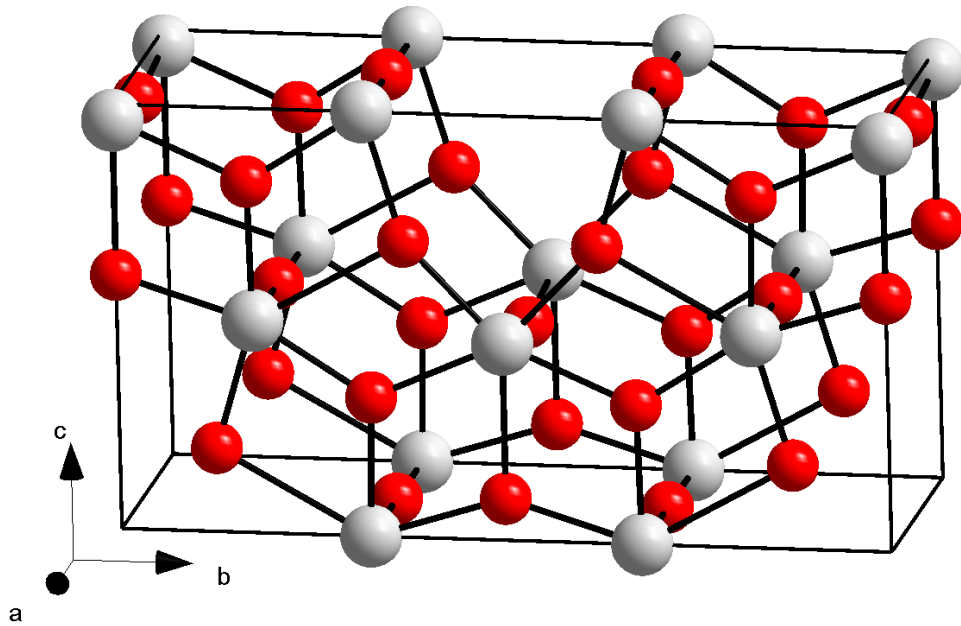


Figure 15. Structure cristallographique d'une maille de la phase  $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$  ; les anions d'oxygène sont représentés en rouge et les cations d'uranium en gris [73]

La troisième phase recensée est  $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ , de structure orthorhombique et de groupe d'espace  $Cmcm$ . Cette phase est stable sous air, à pression atmosphérique et à température ambiante mais nécessite des conditions particulières de température et de pression lors de la synthèse, en l'occurrence un refroidissement très lent, de l'ordre de  $100^\circ\text{C}$  par jour sous haute pression [70]. Il peut également être noté qu'une phase  $\delta\text{-U}_3\text{O}_8$  avait été rapportée comme étant orthorhombique [74,75], mais son existence a été réfutée quelques années plus tard sur la base d'une analyse plus précise [76]. Les paramètres de maille associés à chacune de ces phases sont présentés dans le Tableau 4.

Tableau 4. Caractéristiques structurales des différentes phases de  $\text{U}_3\text{O}_8$  [69,70]

Composé	Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)
$\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$	$C2mm$	6,716	11,960	4,147	90	90	90
$\alpha'\text{-U}_3\text{O}_8$	$P-62m$	6,812	6,812	4,142	90	90	120
$\beta\text{-U}_3\text{O}_8$	$Cmcm$	7,069	11,445	8,303	90	90	90

### 3.3 Les oxydes sous-stœchiométriques

Le domaine sous-stœchiométrique des oxydes mixtes d'uranium et de plutonium comporte à température ambiante et à pression atmosphérique des solutions solides de type  $\text{MO}_{2-x}$  et  $\text{M}_2\text{O}_3$  (Figure 11). La sous-stœchiométrie est induite par la réduction du plutonium de +IV à +III dans ces conditions ; l'uranium est uniquement considéré à la valence +IV [46].

#### 3.3.1 La phase $\text{PuO}_{2-x}$

Lorsque l'oxyde de plutonium devient sous-stœchiométrique, de formule  $\text{PuO}_{2-x}$ , certains sites tétraédriques de la structure fluorine sont vacants et le paramètre de maille associé est supérieur. Les énergies de formation de lacunes d'oxygène et d'interaction dans chaque réseau cationique et anionique régissent le domaine de stabilité. On constate qu'elles

évoluent avec la température avec l'aptitude de la maille à s'adapter aux variations de stœchiométrie. L'écart à la stœchiométrie  $x$  peut varier jusqu'à 0,4 (O/Pu = 1,6) à 2100°C.

Contrairement à  $UO_{2+x}$ , aucune loi reliant le paramètre de maille de  $PuO_{2-x}$  à l'écart à la stœchiométrie  $x$  n'est mentionnée dans la littérature. En revanche, la variation du paramètre de maille, en fonction de la teneur en plutonium  $y$  et de l'écart à la stœchiométrie  $x$  de l'oxyde mixte sous-stœchiométrique  $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$  est donnée dans le catalogue européen des propriétés de l'oxyde mixte [77]. Cette loi est applicable dans un domaine monophasé pour des teneurs en plutonium ( $y$ ) comprises entre 0 et 0,30 ; voir équation (13).

$$a(U_{1-y}Pu_yO_{2-x}) = 5,470 - 0,074y + (0,301 - 0,110y)x \text{ (Å)} \quad (13)$$

### 3.3.2 La phase $Pu_2O_3$

Lorsque l'écart à la stœchiométrie augmente vers les valeurs négatives, l'oxyde de plutonium se transforme en sesquioxyde,  $Pu_2O_3$ . Il possède trois variétés allotropiques ( $\alpha$ ,  $\alpha'$  et  $\beta$ ). La forme  $\alpha$ - $Pu_2O_3$ , dont la stœchiométrie est proche de  $PuO_{1,52}$ , possède une structure cubique centrée dérivant de la structure fluorine avec un paramètre de maille double [29,31]. La maille peut être considérée comme huit mailles fluorine dont un quart des atomes d'oxygène sont vacants, la position des atomes de plutonium variant peu [78]. La forme  $\alpha'$ - $Pu_2O_3$  possède une structure cubique, isomorphe à  $\alpha$ - $Pu_2O_3$  et existe pour un rapport O/Pu compris entre 1,61 et 1,69 [29,31]. La forme  $\beta$ - $Pu_2O_3$  est décrite comme un composé défini dont le rapport O/Pu est égal à 1,5 et est de structure hexagonale [79]. Les atomes de plutonium se situent sur un réseau hexagonal et forment avec huit atomes d'oxygène des entités  $PuO_8$  fortement distordues.

## 4 Le phénomène de dé-densification

### 4.1 Définition

Lors de la préparation d'une céramique, un gonflement de la pastille peut parfois être observé lors de la dernière étape du frittage, en lieu et place de la densification attendue. Ce phénomène, également appelé dé-densification ou solarisation lorsqu'il survient au cours d'un frittage sous atmosphère oxydante de céramiques nucléaires, correspond alors à l'augmentation des dimensions géométriques du compact de poudre(s). Habituellement, la dernière étape du frittage se caractérise par la fermeture de la porosité et son élimination (par migration – coalescence) pour atteindre une densité finale aussi proche que possible de la densité théorique du composé. Lorsque le phénomène de dé-densification se produit, il y a, au contraire, augmentation du volume de la porosité fermée, ce qui conduit à l'augmentation du volume de la pastille. Ce phénomène indésirable a été observé sur du combustible nucléaire par différents auteurs [80–89] ainsi que sur divers matériaux [90–104]. Dans la présente étude, nous l'avons mis en évidence lors du test de stabilité thermique sur du MOX incorporant  $U_3O_8$  ex-oxalique (Introduction, § 2, p. 4).

L'étape de fermeture de la porosité est donc une étape clé dans le processus pouvant conduire aux phénomènes de dé-densification. C'est pourquoi nous allons présenter dans un premier temps les différents paramètres affectant la fermeture de la porosité puis dans un second temps, la liste des facteurs identifiés dans la bibliographie, susceptibles de provoquer ce phénomène de gonflement.

## 4.2 Paramètres affectant la densification et la fermeture de la porosité

### 4.2.1 Caractéristiques des poudres

#### 4.2.1.1 Taille des particules

La taille des particules de la poudre à densifier peut jouer un rôle sur l'empilement granulaire lors de l'étape de mise en forme de l'échantillon (compaction à froid de(s) poudre(s)). Ainsi, pour une population unimodale et une même pression de compaction, des poudres fines, voire submicroniques permettent d'obtenir une densité crue du compact de poudre(s) plus élevée qu'avec des poudres grossières [2]. De ce fait, pour des conditions de frittage identiques, le compact de poudres fines atteindra plus rapidement une densité élevée que le compact de poudres grossières. Le phénomène de dé-densification survient, selon Bernache-Assolant et Bonnet [2], à partir de 92 % de la densité théorique, lorsque la porosité se ferme. Le phénomène de dé-densification pourra donc prendre place plus tôt dans le cas d'une poudre fine. De plus, la cinétique de densification d'une poudre de grande surface spécifique est en général plus élevée que celle d'une poudre plus grossière, ceci favorisant une fermeture précoce de la porosité.

#### 4.2.1.2 Distribution en taille des particules

La distribution en taille des particules affecte également la densification. Idéalement, la distribution en taille doit être étroite afin d'éviter le phénomène de frittage différentiel. En effet, la présence de particules plus grosses entraîne un ralentissement de la cinétique de frittage tandis que la présence de particules fines l'accélère.

Ainsi, dans le cas du MOX, la distribution en taille relativement large engendre un grossissement excessif des plus gros grains qui est bien souvent défavorable à l'obtention d'une microstructure dense et homogène. En contrepartie, l'empilement granulaire du compact de poudre est bien souvent meilleur dans le cas d'une distribution en taille large. D'une manière générale, la densité après frittage dépend de la densité du cru. Plus celle-ci sera élevée, meilleure sera la densification pour un mélange à distribution granulométrique unimodale.

#### 4.2.1.3 Etat d'agglomération

L'état d'agglomération de la poudre est une autre des caractéristiques à prendre en compte. En effet, la présence d'agrégats et/ou d'agglomérats au sein de la poudre peut favoriser la formation de porosité fermée et de fissures au cours du frittage par la densification différentielle intra et inter-agglomérats. Selon Bernache-Assolant et Bonnet [2], il existe trois types d'agglomérats-agrégats :

- Les agglomérats "mous" dont les liaisons entre les particules sont faibles (forces de type Van Der Waals) sont conditionnés par les espèces adsorbées. La formation de ces agglomérats dépend donc de l'atmosphère des traitements thermiques effectués sur la poudre ainsi que de son atmosphère de conditionnement.
- Les agglomérats "durs" dont les liaisons chimiques entre les particules sont fortes (covalentes, ioniques). Ils sont constitués de grains pré-frittés formés au cours des traitements thermiques tel que la calcination. Ils ont donc une cohésion importante de par la présence des joints de grains.
- Les agrégats qui sont formés de grains pré-frittés. Ils sont plus petits et moins poreux que les agglomérats durs. Ceci leur confère une forte cohésion qui les rend néfaste au frittage.

Les agglomérats "mous" sont déformés, voire cassés sous l'effet de la charge lors de la mise en forme par pressage. Inversement, les agglomérats durs et les agrégats entraînent un phénomène de frittage différentiel qui peut conduire à des pores fermés répartis de manière non homogène dans la céramique.

#### 4.2.2 Mise en forme des poudres

Comme cela a déjà été mentionné, les étapes de mise en forme des poudres affectent la densité du compact de poudres. De manière générale, plus la densité du compact de poudres est élevée, plus la densité à un instant  $t$  pendant la densification sera élevée pour des conditions de frittage identiques et de ce fait plus la fermeture de la porosité se produira de manière précoce.

L'augmentation de la pression de compaction, sans surpresser la poudre (ceci pouvant générer des défauts suite à la relaxation des contraintes de pressage), est une première manière d'augmenter la compacité en cru du compact de poudre.

Il est aussi possible de modifier les caractéristiques morphologiques des poudres comme cela est discuté ci-dessus (§ 4.2.1, p. 35) en effectuant une étape de broyage, de tamisage ou de granulation. Ces étapes affectant les caractéristiques de la poudre entraînent une modification de l'empilement granulaire et donc de la densité crue du matériau. De plus, ces étapes peuvent modifier la surface spécifique et donc la réactivité de la poudre qui va influencer les conditions de frittage décrites ci-après.

#### 4.2.3 Conditions de frittage

##### 4.2.3.1 Atmosphère de frittage

Dans le cas des combustibles nucléaires, Berzati [6] a montré lors de son travail de thèse que pour  $UO_{2+x}$  et pour un mélange de 70 %<sub>at</sub>  $UO_{2+x}$  + 30 %<sub>at</sub>  $PuO_2$ , la densification se produit à plus basse température pour les atmosphères les plus oxydantes parmi celles étudiées. Ainsi, en suivant les étapes de frittage décrite par Bernache-Assolant et Bonnet [2], la porosité se fermerait à plus basse température sous atmosphère oxydante pour ces deux mélanges.

Par ailleurs, Harada a étudié l'influence de l'atmosphère de frittage sur la stabilité thermique des pastilles de  $UO_{2+x}$  [80]. Pour ce faire, il a mis en place trois cycles de frittage en une, deux ou trois étapes correspondant respectivement à une atmosphère réductrice ( $H_2$ ) ; à une atmosphère oxydante ( $CO_2$ ) puis réductrice et pour finir à une atmosphère réductrice, oxydante puis réductrice entre  $1200^\circ C$  et  $1750^\circ C$  (Figure 16).

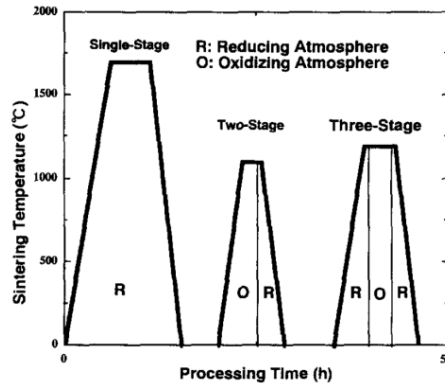


Figure 16. Cycles de frittage en une, deux ou trois étapes sous différentes atmosphères [80]

La stabilité thermique des pastilles issues de chacun de ces cycles de frittage a ensuite été testée lors d'un recuit sous  $H_2$  humidifié à  $1700^\circ C$  pendant 64 heures. La variation de la densité des pastilles frittées est présentée en fonction du cycle de frittage et du temps de recuit sur la Figure 17.

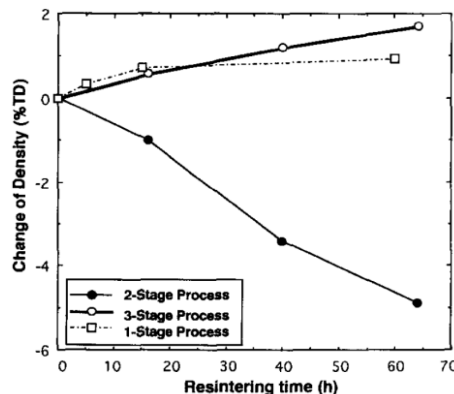


Figure 17. Variation de la densité des pastilles de  $UO_{2+x}$  en fonction du cycle de frittage et du temps de recuit à  $1700^\circ C$  sous  $H_2$  humide [80]

Dans le cas des échantillons frittés avec une seule étape, la densité finale augmente légèrement avec le temps de recuit comme dans le cas du cycle de frittage en trois étapes. En revanche, lors du cycle de frittage en deux étapes, la densité frittée de la pastille diminue avec le temps de recuit atteignant quasiment - 5 % de la densité théorique au bout de 64 heures. Cette diminution de densité, liée à une augmentation du volume de la pastille, est accompagnée d'une augmentation de la porosité ouverte de 0,4 à 1,2 % et de la porosité fermée de 6,0 à 10,0 %. Une augmentation de la taille des pores a également été observée par céramographie.

Ce cycle en deux étapes a la particularité de proposer une montée en température sous atmosphère oxydante. La température de début de frittage est donc abaissée par rapport à un frittage sous  $H_2$  et la fermeture de la porosité se produit ainsi à plus basse température. De plus, l'auteur explique que si la décomposition du lubrifiant (ici du stéarate de zinc) est



retardée sous atmosphère oxydante, cela conduirait à piéger les espèces dégagées (CO, CO<sub>2</sub>) à l'intérieur de la porosité fermée. La dé-densification de l'échantillon serait alors provoquée par la montée en pression des gaz piégés.

Cet exemple montre bien le rôle que l'atmosphère de frittage peut jouer en modifiant les températures caractéristiques de frittage telles que le début de la densification ou de la fermeture de la porosité fermée.

De plus, le débit, ou plus précisément le renouvellement horaire de l'atmosphère de frittage dans le four et la circulation du gaz à proximité de l'échantillon (liée à la géométrie du porte échantillon) sont d'autres facteurs susceptibles d'influencer localement l'atmosphère de frittage. En effet, le fait de favoriser l'évacuation ou la stagnation des gaz dégagés entraîne une modification locale de l'atmosphère. Cette variation de pression partielle d'oxygène locale peut affecter les mécanismes de frittage, comme démontré dans les travaux de Berzati [6].

#### 4.2.3.2 Cycle de frittage

De la même manière que l'atmosphère de frittage, le cycle de frittage, c'est-à-dire la vitesse de montée et de descente en température, la température de palier et la durée du palier sont autant de facteurs qui affectent la densification et donc la fermeture de la porosité.

Vaudez et Marc [105] ont mis en évidence l'impact de la rampe de montée en température sur la densité finale. Le frittage du combustible MOX à 11 %<sub>at</sub> de PuO<sub>2</sub> avec ajout de lubrifiant sous Ar + 500 vpm de O<sub>2</sub> à 1600°C pendant 4 heures conduit à une densité frittée de 90,1 %<sub>d<sub>th</sub></sub> pour une rampe de 150°C/h. Lorsque la vitesse de montée en température est augmentée à 900°C/h, la densité frittée passe à 95,1 %<sub>d<sub>th</sub></sub>.

Ils ont également étudié l'effet de la température du palier sur le même mélange avec un autre lubrifiant pour une rampe de montée en température égale à 150°C/h et un palier de 4 heures. Lorsque le palier est effectué à 1300°C, la densité finale de la pastille est égale à 95,4 %<sub>d<sub>th</sub></sub> alors qu'elle est abaissée à 89,0 %<sub>d<sub>th</sub></sub> lors d'un palier à 1600°C (Tableau 5).

Tableau 5. Variation de la densité frittée en fonction des conditions de frittage ; extraction de [105]

Référence	B	C	E	G
Lubrifiant	1	1	2	2
Température de frittage (°C)	1300	1600	1600	1600
Montée en Température (°C/h)	150	150	150	900
Densité relative frittée (% <sub>d<sub>th</sub></sub> )	95,4	89,0	90,1	95,1

### 4.3 Origines possibles identifiées

D'après la littérature, différents mécanismes peuvent être associés au phénomène de dé-densification. Ils ont été regroupés ici en deux types distincts : ceux liés à une modification de microstructure durant le cycle de frittage et ceux engendrant l'augmentation de pression au sein de la porosité fermée.

### 4.3.1 Modification de la microstructure

#### 4.3.1.1 Création d'une phase de plus grand volume spécifique

La formation d'une solution solide dont le volume molaire spécifique est plus grand que celui des matériaux de départ peut entraîner un phénomène de dé-densification. Cela a été observé lors du frittage de Fe + 29 %<sub>at</sub> Al pour former Fe<sub>3</sub>Al par Kang *et al.* [95]. L'analyse dilatométrique lors du frittage a permis de mettre en évidence une dilatation rapide se produisant à 630°C associée à une réaction exothermique. La formation de la phase intermédiaire Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> à 550°C et sa disparition à 850°C seraient à l'origine de la structure poreuse de Fe + 29 %<sub>at</sub> Al après frittage.

C'est également le cas lors de la formation du grenat d'yttrium-aluminium Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>. Sa formation à partir des oxydes d'yttrium et d'aluminium peut être décrite en trois étapes (équations (14), (15) et (16)).



Chacune de ces étapes, (14), (15) et (16) correspond, respectivement à une augmentation de volume de 6,65 %, une réduction de volume de 17,49 % et à une augmentation de volume de 11,02 % [106]. Ces étapes se produisant à différentes températures, certains auteurs ont pu observer un phénomène de gonflement lors du frittage réactif [91,107,108].

De façon analogue, la réduction de PuO<sub>2</sub> en Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se traduit par une augmentation du volume cristallin de l'ordre de 7 % [78], provoquant ainsi un gonflement du matériau. De manière plus générale, la réduction de l'oxyde mixte UPuO<sub>2-x</sub> dans le domaine sous-stœchiométrique entraîne une augmentation du paramètre de maille provoquant le gonflement du matériau. Cette amplitude est toutefois moins importante que celle du passage de PuO<sub>2</sub> en Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### 4.3.1.2 Croissance granulaire exagérée

La croissance exagérée des grains, aussi nommée cristallisation secondaire, entraîne la formation rapide de gros grains au détriment des grains voisins. Cette croissance isotrope et anormale des grains par mûrissement d'Ostwald se produit généralement en présence d'une phase liquide. Celle-ci peut induire des contraintes dans le réseau composé de grains fins et ainsi former des microfissures voire des porosités.

Ce phénomène peut être dû à la présence d'une autre espèce conduisant à la formation d'un liquide eutectique aux joints de grains qui favorise la diffusion. Ceci a été mis en évidence sur LaFeO<sub>3</sub> par plusieurs auteurs [100,102,109]. La présence d'une phase liquide aux joints de grains provoque une croissance exagérée des grains simultanément à un rejet d'oxygène dû à la réduction du fer. La présence de la phase liquide contribue à accroître le phénomène de dé-densification sans pour autant en être à l'origine. En effet, le phénomène de gonflement est attribué ici à une augmentation de la pression au sein de la porosité [102], phénomène discuté ci-après (§ 4.3.2.3, p. 42).

La croissance anormale des grains a également été identifiée sur  $\text{BaTiO}_3$  par différents auteurs [97,103,110]. Lorsque la température de frittage dépasse  $1320^\circ\text{C}$ , un phénomène de dé-densification pouvant atteindre 10 %  $d_{\text{th}}$  se produit [110]. Cependant, dans ce cas, le phénomène de dé-densification n'est pas provoqué par la présence d'une phase liquide comme l'ont démontré Yoon *et al.* [111]. Leur protocole expérimental a permis d'observer de la dé-densification en absence de phase liquide et de croissance granulaire exagérée ; c'est ainsi qu'ils suggèrent la création d'espèces gazeuses (voir § 4.3.2.3.2, p 43).

Huet [15] a observé une microstructure particulière systématiquement associée aux échantillons de MOX présentant un phénomène de dé-densification lors du frittage sous  $\text{CO}_2 + 3 \text{ vpm de O}_2$  à  $1600^\circ\text{C}$ . Cette microstructure est composée de gros grains, de l'ordre de  $40 \mu\text{m}$  au centre de la pastille et d'une porosité exagérée. Au bord de la pastille, les grains sont de taille moyenne, inférieure ou égale à  $5 \mu\text{m}$  avec des pores de taille beaucoup plus faibles. Cette microstructure n'a pas été mise en relation avec la présence éventuelle d'une phase liquide.

#### 4.3.1.3 Croissance de grains à facettes dans des directions aléatoires

Selon Kim et Kang [112], le phénomène de dé-densification observé lors du frittage de céramiques supraconductrices Bi-Sr-Ca-Cu-O dopé au plomb serait lié à la croissance de grains à facettes dans des directions aléatoires. Ce phénomène semblerait accroître la porosité ouverte et provoquer un phénomène de gonflement. Les pores formés étant entourés par les plans a-b de la phase  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-\delta}$  (2223), de faible énergie interfaciale, leur élimination pendant le frittage serait rendue difficile. En revanche, ce phénomène de gonflement est réduit lorsque la croissance des grains se fait dans une direction préférentielle. En conséquence, lorsque l'échantillon est pressé de manière uniaxiale, la croissance granulaire est privilégiée perpendiculairement à l'axe de pressage et le gonflement est minimisé.

#### 4.3.1.4 Création de porosités

La création de porosités peut être liée à la production d'espèces gazeuses (phénomène discuté au § 4.3.2.3, p. 42), aux différents phénomènes évoqués ci-dessus, ou encore à la coalescence de lacunes. Celles-ci sont généralement créées lors de la réduction d'un oxyde (engendrant des lacunes en oxygène) ou encore par effet Kirkendall. Cet effet a été mis en évidence pour la première fois en 1942 par le chercheur américain du même nom et se produit lors du frittage de deux espèces ayant des coefficients d'autodiffusion différents. Il y a alors création de lacunes dans le réseau cristallin de l'espèce diffusant le plus rapidement. Si ces lacunes sont suffisamment nombreuses, elles peuvent alors coalescer pour former de nouvelles porosités (Figure 18). Dans le cas contraire, elles sont éliminées par les montées de dislocations (voir Annexe 1.3, p. 214).

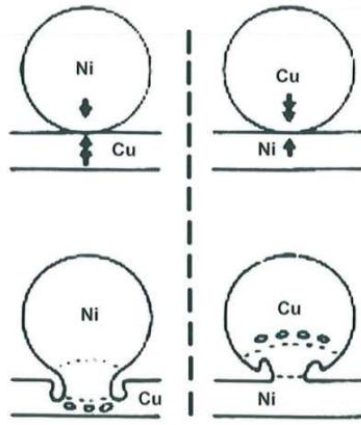


Figure 18. Représentation schématique de l'effet Kirkendall lors du frittage du couple Ni-Cu [113]

Par exemple, lors du frittage d'un mélange de nickel et de cuivre, le coefficient d'autodiffusion du cuivre est très supérieur à celui du nickel. Comme l'illustre la Figure 18, il se forme une importante quantité de lacunes dans les particules de cuivre qui, par coalescence, conduisent à l'apparition de porosités.

Berzati [6] a observé ce phénomène lors du frittage réactif du combustible MOX sous Ar / 5 %H<sub>2</sub>. Dans ces conditions, l'oxyde de plutonium est réduit, entraînant la formation d'ions Pu<sup>3+</sup> [114]. Ces ions migrant plus rapidement que les ions U<sup>4+</sup> [115], une ligne de porosité apparaît dans la zone plutonifère.

La création de pores n'est pas directement liée au phénomène de dé-densification dans le sens où elle n'induit pas forcément un gonflement. En revanche, les pores représentent des sites susceptibles d'être mis sous pression, pouvant provoquer un phénomène de dé-densification. Cet aspect est discuté dans la partie suivante.

#### 4.3.2 Augmentation de la pression au sein de la porosité

##### 4.3.2.1 Migration et coalescence des pores

La migration et la coalescence des pores par mûrissement d'Ostwald ou par des mécanismes de grossissement et de collision peuvent conduire à un phénomène de dé-densification. Selon Bernache-Assolant et Bonnet [2], la coalescence de deux pores de volume  $V_p$  se traduit par la formation d'un pore de volume supérieur à  $2 V_p$ . Cependant, la coalescence des pores n'est pas systématiquement associée à de la dé-densification. En fait, Haussonne *et al.* [116] précisent que la coalescence peut provoquer de la dé-densification dès lors qu'un gaz insoluble dans le matériau est piégé dans les pores. C'est, par exemple, le cas de l'argon dans les oxydes.

Ce phénomène a été mis en évidence lors du frittage de l'oxyde de zinc (ZnO) [99,117]. Lors de leurs travaux, Gupta *et al.* [99] ont observé une diminution de la densité des échantillons par une augmentation du volume poreux accompagnée d'une diminution du nombre de pores. Cette porosité, principalement située aux joints de grains et plus particulièrement aux points triples croît en fonction du temps à la puissance 1/3 entre 1350 et 1400°C. Les auteurs ont démontré que, pour cette gamme de température, le coefficient de diffusion du zinc gazeux est

en accord avec la cinétique de croissance des pores. Ainsi, ils supposent qu'il y aurait diffusion gazeuse le long des joints de grains au cours du grossissement des pores.

Özer *et al.* [104] ont également observé une diminution de la densité frittée lors de l'augmentation de la température de frittage de  $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ . En effet, pour une température de  $1350^\circ\text{C}$ , la densité frittée est de  $97\%d_{\text{th}}$  alors qu'elle est abaissée à  $94\%d_{\text{th}}$  après frittage à  $1400^\circ\text{C}$  (Figure 19).

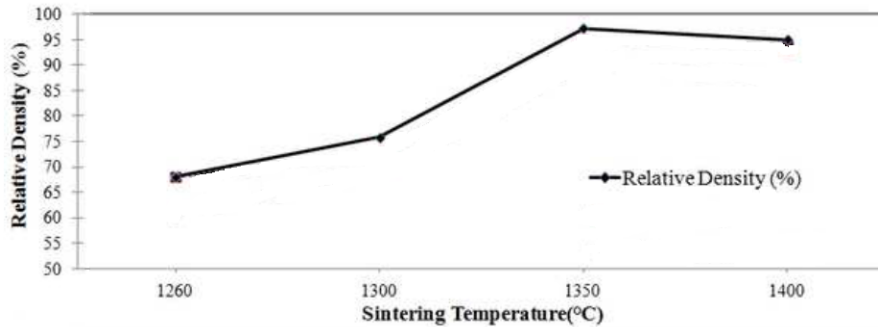


Figure 19. Variation de la densité frittée en fonction de la température de frittage pour  $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$  [104]

Ce phénomène de dé-densification est attribué ici à la présence d'une phase liquide (discuté au § 4.3.1.2, p 39) et à la coalescence des pores.

#### 4.3.2.2 Dilatation du gaz par effet thermique

L'augmentation du nombre de moles des espèces gazeuses au sein de porosités fermées (à travers les différentes réactions présentées ci-dessus) peut donc augmenter la pression au sein de celles-ci. Mais la dilatation des gaz, liée à la température, doit aussi être considérée. En supposant que les gaz piégés soient totalement insolubles dans le matériau et qu'ils suivent la loi de comportement des gaz parfaits (équation (17)), alors la variation de la pression dans la porosité est de la forme suivante (équation (18)).

$$PV = nRT \quad (17)$$

En considérant le volume  $V$  de porosité constant et la quantité  $n$  de gaz constante (gaz insolubles et absence de réactions) dans l'intervalle de température étudié, la variation de la pression  $P_1$  à  $P_2$  entre deux températures, respectivement  $T_1$  et  $T_2$ , devient :

$$P_2 = P_1 \frac{T_2}{T_1} \quad (18)$$

Par exemple, si la porosité se ferme à  $1000^\circ\text{C}$ , une élévation de température de  $700^\circ\text{C}$  contribuerait à une augmentation de la pression de l'ordre de 55 %, uniquement par la dilatation des gaz piégés.

#### 4.3.2.3 Dégagement d'espèces gazeuses

La création d'espèces gazeuses insolubles dans le matériau au sein de la porosité fermée peut, comme cela a déjà été mentionné, provoquer une augmentation de pression aboutissant à une augmentation du volume de porosité fermée et donc à une dé-densification.

Des espèces telles que Ar, N<sub>2</sub>, CO ou encore CO<sub>2</sub> peuvent être responsables de ce phénomène [2,116,118,119]. Ce n'est pas le cas pour H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> qui peuvent diffuser par dissolution dans la structure cristalline de nombreux oxydes [120].

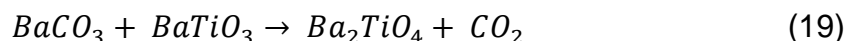
Par ailleurs, lors de son travail de thèse, François [121] a démontré l'inhibition de la densification du dioxyde d'uranium par le développement d'une pression gazeuse à l'intérieur de la porosité. L'analyse des gaz occlus a révélé la présence de monoxyde de carbone. Ce gaz pourrait alors générer à lui seul une pression de l'ordre de 12 atmosphères au cours du frittage à 1600°C pour une pression totale de 15 atmosphères au sein de la porosité. L'auteur précise que cette valeur est un ordre de grandeur de la pression à l'intérieur de la porosité car les faibles quantités de gaz mises en jeu rendent l'analyse délicate. Par conséquent, le piégeage d'une quantité de gaz plus importante pourrait conduire à un phénomène de gonflement.

#### 4.3.2.3.1 Désorption

Des espèces, telles que CO, CO<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>O, sont très souvent adsorbées en surface des poudres. Une fois désorbées, ces espèces peuvent se retrouver piégées dans la porosité et ainsi contribuer à l'augmentation de la pression. Cependant, ces espèces étant, en général, éliminées avant le début de densification, il est peu probable qu'elles restent piégées dans la porosité pour contribuer à la dé-densification.

#### 4.3.2.3.2 Décomposition

Les espèces gazeuses peuvent provenir de la décomposition d'espèces organiques telles que des carbonates résiduels dans les poudres [122]. Yoon *et al.* [111] l'ont mis en évidence avec la décomposition de BaCO<sub>3</sub> générant du CO<sub>2</sub> à environ 1300°C selon la réaction (19) :



Ainsi, cette réaction serait à l'origine de la dé-densification observée sur BaTiO<sub>3</sub>. Shlyathin *et al.* [123] ont également mis en évidence la décomposition de carbonates présents dans la poudre de départ provoquant ce phénomène lors du frittage de La<sub>0,7</sub>Ca<sub>0,3</sub>MnO<sub>3</sub>.

La décomposition de liants organiques ajoutés à la poudre de départ peut également provoquer de la dé-densification lors du frittage et lors du recuit de la pastille frittée. Amato *et al.* [81,85,124] l'ont démontré lors de leurs études sur UO<sub>2</sub>.

De plus la décomposition et la volatilisation d'autres impuretés peut aboutir à de la dé-densification. C'est ainsi que Kim *et al.* [88] ont étudié la variation de densité d'une pastille de UO<sub>2</sub> + 5 %<sub>mas</sub> CeO<sub>2</sub> brute, avec ajout de stéarate de zinc (StZn ; Zn(C<sub>18</sub>H<sub>35</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), d'oxyde de zinc ou de zinc. Les pastilles sont frittées sous CO<sub>2</sub> à 1450°C pendant 4 heures, avant d'être refroidies puis réduites sous H<sub>2</sub> pendant 2 heures à 1450°C. Les céramographies obtenues sont présentées dans la Figure 20.

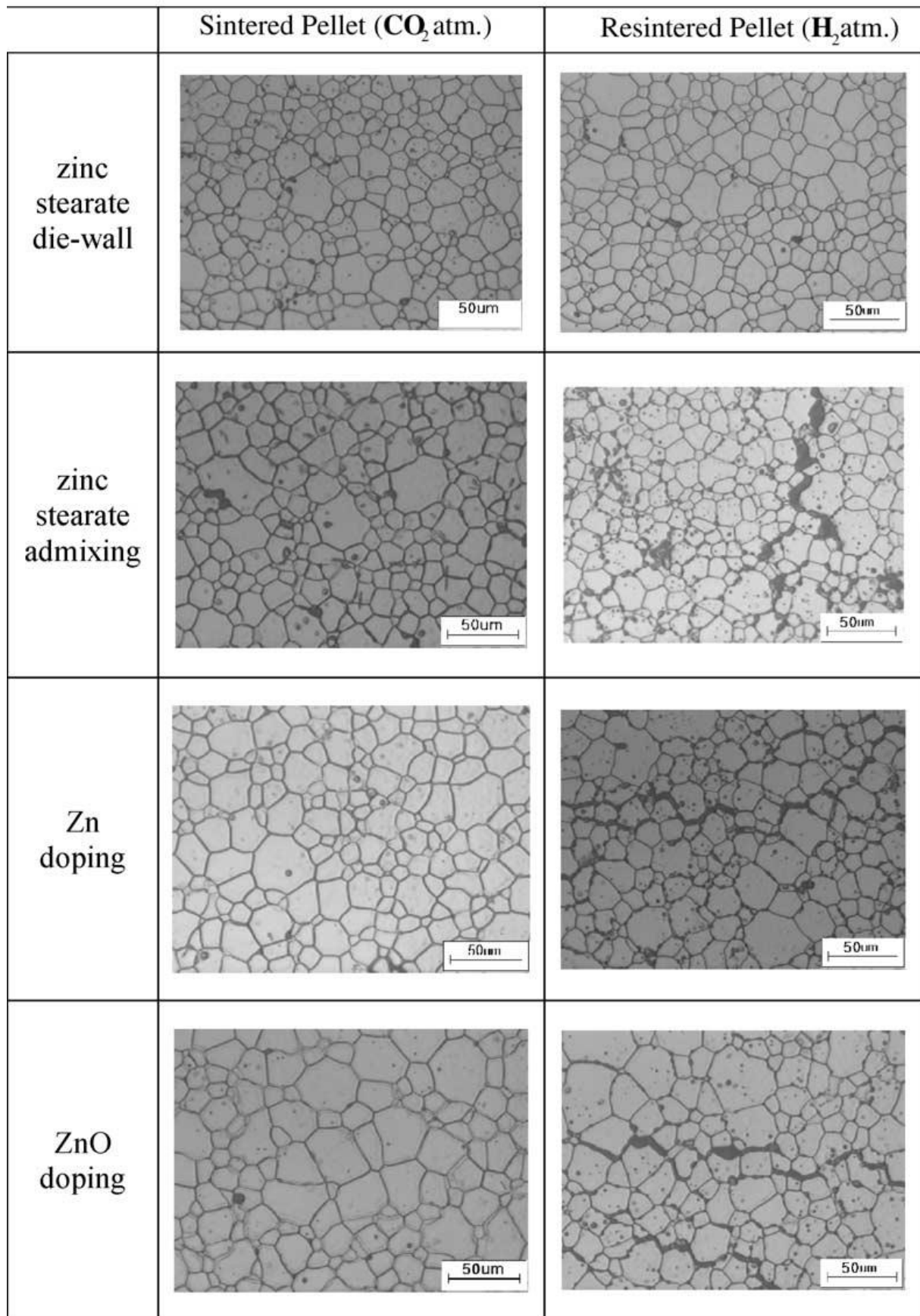


Figure 20. Céramographies d'échantillons de  $\text{UO}_2 + 5\%_{\text{mas}} \text{CeO}_2$ , contenant différents additifs à base de zinc et frittés sous  $\text{CO}_2$  [88]

Pour les échantillons contenant du StZn, du Zn ou du ZnO, les micrographies optiques montrent des lignes de porosités aux joints de grains après recuit qui n'étaient pas présentes après l'étape de frittage. Cette dé-densification ne se produisant pas pour un échantillon brut (uniquement lubrifié lors de l'étape de pressage avec du StZn, comme tous les échantillons), Kim *et al.* en ont déduit que ce phénomène est lié au zinc. En effet, le métal peut être oxydé, sous forme de ZnO lors du frittage sous  $\text{CO}_2$  et rester piégé dans le matériau. Ce n'est pas le cas lors du recuit sous 7 % $\text{H}_2$  où l'oxyde de zinc est réduit en zinc. Celui-ci est ensuite vaporisé à partir de 600°C jusqu'à 1200°C (Figure 21), augmentant ainsi la pression dans la porosité fermée et créant ces chapelets de porosité (Figure 20).

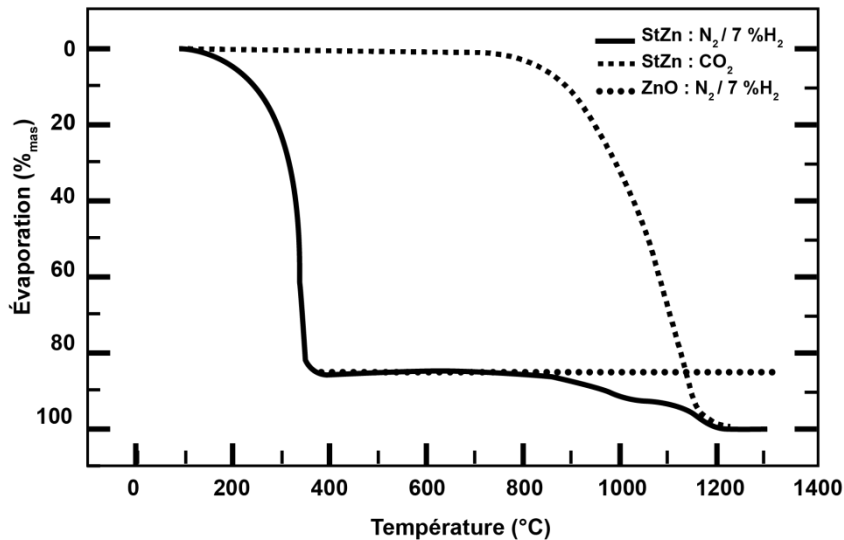


Figure 21. Courbes de vaporisation du stéarate de zinc (StZn) et de l'oxyde de zinc (ZnO) [125]

De plus, l'amplitude de dé-densification étant similaire entre l'échantillon contenant du StZn, du Zn et du ZnO, ils concluent que la décomposition des espèces carbonées du stéarate de zinc n'influence pas ou très peu la dé-densification lors du recuit sous atmosphère hydrogénée.

#### 4.3.2.3.3 Réactions d'oxydo-réduction

Des impuretés présentes dans la poudre à l'état solide peuvent également être oxydées ou réduites par l'atmosphère de frittage et former des espèces gazeuses. Ainsi, à titre d'exemple, le carbone peut être oxydé pour former  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$ , de même que le soufre peut conduire à la formation de  $\text{SO}_2$  [93]. De l'oxyde de zinc peut être réduit en zinc avant d'être vaporisé dans la porosité [88] ou encore le changement de valence d'un cation peut libérer de l'oxygène pouvant se retrouver emprisonné dans la porosité [100,102,109,126]. L'oxygène peut également réagir avec de l'hydrogène pour former de la vapeur d'eau [94].

De plus, l'oxydation d'impuretés peut également se produire par réaction solide-solide avec le matériau. En effet, dans le cas du carbone, celui-ci devient plus réducteur que l'hydrogène à partir de 711°C. Au-delà de cette température, la forme la plus stable est le monoxyde de carbone, gaz qui est insoluble dans le matériau [15].



Vaudez *et al.* [86] ont étudié l'effet de l'ajout de 6000 ppm de carbone graphite lors du frittage du combustible MOX à 28 %<sub>at</sub> de Pu. Le frittage est réalisé sous Ar/4 %H<sub>2</sub> + 1200 vpm de H<sub>2</sub>O à 1600°C pendant 4 heures. Cet ajout provoque un retard à la densification qui débute à 1100°C contre 800°C lorsqu'il n'y a pas de carbone (Figure 22). Durant les 4 heures de plateau à cette température, un phénomène de gonflement se produit simultanément avec un rejet important de monoxyde de carbone. La pastille présentant le phénomène de dé-densification possède effectivement une densité plus faible que celle sans carbone.

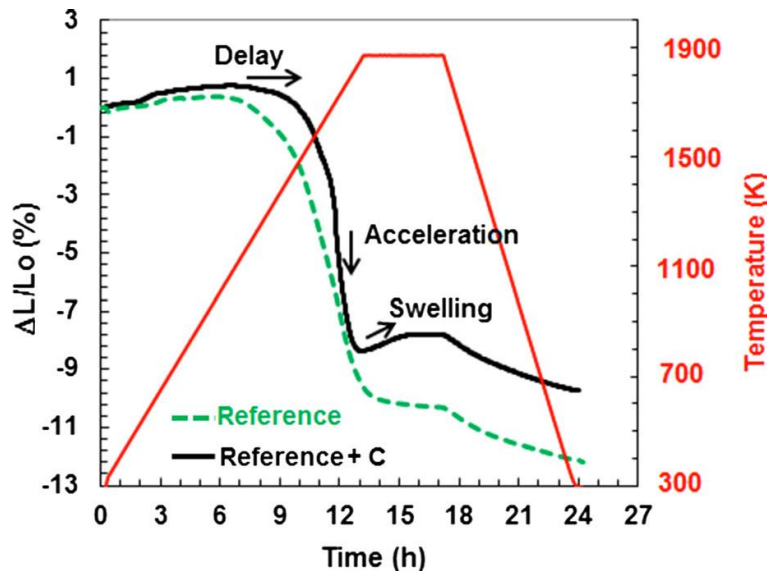


Figure 22. Variation du retrait de pastilles de  $(U,Pu)O_2$  (référence) et de  $(U,Pu)O_2 + 6000$  ppm de carbone graphite (référence + C) lors du frittage sous Ar / 4 %H<sub>2</sub> + 1200 vpm de H<sub>2</sub>O [86]

## 5 Bilan

Cette première partie a permis de présenter les deux procédés de fabrication classiques utilisés afin d'élaborer du combustible de type oxydes mixtes (MOX). L'étape de frittage étant clé dans le processus de fabrication, la théorie et les mécanismes associés ont été présentés. L'importance de la pression partielle d'oxygène régnant lors du frittage a été explicitée et les moyens habituellement utilisés pour la mesurer et la contrôler ont été abordés. Les différents équilibres de phases entre les espèces présentes : uranium, plutonium et oxygène ont également été décrits de même que les principales structures cristallographiques rencontrées lors de la fabrication du combustible nucléaire.

La matière première nouvellement mise en œuvre dans le cadre de ces travaux, l'octaoxyde de triuranium ( $U_3O_8$ ) a été présentée. Cet oxyde existe sous trois structures cristallographiques différentes à température ambiante bien que la plus commune soit  $\alpha$ - $U_3O_8$ , de structure orthorhombique. Dans les conditions de frittage habituellement utilisées pour du combustible MOX, c'est-à-dire sous atmosphère réductrice constituée d'un mélange de gaz neutre avec de l'hydrogène, cet oxyde est réduit entre 400 et 600°C en dioxyde d'uranium ( $UO_2$ ), de structure cubique à faces centrées. Ce changement de phase induit une réduction du volume cristallographique de l'ordre de 23,6 %. Les pastilles frittées incorporant  $U_3O_8$  présentent, de

manière générale, une densité plus faible liée à une augmentation de la porosité fermée. C'est pourquoi cet oxyde est notamment utilisé en tant qu'agent porogène.

De nombreux auteurs ont étudié le phénomène de dé-densification et celui-ci apparaît comme étant complexe et résultant de la corrélation de différents effets. Ce phénomène se produit lors du troisième stade de frittage, lorsque la porosité est fermée, c'est-à-dire lorsque la densité du matériau atteint environ 92 % de la densité théorique. Par conséquent, tous les phénomènes entraînant une augmentation de la cinétique de densification et une diminution des températures caractéristiques de frittage sont susceptibles de favoriser l'observation du phénomène de gonflement à plus basse température dans la mesure où celui-ci se produit. Ces phénomènes ont ici été regroupés en trois catégories : les caractéristiques des poudres, leur mise en forme ainsi que les conditions de frittage. Différentes origines sont proposées afin d'explicitier la dé-densification :

La création d'une phase de plus grand volume spécifique semble probable lors du frittage du MOX ; en effet, la réduction de l'oxyde de plutonium en  $\text{PuO}_{2-x}$  entraîne une augmentation du paramètre de maille et donc du volume cristallin.

La croissance granulaire exagérée peut également être une piste pour expliciter ce phénomène, celle-ci ayant déjà été observée lors du frittage du MOX, mais dans le cas d'une atmosphère oxydante.

La croissance de grains à facettes dans des directions aléatoires ne semble pas en adéquation avec le phénomène de dé-densification observé sur du MOX. En effet, ce phénomène génère une porosité ouverte importante ; or la quantité de cette porosité demeure faible sur le combustible nucléaire étudié ici (voir Introduction, § 2, p. 4) malgré un phénomène de dé-densification.

L'augmentation de la pression au sein de la porosité fermée par des dégagements d'espèces gazeuses est la piste privilégiée afin d'étudier ce phénomène (bien que les autres mécanismes seront également étudiés par la suite). En effet, ce phénomène a été identifié comme inhibant la densification du MOX lors du frittage ; il semblerait donc probable que ce phénomène aboutisse à de la dé-densification dans le cas de dégagements gazeux plus importants. De plus, il a été démontré que l'ajout de carbone graphite engendre un phénomène de gonflement lors du frittage du MOX. La caractérisation et l'effet du carbone, impureté dont le taux est relativement élevé pour les oxydes synthétisés par la voie oxalique, sur le frittage seront donc la base de cette étude, la démarche adoptée est présentée dans la partie suivante.



# CHAPITRE II : Phénomène de dé-densification sur simulant : $CeYO_{2-x}$

*Ce chapitre a pour but d'appréhender le phénomène de dé-densification observé sur un matériau simulant le combustible nucléaire. Le travail sur simulant permet de s'affranchir de toutes les contraintes associées au travail en boîte-à-gants et permet également d'ouvrir l'accès à des équipements jusque-là non nucléarisés (non implémentés en boîte-à-gants). Le but de cette étude en amont est d'identifier les facteurs influençant la dé-densification afin d'orienter les travaux à réaliser sur du combustible nucléaire. Ainsi, cette première approche permettra de concevoir une grille expérimentale afin de répondre à notre problématique tout en optimisant la consommation de matière nucléaire.*

1	Choix de l'oxyde de cérium yttré.....	51
1.1	Simulant de $PuO_2$ .....	51
1.2	Équilibres thermodynamiques .....	51
2	Matières et méthodes.....	52
2.1	Matières premières .....	52
2.2	Mise en forme .....	56
2.3	Frittage du compact de poudres .....	57
2.4	Caractérisation des échantillons .....	59
3	Effet de l'ajout de carbone graphite sur la dé-densification.....	64
4	Effet des phénomènes d'oxydo-réduction sur la dé-densification .....	69
4.1	Réduction de l'oxyde.....	69
4.2	Modification de la pression partielle d'oxygène .....	72
5	Interactions entre le carbone et la matrice $CeYO_{2-x}$ .....	74
5.1	Spectroscopie Auger.....	74
5.2	Spectroscopie photoélectronique X.....	75
6	Effet de la densité crue du matériau sur la dé-densification .....	79
6.1	Modification de la pression de compaction .....	79
6.2	Broyage de la poudre .....	81
7	Bilan .....	83
8	Orientation des travaux sur matériaux plutonifères .....	83



## 1 Choix de l'oxyde de cérium yttrié

### 1.1 Simulant de PuO<sub>2</sub>

L'oxyde de cérium est régulièrement utilisé comme simulant de l'oxyde de plutonium lors du frittage sous atmosphère oxydante [127,128] ainsi que sous atmosphère réductrice [128]. En effet, les points communs existant entre ces deux oxydes permettent d'envisager des similitudes de comportement lors de l'étape de frittage :

- Des degrés d'oxydation identiques de +III et +IV,
- Une même structure cristalline à la stœchiométrie (O/M = 2,00) correspondant à une phase cubique à phases centrées et une structure hexagonale lorsque l'oxyde est réduit à la valence +III,
- Une même synthèse est possible pour ces deux oxydes : la voie oxalique.

Le but recherché lors de cette étude n'est pas de reproduire aussi fidèlement que possible le comportement du combustible MOX lors du frittage mais d'identifier les principaux paramètres affectant la dé-densification. C'est pourquoi, l'oxyde de cérium a été sélectionné ; le choix s'est porté sur une poudre synthétisée par voie oxalique, synthèse similaire à celle de PuO<sub>2</sub> et de certains U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. En pratique, la poudre utilisée est de l'oxyde de cérium dopé à 15 %<sub>at</sub> d'oxyde d'yttrium synthétisée au CEA et initialement prévue pour réaliser un électrolyte solide. Le choix de cette poudre étant basée sur sa provenance (synthèse oxalique), sa disponibilité immédiate en quantité suffisante et le fait que les premières caractérisations soient effectuées : surface spécifique et observation au microscope électronique à balayage (MEB). Ce dopage en yttrium, non nécessaire en soi pour l'étude de la dé-densification, se révélera utile lors du traitement et de l'interprétation des données obtenues par spectroscopie photoélectronique X (§ 5.2, p. 75).

### 1.2 Équilibres thermodynamiques

La poudre initiale de Ce<sub>0,85</sub>Y<sub>0,15</sub>O<sub>2-x</sub> contient environ 3000 ppm de carbone graphite. Les données thermodynamique concernant l'oxyde de cérium yttrié à 15 %<sub>at</sub> n'étant à notre connaissance pas disponibles dans la bibliographie, un diagramme d'Ellingham a été tracé en considérant les différents états d'oxydation du cérium et du carbone.

- |  |   |
|--|---|
| 1. CeO <sub>2</sub> /Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 2Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + O <sub>2</sub> ⇌ 4CeO <sub>2</sub> | ΔrG°[1] = 4ΔfG°[CeO <sub>2</sub> ] – 2ΔfG°[Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ] |
| 2. Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ce: 4/3Ce + O <sub>2</sub> ⇌ 2/3Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                          | ΔrG°[2] = 2/3ΔfG°[Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]                          |
| 3. CO/C: 2C + O <sub>2</sub> ⇌ 2CO   | ΔrG°[3] = 2ΔfG°[CO]   |
| 4. CO <sub>2</sub> /CO: 2CO + O <sub>2</sub> ⇌ 2CO <sub>2</sub>  | ΔrG°[4] = 2ΔfG°[CO <sub>2</sub> ] – 2ΔfG°[CO]                               |

Les couples oxydo-réducteurs alors considérés sont : CeO<sub>2</sub>/Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ce, CO/C et CO<sub>2</sub>/CO. Les enthalpies libres standard de formation des oxydes ont été calculées en fonction de la température à partir des données fournies dans [129]. Le diagramme d'Ellingham ainsi obtenu est présenté en Figure 23.

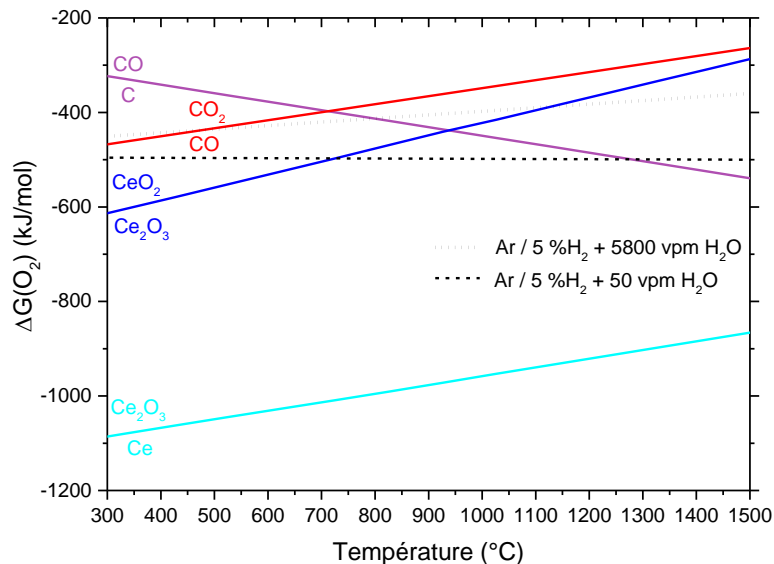


Figure 23. Diagramme d'Ellingham pour les oxydes de cérium et de carbone ainsi que les atmosphères de frittage utilisées

D'après le diagramme d'Ellingham (Figure 23), l'oxyde de cérium stœchiométrique ( $\text{CeO}_2$ ) est réduit à partir de  $700^\circ\text{C}$  sous  $\text{Ar} / 5\% \text{H}_2 + 50 \text{ vpm de H}_2\text{O}$  alors qu'il n'est réduit qu'à partir de  $1100^\circ\text{C}$  sous la même atmosphère humidifiée à  $5800 \text{ vpm de H}_2\text{O}$ . L'oxyde de cérium n'est pas réduit en cérium métal dans ces conditions expérimentales. De plus, le carbone peut directement réduire l'oxyde de cérium à partir d'environ  $950^\circ\text{C}$  pour former du monoxyde de carbone (CO).

Sous atmosphère humide ( $\text{Ar} / 5\% \text{H}_2 + 5800 \text{ vpm de H}_2\text{O}$ ), le dioxyde de carbone est l'espèce la plus stable jusqu'à  $450^\circ\text{C}$  et le carbone est oxydé par l'atmosphère de frittage afin de former CO à partir de  $800^\circ\text{C}$ .

Sous atmosphère sèche ( $\text{Ar} / 5\% \text{H}_2 + 50 \text{ vpm de H}_2\text{O}$ ), ce n'est qu'à partir de  $1250^\circ\text{C}$  que le carbone est oxydé par l'atmosphère de frittage.

Ces observations donnent une première approximation des températures auxquelles les phénomènes d'oxydo-réduction peuvent se produire lors du frittage. Il faut toutefois considérer que l'oxyde d'yttrium n'est ici pas pris en compte et qu'il peut affecter le comportement de l'oxyde de cérium en modifiant notamment sa température de réduction pour les atmosphères considérées. De plus, l'approximation d'Ellingham permet de prévoir les températures d'équilibre des oxydes, mais ne donne aucune indication quant à la cinétique des réactions.

## 2 Matières et méthodes

### 2.1 Matières premières

Trois types de poudres ont été utilisés lors de cette étude : de l'oxyde de cérium yttré à  $15\%_{\text{at}}$ , de l'alumine et du carbone graphite.

L'oxyde de cérium (IV) dopé en yttrium :  $\text{Ce}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{2-x}$ , également noté  $\text{CeYO}_{2-x}$  dans ce document, a été synthétisé par la coprécipitation des nitrates de cérium et d'yttrium (Aldrich

13773-79-8, 99,99%) dans une solution d'acide oxalique. Le précipité ainsi obtenu est séparé par ultracentrifugation, lavé à l'eau, rincé à l'éthanol et séché à 100°C pendant au moins 4 heures. L'oxalate est ensuite broyé au mortier et calciné sous air à 500°C pendant 4 heures. Deux lots ont ainsi été synthétisés. Le premier lot (lot 1) a été conçu avec une solution de nitrate de cérium IV (Alfa Aesar 13093-17-9, 99,99%) comme précurseur. Le second lot (lot 2) quant à lui a été synthétisé à partir de nitrate de cérium III (Alfa Aesar 11329, 99,5%) [130].

La poudre issue de la première synthèse (lot 1) a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB). Elle se compose de grains se présentant sous forme de plaquettes dont le plus grand côté est inférieur à 5 µm et de plaquettes allongées, assimilables à des bâtonnets dont la longueur peut atteindre 10 µm (Figure 24). La surface spécifique de cette poudre, mesurée par la méthode Brunauer, Emmett et Teller (BET) avoisine 63 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. La microscopie électronique en transmission (MET) révèle une taille de cristallites de l'ordre de la dizaine de nm pour cette poudre (Figure 25). La teneur en carbone est égale à 3000 ppm. Cette valeur comprend les espèces carbonées adsorbées ainsi que des résidus provenant de la synthèse oxalique. En effet, la calcination à 500°C n'élimine qu'une partie du carbone résiduel [131–133], celui-ci pouvant être sous diverses formes : carbone graphite, gaz carbonés piégés dans la mésoporosité, carbonates résiduels, oxycarbures...

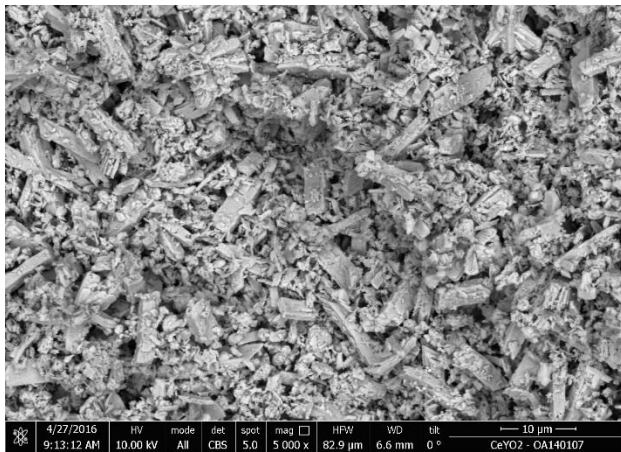


Figure 24. Cliché MEB de CeYO<sub>2-x</sub> lot 1

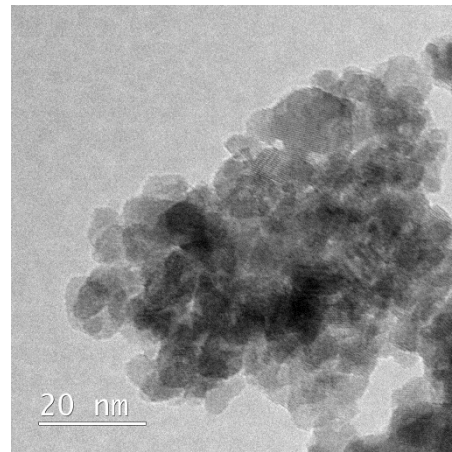


Figure 25. Cliché MET de CeYO<sub>2-x</sub> lot 1

Cette poudre a été caractérisée par diffraction de rayons X (DRX) à température ambiante, afin d'identifier la présence éventuelle d'impuretés et de calculer sa masse volumique théorique (Figure 26).



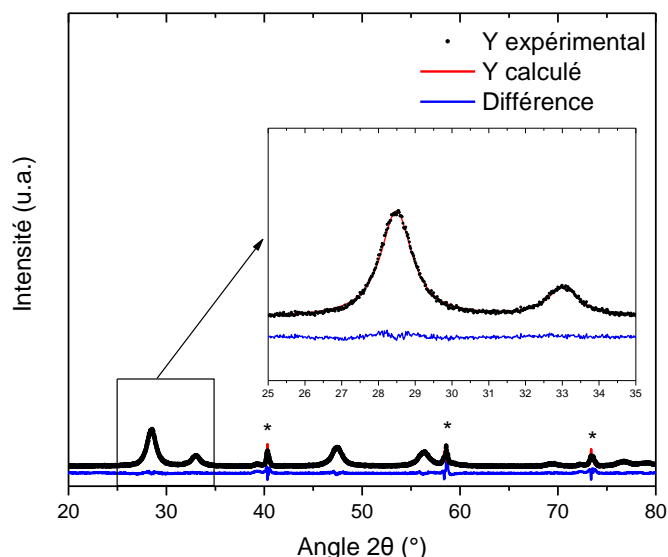


Figure 26. Diffractogramme de  $CeYO_{2-x}$  lot 1 entre 20 et 80° avec un zoom sur la zone comprise entre 25 et 35° ; les astérisques (\*) représentent les réflexions du ruban en Mo

La poudre  $CeYO_{2-x}$  lot 1 est monophasée du point de vue de la DRX. La présence d'autres phases est toutefois possible si celles-ci constituent moins de 2 à 5 %<sub>mas</sub> du mélange (seuil de détection d'une phase). La structure identifiée ici est cubique à faces centrées, de groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  et dont le paramètre de maille est égal à  $5,412 \pm 0,001 \text{ \AA}$ . La masse volumique de cette poudre, calculée à partir de ce résultat est de  $6,84 \text{ g.cm}^{-3}$  (Tableau 6).

La poudre issue du lot 2 se compose principalement de plaquettes dont la plus grande longueur des côtés est comprise entre 3 et 5  $\mu\text{m}$  (Figure 27) et dont la répartition en taille est homogène contrairement au lot 1. La surface spécifique de cette poudre est de  $66 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , ce qui est semblable à la valeur obtenue sur la poudre du lot 1. Il en est de même pour le taux de carbone qui, comme la poudre du lot 1, avoisine 3000 ppm. La masse volumique théorique de cette poudre est supposée égale à celle du lot 1, soit  $6,84 \text{ g.cm}^{-3}$  (Tableau 6).

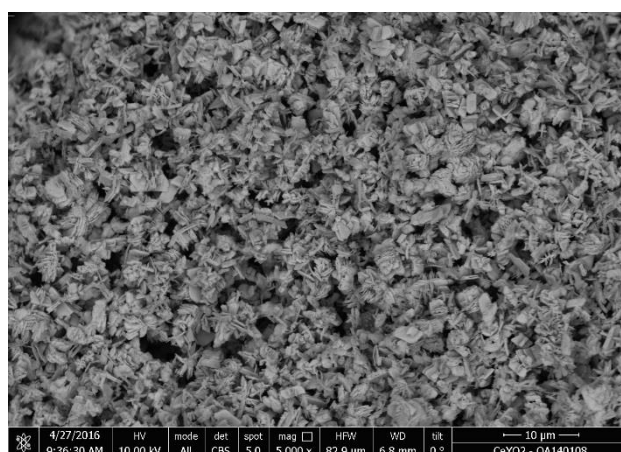


Figure 27. Cliché MEB de  $CeYO_{2-x}$  lot 2

L'alumine utilisée est une alumine  $\alpha$  (structure hexagonale) atomisée (Baikowski, BWP19115-W). La poudre se présente sous la forme de sphérules dont le diamètre n'excède pas 200  $\mu\text{m}$  (Figure 28 A). La surface spécifique de cette poudre est égale à  $17,5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , ce

qui correspond à une taille de cristallites élémentaires inférieure à 100 nm (approximation sphérique).

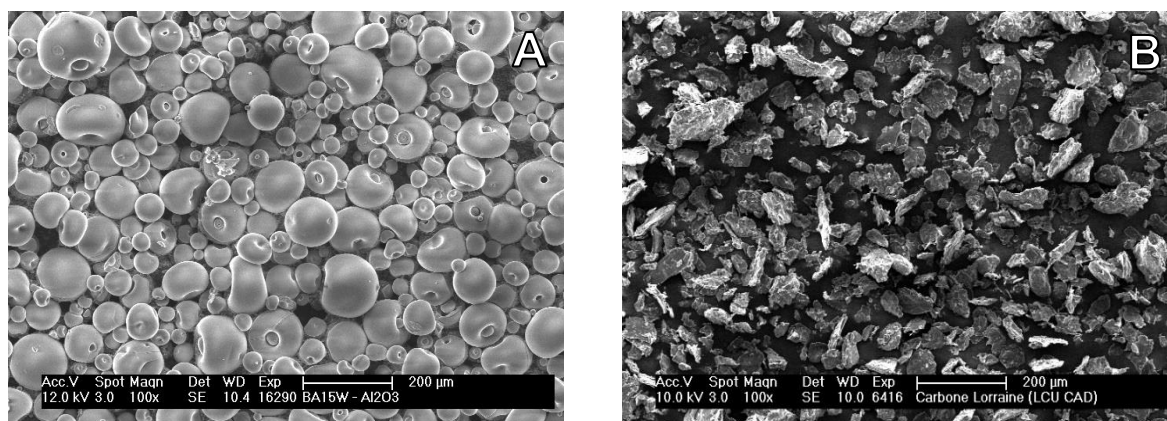


Figure 28. Clichés MEB A) de l'alumine et B) du carbone graphite

La poudre de carbone graphite (Carbone Lorraine, 8102-26) est constituée de particules en forme de plaquettes de différentes tailles dont le plus grand côté peut atteindre 200 μm, comme le montre la Figure 28 B.

Les principales caractéristiques des différentes poudres utilisées sont répertoriées dans le Tableau 6.

Tableau 6. Caractéristiques des poudres utilisées

Poudre	Surface spécifique (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Masse volumique tassée (g.cm <sup>-3</sup> )	Masse volumique théorique (g.cm <sup>-3</sup> )	Teneur en carbone (ppm)
CeYO <sub>2-x</sub> lot 1	63 ± 2	0,81	6,84	3000 ± 100
CeYO <sub>2-x</sub> lot 2	66 ± 2	0,72	6,84	3000 ± 100
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,5 ± 0,5	-	3,98	-
C	3,9 ± 0,3	-	2,23	-

Afin d'étudier l'impact du carbone résiduel inhérent à la synthèse des poudres de cériine yttrées, il aurait fallu modifier leurs conditions de synthèse. La diminution de la température maximale de calcination et / ou de la durée du plateau devraient permettre d'augmenter considérablement la teneur en carbone. L'objectif étant ici d'identifier les paramètres influençant la dé-densification et non d'être rigoureusement fidèle au combustible nucléaire, l'impact du carbone a donc été plutôt étudié par l'ajout et le mélange grossier de 5000 ppm de carbone graphite aux poudres de cériine yttrées et d'alumine. La quantité totale de carbone présente dans les poudres, de l'ordre de 8000 ppm, correspond à l'une des teneurs les plus importantes relevées dans les poudres utilisées lors de la fabrication du combustible nucléaire, soit ≈ 10000 ppm [133].

Lorsque l'impact du broyage a été étudié, la poudre a été broyée durant 5 min à 13 Hz dans un vibrobroyeur de paillasse (Retsch, MM200) avec des billes en zircone.

## 2.2 Mise en forme

Les comprimés crus sont mis en forme à l'aide d'une presse hydraulique manuelle (Specac, 0-25 tonnes) et d'une matrice tri-coquilles de 7,3 mm de diamètre (Figure 29). La matrice tri-coquilles a pour but d'éviter le phénomène de rebond lors de l'extraction du comprimé (phénomène lié à la relaxation des contraintes).

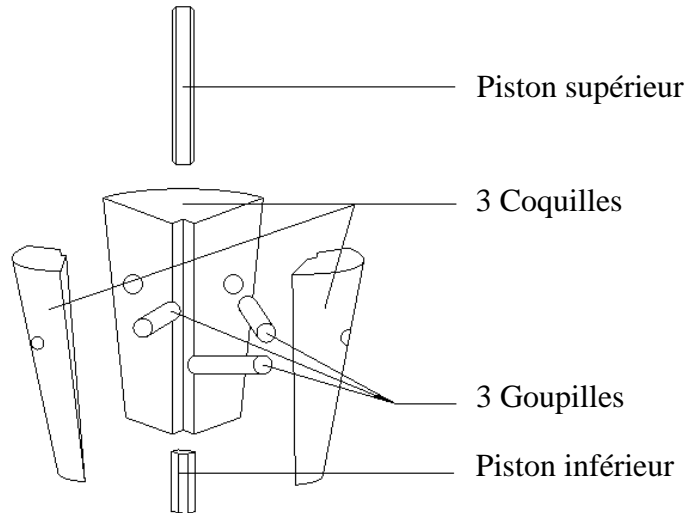


Figure 29. Schéma de la matrice tri-coquilles

Avant chaque pressage, les parois de la matrice et les pistons sont lubrifiés avec du stéarate de zinc afin de réduire les forces de frottement. Les échantillons sont ensuite pressés de manière uniaxiale sous 700 MPa. Cette pression élevée a été sélectionnée afin de tendre vers des densités frittées similaires à celles obtenues sur du MOX. En effet, dans le cas d'un frittage sous atmosphère réductrice. Kim *et al* [128] ont mis en évidence, de plus faibles densités frittées pour une composition  $U_{0,92}Ce_{0,08}O_2$  comparée à  $U_{0,92}Pu_{0,08}O_2$  au cours d'un cycle de frittage sous  $N_2 / 8\%H_2$  pendant 10 heures à  $1600^\circ C$ .

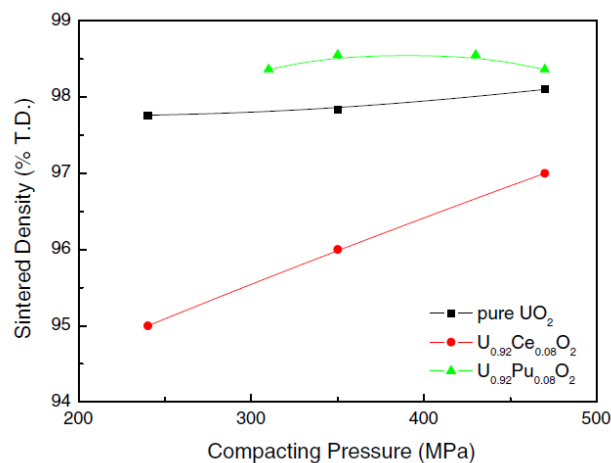


Figure 30. Variation de la densité frittée en fonction de la pression de compaction à froid pour  $UO_2$ ,  $U_{0,92}Ce_{0,08}O_2$  et  $U_{0,92}Pu_{0,08}O_2$  [128]

Comme l'illustre la Figure 30, cette différence de densité frittée diminue avec l'augmentation de la pression de compaction. Ainsi, pour une pression de compaction de 350 MPa, le mélange à base de cérium présente une densité frittée inférieure de 2,5 % $d_{th}$  alors que sous

450 MPa, la diminution de densité n'est plus que de 1,5 % $d_{th}$ . Une pression de compaction élevée, ici 700 MPa, tendrait donc à réduire l'écart de densité entre les oxydes de cérium et de plutonium. Lors de l'étude de l'effet de la pression de compaction (§ 6.1, p. 79), un seul échantillon a été pressé sous 350 MPa. Que l'échantillon soit pressé sous 350 ou 700 MPa, la pression appliquée est maintenue pendant 5 secondes.

## 2.3 Frittage du compact de poudres

### 2.3.1 Dispositif expérimental

Les comprimés sont ensuite frittés sous atmosphère réductrice (Ar / 5 %H<sub>2</sub>) à l'intérieur d'un dilatomètre vertical (Setaram, TMA92-16.18). Le cycle de frittage inclut un prétraitement thermique à 500°C pendant 1 heure, un retour à 25°C pendant 30 minutes et une montée en température jusqu'à 1450°C pendant 1 heure. Les rampes de montée et de descente en température ont été fixées à 300°C.h<sup>-1</sup>.

Un dispositif de contrôle de la pression partielle d'oxygène (P<sub>O<sub>2</sub></sub>) a été installé en entrée du dilatomètre (Setnag, Gen'air) de même qu'un dispositif de mesure de la P<sub>O<sub>2</sub></sub> en sortie du montage (Setnag, Jok'air). Un schéma de ce dispositif est présenté sur la Figure 31. Le débit de gaz a été maîtrisé et enregistré tout au long des expérimentations à l'aide de débitmètres massiques Bronkhorst. Les gaz relâchés ont été analysés à l'aide d'un micro-chromatographe phase gaz (μGC : SRA Instruments, R3000). Afin de protéger tous ces équipements de résidus solides, un filtre Très Haute Efficacité (THE) a été positionné sur la ligne de gaz en sortie du dilatomètre.

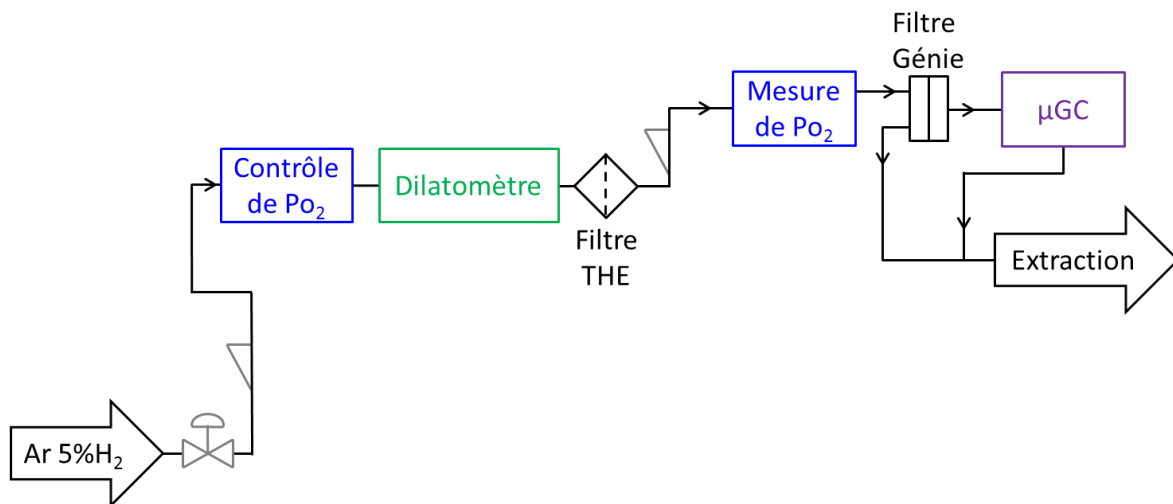


Figure 31. Schéma du dispositif expérimental de frittage

Deux atmosphères de frittage ont été utilisées dans le cadre de cette étude :

- Une atmosphère dite "sèche" dont la pression partielle d'oxygène, mesurée à 650°C, est de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-29}$  atm (noté 5E<sup>-29</sup> atm sur les figures), correspondant à 50 vpm de H<sub>2</sub>O dans un mélange Ar + 5 %H<sub>2</sub>. La quantité d'oxygène étant tributaire de la pureté du gaz de frittage ainsi que de l'étanchéité de l'installation, l'atmosphère est considérée comme étant "sèche" à  $50 \pm 50$  vpm de H<sub>2</sub>O.

- Une atmosphère humide, dont la  $P_{O_2}$  est imposée à  $\approx 7.10^{-25}$  atm (à  $650^\circ\text{C}$ ), ce qui équivaut à 5800 vpm de  $\text{H}_2\text{O}$ .

### 2.3.2 Prétraitement thermique

Afin de stabiliser la pression partielle d'oxygène et d'éliminer un maximum d'impuretés adsorbées avant le cycle de frittage, un prétraitement thermique a été mis en place.

Avant de démarrer un cycle de frittage, le dilatomètre est ouvert sous air afin de mettre en place l'échantillon. Lors de cette étape, des impuretés peuvent être adsorbées à l'intérieur du dilatomètre en plus de celles déjà adsorbées en surface de l'échantillon, qui est stocké sous air. De plus, du stéarate de zinc résiduel de l'étape de pressage est également présent en surface de l'échantillon. Afin de s'affranchir de toutes ces impuretés sans affecter le matériau, un prétraitement thermique a été mis en place. En prenant en compte le diagramme d'Ellingham présenté précédemment (§ 1.2, p. 51) et le fait que le stéarate de zinc (résiduel de l'étape de pressage) se décompose en dessous de  $500^\circ\text{C}$  sous  $\text{N}_2 / 7\% \text{H}_2$  [125], un palier à  $500^\circ\text{C}$  pendant 1 heure a été choisi. Ces conditions doivent permettre d'éliminer toutes les impuretés sans pour autant réduire l'oxyde de cérium ou oxyder le carbone (déjà présent dans la poudre ou ajouté volontairement). Ainsi, ce prétraitement conduit à une pression partielle d'oxygène stable en début de cycle de frittage et qui est en fait très proche de la valeur finale (Figure 32).

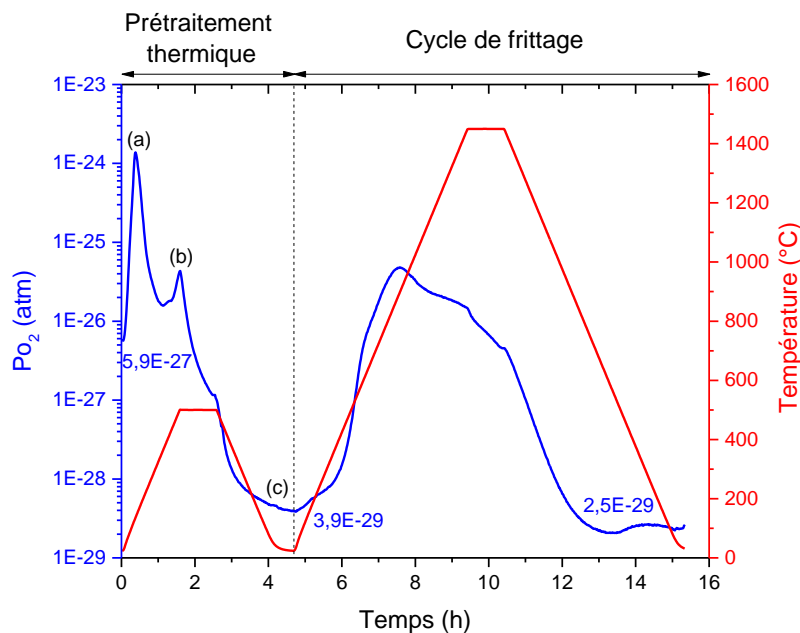


Figure 32. Variations de la pression partielle d'oxygène pendant le cycle de frittage de  $\text{CeYO}_{2-x}$  lot 1 sous  $\text{Ar} / 5\% \text{H}_2 + 50$  vpm de  $\text{H}_2\text{O}$

Pendant le prétraitement thermique, de 0 à 4,5 heures (Figure 32), une première augmentation de  $P_{O_2}$  apparaît à une température d'environ  $150^\circ\text{C}$  (a), ce qui correspond à l'élimination des impuretés adsorbées. Un second pic de  $P_{O_2}$  est visible à  $500^\circ\text{C}$  (b) et peut être attribué à la désorption de l'eau présente dans  $\text{CeO}_2$  [134]. Ensuite, la  $P_{O_2}$  diminue et se stabilise à  $3,9.10^{-29}$  atm (c). Cette valeur est plus proche de la valeur finale ( $2,5.10^{-29}$  atm) que ne l'est la valeur initiale avant prétraitement thermique ( $5,9.10^{-27}$  atm). En conséquence, le calcul du

rapport O/M par intégration de la  $PO_2$  lors du cycle de frittage, sera réalisé après le prétraitement thermique. De cette manière, la prise en compte des variations de  $PO_2$  non liées à la réduction de l'oxyde sera minimisée (§ 2.4.4, p. 62). Les variations de  $PO_2$  pendant le frittage d'un échantillon seront discutées par la suite.

## 2.4 Caractérisation des échantillons

### 2.4.1 Calcul de la quantité de carbone relâché

#### 2.4.1.1 Méthode d'intégration

Au cours d'un cycle de frittage, les gaz carbonés mesurés ( $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ) sont quantifiés par analyse  $\mu GC$ . En utilisant la méthode d'intégration de Simpson avec la quantité de monoxyde de carbone relâché, l'équation (20) est donnée :

$$\int_{t_n}^{t_{n+1}} CO(t) dt = \frac{t_{n+1}-t_n}{6} \left[ CO(t_n) + 4CO\left(\frac{t_n+t_{n+1}}{2}\right) + CO(t_{n+1}) \right] \quad (20)$$

La combinaison de cette équation (20) avec le volume molaire ( $V_m$ ) donné par la loi des gaz parfaits donne une relation (21) entre le nombre de moles de carbone échangées pendant un intervalle de temps  $[t_n ; t_{n+1}]$  et le monoxyde de carbone dégagé à la température de mesure du débit, noté  $Q$  (298 K) :

$$n_C(t) = \frac{Q(t_{n+1}-t_n)}{6V_m} \left[ CO(t_n) + 4CO\left(\frac{t_n+t_{n+1}}{2}\right) + CO(t_{n+1}) \right] \quad (21)$$

En additionnant toutes les moles de carbone échangées pendant un cycle de frittage pour tous les gaz carbonés mesurés ( $CO$ ,  $CO_2$  et  $CH_4$ ), on obtient la quantité totale de carbone ayant réagi en ppm, en utilisant la masse molaire du carbone ainsi que la masse de l'échantillon.

#### 2.4.1.2 Validation de la méthode

Le micro-chromatographe a régulièrement été étalonné selon les préconisations du constructeur. L'exactitude des mesures fournies par un tel appareil n'est plus à prouver. En revanche, il est important de valider la teneur en carbone donnée par l'utilisation de cet appareil dans le dispositif expérimental présenté au § 2.3.1, p. 57. Il s'agit de pouvoir donner une incertitude prenant en compte le système dans son intégralité, y-compris les éventuelles fuites générées par l'assemblage des différents équipements.

Le protocole suivant a été mis en place pour quantifier le taux de carbone oxydé. Un compact de poudre de carbone graphite a subi le même cycle de frittage et les mêmes conditions opératoires que les échantillons étudiés dans la suite de ce travail. La perte de masse de l'échantillon est ensuite comparée à la perte de masse obtenue par l'intégration des espèces carbonées. Le dégagement des espèces carbonées a été étudié sous les deux atmosphères de frittage utilisées lors de cette étude :  $Ar / 5 \% H_2 + 50$  vpm de  $H_2O$  et  $Ar / 5 \% H_2 + 5800$  vpm de  $H_2O$ . Le monoxyde de carbone dégagé ainsi que le débit en sortie du four de chacune de ces expérimentations sont présentés ici.

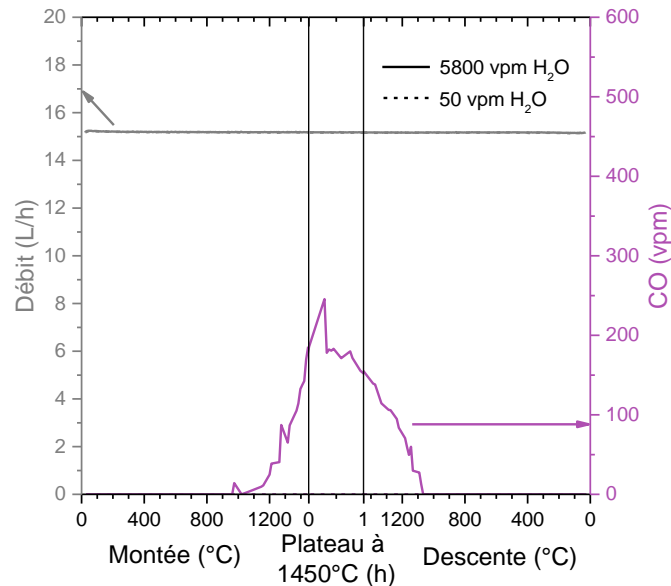


Figure 33. Variations du débit de gaz et du taux de CO dégagé au cours du cycle de frittage pour du carbone graphite sous Ar / 5 %H<sub>2</sub> + 50 vpm de H<sub>2</sub>O et sous Ar / 5 %H<sub>2</sub> + 5800 vpm de H<sub>2</sub>O

La Figure 33 montre que le débit enregistré lors de ces deux expérimentations est sensiblement égal à 15,2 L/h ; il n'y a pas de variation significative lorsque les rejets de monoxyde de carbone se produisent. Ce débit étant constant durant toutes les expérimentations réalisées, il ne sera pas présenté par la suite. Dans le cas d'une atmosphère sèche (contenant 50 vpm de H<sub>2</sub>O), il n'y a pas de dégagements de CO enregistré lors du traitement thermique à 1450°C. Or, d'après la thermodynamique, du CO devrait être produit à partir de 1250°C (§ 1.2, p. 51). Cependant, l'équilibre thermodynamique n'est probablement pas atteint et le seuil de détection de l'analyse micro-chromatographique étant de 10 vpm, la quantité de CO produite est probablement trop faible pour être détectée. Sous atmosphère humide, un rejet important de CO est enregistré au-delà de 900°C ; cette température est supérieure à celle prédite par la thermodynamique (800°C). Ceci peut s'expliquer par le fait que l'expérimentation est hors équilibre thermodynamique, que la thermodynamique ne prend pas en compte les cinétiques de réaction et que le seuil de détection de l'équipement utilisé est de 10 vpm.

Tableau 7. Caractéristiques des échantillons de carbone graphite en fonction de l'atmosphère de frittage

Fraction d'eau présente dans l'atmosphère de frittage (vpm)	Perte de masse de l'échantillon (mg)	Masse intégrée de carbone dégagé (mg)
50	0 ± 1	0
5800	3 ± 1	3

Le Tableau 7 révèle un bon accord entre la perte de masse de l'échantillon, obtenue par une pesée de l'échantillon avant et après le cycle de frittage, et la perte de masse obtenue par l'intégration de la quantité de monoxyde de carbone dégagée. Ainsi, la méthode utilisée afin de quantifier la quantité de carbone oxydé semble juste.

La fidélité de la méthode a été vérifiée avec l'analyse des résultats obtenus sur différents échantillons, étudiés tout au long de ce travail de thèse (Tableau 8).

Tableau 8. Quantités de carbone oxydé entre 500 et 900°C pour des échantillons de  $CeYO_{2-x}$  lot 1 + C frittés sous Ar / 5 %H<sub>2</sub> + 50 vpm de H<sub>2</sub>O et sous Ar / 5 %H<sub>2</sub> + 5800 vpm de H<sub>2</sub>O

Teneur en eau présente dans l'atmosphère de frittage (vpm)	50				5800		
Échantillons	1	2	3	4	1	2	3
Teneur en carbone oxydé entre 500 et 900°C (ppm)	1967	1920	1954	2019	1521	1492	1516

Les valeurs présentées dans le Tableau 8 montrent une faible dispersion pour chacune des deux atmosphères étudiées. Cela est cohérent avec l'homogénéité de la poudre et confirme la répétabilité de la méthodologie expérimentale.

La fidélité (F) est définie par l'écart entre la valeur maximale ( $V_{max}$ ) et la valeur minimale ( $V_{min}$ ), divisé par 2 :

$$F = \pm \frac{V_{max} - V_{min}}{2} \quad (22)$$

Ce calcul donne un écart de  $\pm 49,5$  ppm, soit 2,6 % pour la série de mesures sous atmosphère sèche et un écart de  $\pm 14,5$  ppm, soit 1,0 % pour la série de mesures sous atmosphère humide. Idéalement, afin de déterminer la fidélité, il aurait fallu réaliser une infinité de mesures. Afin de compenser le faible nombre de mesures mis en jeux ici, il est nécessaire de maximiser la valeur obtenue.

L'incertitude retenue pour ce type de mesure est donc de  $\pm 100$  ppm jusqu'à 2000 ppm de carbone oxydé. Au-delà de cette valeur, l'incertitude retenue est égale à 5,0 % de la valeur mesurée. Dans ce document, les valeurs de quantité de carbone oxydé seront arrondies à la centaine de ppm.

#### 2.4.2 Calcul du rapport O/M initial

La poudre utilisée comprend 85 %<sub>at</sub> de CeO<sub>2</sub> et 15 %<sub>at</sub> de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; le rapport O/M théorique initial est égal à :

$$\frac{O}{M_i} = \%_{CeO_2} \left( \frac{n_O}{n_{Ce}} \right)_{CeO_2} + \%_{Y_2O_3} \left( \frac{n_O}{n_Y} \right)_{Y_2O_3} \quad (23)$$

La valeur du rapport O/M initial, prise en tant que référence pour les calculs suivants, est donc égale à : 1,925.

#### 2.4.3 Calcul du rapport O/M final par perte de masse

En connaissant le rapport O/M initial, une évaluation de sa valeur finale peut être réalisée en utilisant la variation de masse avant et après le cycle de frittage. Afin d'éviter de prendre en compte des variations de masse non liées à un changement d'état d'oxydation du métal, la perte au feu sous air (PF<sub>air</sub>) du même échantillon a été soustraite à la masse initiale ( $m_i$ ). En effet, le cycle de frittage sous air conserve un même rapport O/M avant et après l'expérimentation (pas de réduction du cérium dans ces conditions). La perte de masse résultante est alors uniquement considérée comme due à l'élimination des impuretés adsorbées ou présentes dans la poudre.



Dans le calcul suivant, la masse initiale a été corrigée avec la perte au feu sous air :

$$\frac{o}{M_f} = \frac{(\%O_2 m_{i \text{ air}} - (m_{i \text{ air}} - m_f)) \frac{o}{M_i}}{\%O_2 m_{i \text{ air}}} \quad \text{avec : } m_{i \text{ air}} = m_i (1 - PF_{\text{air}}) \quad (24)$$

Toutefois, cette formule de calcul du rapport O/M contient une approximation. En effet, ce calcul admet que les mêmes impuretés seront éliminées lors d'un frittage sous air à 1450°C que sous Ar / 5 %H<sub>2</sub> à la même température. Or, l'élimination des impuretés sous air est favorisée dans ce milieu plus oxydant. En conséquence, une partie de la perte de masse  $\Delta m$ , observée sous Ar / 5 %H<sub>2</sub>, peut être liée à la réduction de CeYO<sub>2-x</sub>, alors que le calcul considère cet écart  $\Delta m$  comme étant uniquement lié à l'élimination d'impuretés. Le rapport O/M ainsi calculé serait alors faussé, certainement supérieur à la valeur réelle.

#### 2.4.4 Calcul du rapport O/M final par intégration des variations de P<sub>O<sub>2</sub></sub>

L'intégration de la P<sub>O<sub>2</sub></sub> commence au début du cycle de frittage, c'est-à-dire juste après le prétraitement thermique éliminant les impuretés. Le principe de fonctionnement de l'intégration de la pression partielle d'oxygène consiste à évaluer la quantité d'oxygène échangée entre l'atmosphère et le matériau en établissant un bilan massique détaillé en Figure 34 [135].

Dans le cas d'un four vide, la valeur de pression partielle d'oxygène prise en tant que référence (exposant "ref") pour le frittage d'un échantillon correspond à l'équilibre entre l'hydrogène entrant dans le four (exposant "in") et les impuretés d'oxygène (exposant "imp") dues à la pureté du gaz, aux fuites... La répartition entre O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O du gaz référence et du gaz sortant (exposant "out") est calculée en utilisant la constante d'équilibre de formation de l'eau (K) selon la réaction (25) ; la présence d'autres gaz, tels que les gaz carbonés n'est pas considérée :

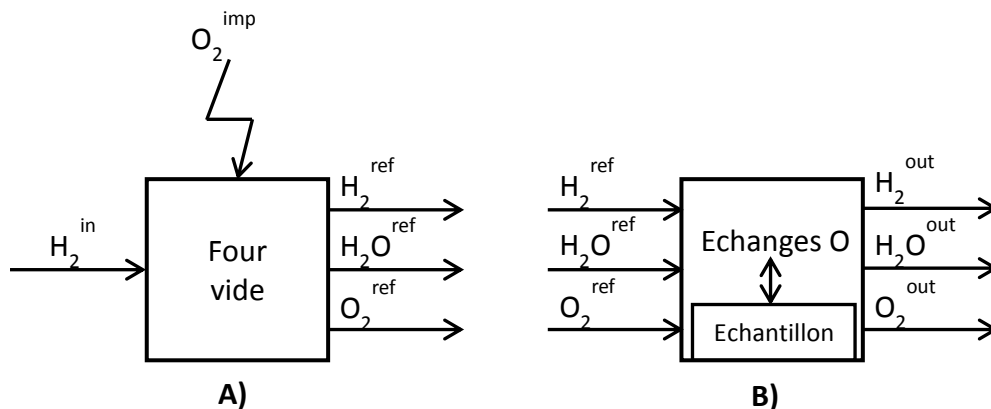


Figure 34. Schéma du bilan massique A) en four vide et B) au cours du frittage d'un échantillon

Pendant le frittage d'un échantillon, la pression partielle d'oxygène est intégrée entre deux temps d'échantillonnage :  $t$  et  $t + \delta t$  ; la quantité d'oxygène relâchée par l'échantillon durant ce temps est notée  $\delta n_{O_2}^r$  avec l'exposant "r" pour "relâché".

Le bilan massique sur O donne l'équation (26).

$$2\delta n_{O_2}^{ref} + \delta n_{H_2O}^{ref} + 2\delta n_{O_2}^r = 2\delta n_{O_2}^{out} + \delta n_{H_2O}^{out} \quad (26)$$

Le bilan massique sur H donne l'équation (27).

$$2\delta n_{H_2}^{in} = 2\delta n_{H_2}^{ref} + 2\delta n_{H_2O}^{ref} = 2\delta n_{H_2}^{out} + 2\delta n_{H_2O}^{out} \quad (27)$$

La quantité molaire d'oxygène relâchée par l'échantillon peut être calculée en utilisant la loi des gaz parfaits et le bilan massique sur l'oxygène, équation (28).

$$\delta n_{O_2}^r = \frac{Q_{25^\circ C} \cdot \delta t}{V_m^{25^\circ C}} \left( p_{O_2}^{out} - p_{O_2}^{ref} + \frac{1}{2} (p_{H_2O}^{out} - p_{H_2O}^{ref}) \right) \quad (28)$$

Où  $Q_{25^\circ C}$  est le débit mesuré à  $25^\circ C$  et  $V_m^{25^\circ C}$  est le volume molaire à la température de mesure du débit ( $25^\circ C$ ) à la pression atmosphérique. Le report de la constante d'équilibre de formation de l'eau (K) et du bilan massique de l'hydrogène (27) dans l'équation (28) permet de s'affranchir de l'inconnue qu'est la pression partielle d'eau. L'expression de la quantité molaire d'oxygène relâché par l'échantillon en fonction de la pression partielle d'oxygène, connue expérimentalement, est donnée dans l'équation (29) :

$$\delta n_{O_2}^r = \frac{Q_{25^\circ C} \cdot \delta t}{V_m^{25^\circ C}} \left( p_{O_2}^{out} - p_{O_2}^{ref} + \frac{1}{2} K \cdot p_{H_2}^{in} \left( \frac{p_{O_2}^{out^{1/2}}}{1 + K p_{O_2}^{out^{1/2}}} - \frac{p_{O_2}^{ref^{1/2}}}{1 + K p_{O_2}^{ref^{1/2}}} \right) \right) \quad (29)$$

L'intégration de la quantité d'oxygène relâché tout au long du cycle de frittage donne la masse cumulée d'oxygène relâché. Afin d'éviter de prendre en compte l'oxygène lié à l'équipement, la quantité d'oxygène relâchée pendant le cycle de frittage à blanc est systématiquement soustraite à celle mesurée durant un cycle de frittage avec échantillon. À partir de cette quantité d'oxygène "corrigée", le rapport O/M est déduit. La Figure 35 présente la variation du rapport O/M de l'oxyde de cérium yttrié au cours d'un cycle de frittage réalisé sous Ar / 5 %H<sub>2</sub> + 50 vpm de H<sub>2</sub>O. Toutefois, ce calcul suppose que la quantité d'oxygène éliminée ne provient que de la réduction des atomes de cérium de CeYO<sub>2-x</sub> et ne prend pas en compte d'autres réactions éventuelles dont celles avec le carbone. La valeur du rapport O/M obtenue par ce calcul est donc biaisée.

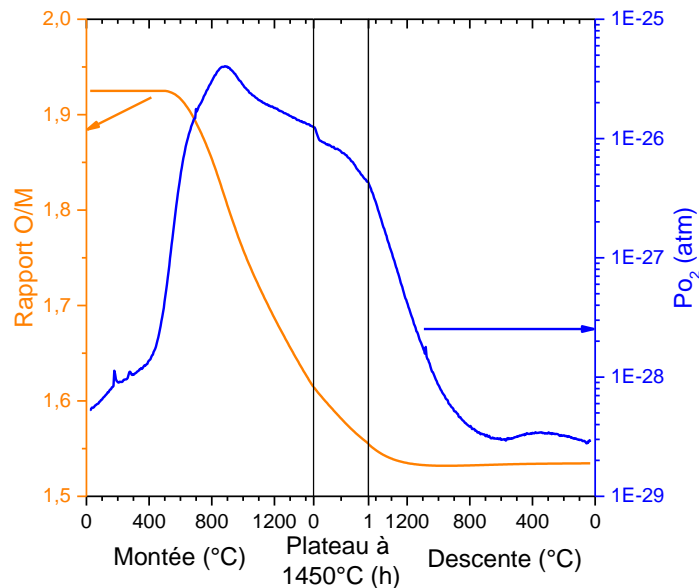


Figure 35. Variations du rapport O/M et de la  $P_{O_2}$  en fonction de la température et du temps de palier au cours d'un cycle de frittage sous Ar / 5 % $H_2$  + 50 vpm de  $H_2O$  de  $CeYO_{2-x}$  lot 1

Le rapport O/M est quasiment constant jusqu'à 500°C, puis il diminue tout au long de la montée en température, pendant le palier et lors de la descente en température jusqu'à 1000°C. Selon l'approximation d'Ellingham, l'équilibre thermodynamique ne dépend que de la température, or le rapport O/M n'est pas fixé après 700°C (température à laquelle  $CeO_2$  est théoriquement réduit en  $Ce_2O_3$ ). En réalité, les deux oxydes ne sont pas des composés définis mais présentent de larges domaines d'existence avec une teneur en oxygène variable selon la température [136,137]. Il y a donc plusieurs équilibres possibles pour  $CeO_{2-x}$  qui se traduisent par une variation continue du rapport O/M. De plus, d'autres phénomènes sont à prendre en compte tels que la diffusion de l'oxygène à travers l'échantillon, les réactions chimiques internes, les échanges de surface...[138]. De même, lors de la descente en température, l'échantillon n'est pas ré-oxydé comme le prédit la thermodynamique. Le rapport O/M final obtenu est très proche de 1,50, ce qui suggère que l'oxyde de cérium est majoritairement réduit en  $Ce_2O_3$ .

#### 2.4.5 Autres caractérisations effectuées

Les poudres et comprimés mis en œuvre lors de cette étude ont été caractérisés à l'aide de diverses techniques, présentées en Annexes, § 2 et 3, p. 217 et 218, respectivement.

### 3 Effet de l'ajout de carbone graphite sur la dé-densification

Afin d'étudier l'effet du carbone sur le phénomène de dé-densification, deux comprimés ont été préparés de manière identique à partir du protocole défini dans la partie précédente :

- Un échantillon témoin uniquement constitué de  $CeYO_{2-x}$ , échantillon référence
- Un échantillon constitué de  $CeYO_{2-x}$  + 5000 ppm de carbone graphite

Le comportement au frittage de ces deux échantillons ainsi que les gaz relâchés sont présentés en Figure 36.

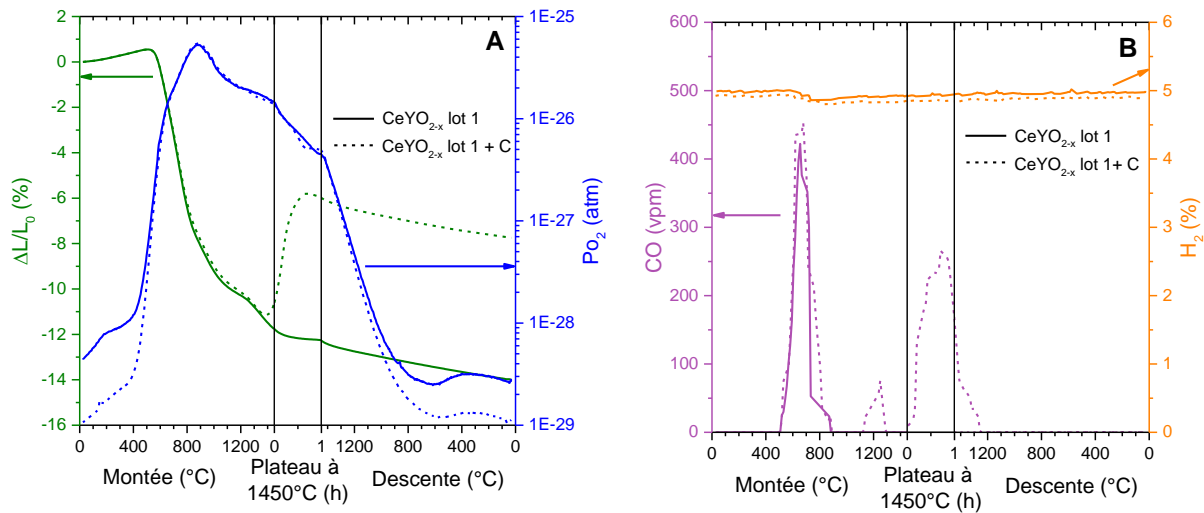


Figure 36. Variations A) du retrait et de la  $P_{O_2}$  et B) du taux de CO et de  $H_2$  dégagés au cours du frittage sous Ar / 5 % $H_2$  + 50 vpm de  $H_2O$  de  $CeYO_{2-x}$  lot 1 et de  $CeYO_{2-x}$  lot 1 + C

La masse volumique relative crue des deux comprimés est égale à 56 % $d_{th}$  (Tableau 9) et leur comportement au frittage est quasi identique jusqu'à 1350°C (Figure 36 A). Dans le cas de l'échantillon témoin ( $CeYO_{2-x}$ ), la densification se poursuit jusqu'à la fin du palier. Lorsque du carbone est ajouté, la courbe dilatométrique présente un fort phénomène de dédensification jusqu'à 42 minutes de palier à 1450°C. Cela entraîne une augmentation de 5,3 % de la longueur de la pastille. Ce comportement se traduit par une diminution de la densité frittée de 6,2 g.cm<sup>-3</sup> pour  $CeYO_{2-x}$  (soit  $\approx 90$  % $d_{th}$ ) à 5,5 g.cm<sup>-3</sup> pour  $CeYO_{2-x} + C$  (soit  $\approx 81$  % $d_{th}$ ) et une augmentation de la porosité ouverte et fermée (Tableau 9).

La variation de la pression partielle d'oxygène est semblable pour ces deux échantillons (Figure 36 A). La différence de valeur observée entre les deux courbes, lorsque la  $P_{O_2}$  est inférieure à  $\approx 4.10^{-28}$  atm, correspond à une sensibilité accrue lorsque la fraction d'eau présente dans l'atmosphère est faible (voir explication au Chapitre I, § 1.4.3.2, p. 23). En effet, la différence de teneur en eau entre ces deux atmosphères est de l'ordre de seulement 15 vpm. Une première augmentation de la  $P_{O_2}$  jusqu'à 500°C correspond à l'élimination des impuretés ré-adsorbées durant la descente en température entre le prétraitement thermique et le cycle de frittage. Au-delà de 500°C, l'augmentation de la  $P_{O_2}$ , simultanée à la réduction de la teneur en  $H_2$  (Figure 36 B), semblerait correspondre à la réduction de  $CeO_2$  en  $CeO_{2-x}$ . En effet, l'oxyde d'yttrium présent dans la poudre, pourrait jouer le rôle de "fondant" et abaisser la température de réduction de l'oxyde de cérium. Cette température est estimée à 700°C sans prendre en compte l'oxyde d'yttrium dans ces conditions de frittage selon le diagramme d'Ellingham (§ 1.2, p. 51).

La quantité de dihydrogène reste sensiblement constante et égale à 5 % durant tout le cycle de frittage pour les deux échantillons (Figure 36 B), ceci est en accord avec le gaz utilisé : Ar / 5 % $H_2$ . Une légère diminution de la teneur en  $H_2$  est observée à partir de 600°C lors de la montée en température, et pourrait correspondre à la réduction de l'oxyde comme explicité ci-dessus. Un dégagement de CO est visible pour les deux échantillons entre 500 et 900°C. Celui-ci correspond majoritairement à l'oxydation du carbone ou des carbonates résiduels, intrinsèque à la poudre de  $CeYO_{2-x}$ , telle qu'elle a été préparée. Lorsque du carbone graphite est ajouté, deux nouveaux rejets de CO apparaissent entre 1000 et 1300°C et entre le début du

palier à 1450°C et le refroidissement à 1250°C. L'arrêt des rejets en CO entre 1300 et 1450°C pourrait être lié à la fermeture de la porosité. Le second rejet de CO est bien plus important que le premier et se produit simultanément au phénomène de dé-densification, susceptible d'ouvrir des porosités contenant des gaz carbonés. En conséquence, la quantité de carbone relâchée augmente de 1500 à 3800 vpm lorsque du carbone graphite est ajouté. Le carbone exacerbe le phénomène de dé-densification sur  $CeYO_{2-x}$  de la même manière que cela a été observé sur du MOX par Vaudez *et al* [139]. Cette observation conforte l'utilisation de l'oxyde de cérium en tant que simulant (§ 1.1, p. 51)

De façon analogue à ce qui a été réalisé lors des travaux de thèse de Croquesel [140], la densification entre le diamètre et la longueur de la pastille a été comparée à l'aide d'un coefficient d'anisotropie  $k$ . Celui-ci est calculé à partir des dimensions mesurées à température ambiante sur les échantillons crus et frittés à l'aide de la formule suivante :

$$k = \frac{\varnothing_f - \varnothing_0}{\varnothing_0} / \frac{L_f - L_0}{L_0} \quad (30)$$

Avec  $\varnothing_0$  et  $\varnothing_f$  correspondant respectivement au diamètre initial et final et  $L_0$  et  $L_f$  correspondant respectivement à la longueur initiale et finale. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 9.

Tableau 9. Caractéristiques des comprimés lors du frittage sous  $Ar / 5 \%H_2 + 50 \text{ vpm de } H_2O$  de  $CeYO_{2-x}$  lot 1 et de  $CeYO_{2-x}$  lot 1 + C

Échantillon	Densité relative crue géométrique (% $d_{th}$ )	Masse volumique frittée hydrostatique ( $g.cm^{-3}$ ; % $d_{th}$ )	Porosité ouverte (%)	Porosité fermée (%)	Quantité de carbone relâché (ppm)	Coefficient d'anisotropie $k$
$CeYO_{2-x}$ lot 1	$56 \pm 1$	$6,2 \pm 0,1$ ; $90 \pm 1,5$	$\approx 6,1 \pm 0,6$	$\approx 3,4 \pm 0,9$	$1500 \pm 100$	$1,0 \pm 0,1$
$CeYO_{2-x}$ lot 1 + C*	$56 \pm 1$	$5,5 \pm 0,1$ ; $81 \pm 1,5$	$\approx 14,5 \pm 0,6$	$\approx 4,3 \pm 0,9$	$3800 \pm 190$	$1,7 \pm 0,1$

\* : La masse volumique théorique de cet échantillon tient compte du carbone graphite ajouté

Pour l'échantillon témoin, le coefficient d'anisotropie est égal à 1,0 ; ceci suggère un comportement similaire entre le diamètre et la longueur de la pastille lors du frittage. Ce n'est pas le cas lorsque du carbone est ajouté : le coefficient d'anisotropie vaut 1,7 (Tableau 9). Le volume de la pastille peut être estimé en supposant le facteur d'anisotropie constant durant tout le cycle de frittage comme cela a été réalisé dans le cadre de la thèse de Croquesel [140]. Cependant, cette approche n'a pas été utilisée, à notre connaissance, dans le cas d'une dé-densification. Ainsi, par souci de rigueur, le même cycle de frittage a été réalisé en mesurant la variation du diamètre ( $\varnothing$ ) de la pastille par dilatométrie afin de calculer la variation de volume au cours du phénomène de dé-densification.

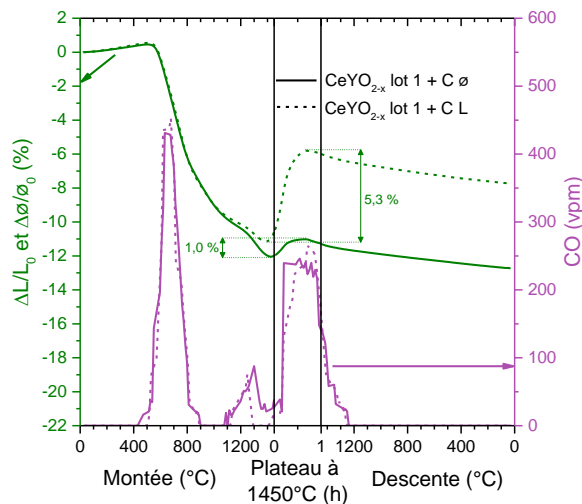


Figure 37. Variations du retrait et du taux de CO dégagé au cours du frittage sous  $Ar / 5 \%H_2 + 50 \text{ vpm de } H_2O$  de  $CeYO_{2-x}$  lot 1 + C  $\phi$  et de  $CeYO_{2-x}$  lot 1 + C L

Comme l'illustre la Figure 37, la variation mesurée sur la longueur est quasiment égale à celle mesurée sur le diamètre de la pastille jusqu'à environ  $1000^\circ\text{C}$ . Au-delà de cette température et jusqu'au début du phénomène de dé-densification, le retrait sur le diamètre est plus important. Enfin, l'amplitude de la dé-densification sur la longueur est de 5,3 % alors que celle sur le diamètre est de seulement 1,0 %. Ainsi le phénomène de gonflement est cinq fois moins important sur le diamètre que sur la longueur dans ces conditions expérimentales (une explication de cette anisotropie est proposée par la suite au § 4.1, p. 69). Ceci entraîne une augmentation de volume de l'ordre de 8,5 %. Aux incertitudes de mesure près, ce résultat est en accord avec la mesure de densité hydrostatique qui présente une diminution de densité de  $9,5 \pm 3,0 \%$  par une augmentation de la porosité ouverte de  $8,5 \pm 1,2 \%$  et de la porosité fermée de  $1,0 \pm 1,8 \%$  par rapport à l'échantillon sans carbone (Tableau 9). Le phénomène de dé-densification observé ici pourrait sembler principalement relié à une augmentation du volume de porosité ouverte. Il n'est cependant pas aisé de conclure sur ce point du fait de la ré-oxydation des échantillons sous air pouvant provoquer l'ouverture de la porosité fermée.

Il peut également être noté que la variation du taux de CO relâché est similaire pour ces deux expérimentations, réalisées dans les mêmes conditions. La diminution des dégagements de CO entre  $1200$  et  $1450^\circ\text{C}$  lors de la montée en température pourrait être induite par la fermeture de la porosité, piégeant ce gaz. Selon la théorie du frittage, la fermeture des pores se produit lorsque la densité du matériau est proche de  $92 \%d_{th}$  [2], il faudrait donc s'assurer que la densité de l'échantillon avoisine cette valeur entre  $1200$  et  $1450^\circ\text{C}$  pour conclure sur cette hypothèse. Dans le but d'estimer la densité du matériau, il faudrait quantifier la variation de masse et le rapport O/M dans les mêmes conditions de frittage ; cela n'a malencontreusement pas pu être réalisé.

Tableau 10. Caractéristiques des comprimés lors du frittage sous Ar / 5 %H<sub>2</sub> + 50 vpm de H<sub>2</sub>O de CeYO<sub>2-x</sub> lot 1 + C L et de CeYO<sub>2-x</sub> lot 1 + C ø

Échantillon	Densité relative crue géométrique (%d <sub>th</sub> )	Masse volumique frittée géométrique (g.cm <sup>-3</sup> )	Masse volumique frittée hydrostatique (g.cm <sup>-3</sup> )	Quantité de carbone relâché (ppm)	Coefficient d'anisotropie k
CeYO <sub>2-x</sub> lot 1 + C l*	55 ± 1	5,2	5,5	3800 ± 190	1,7 ± 0,1
CeYO <sub>2-x</sub> lot 1 + C ø*	54 ± 1	5,2	ND	4100 ± 205	1,8 ± 0,1

\* : La masse volumique théorique de cet échantillon tient compte du carbone graphite ajouté

Les valeurs de densité frittée, de quantité de carbone relâché et de coefficient d'anisotropie sont similaires, aux incertitudes de mesure près, entre deux échantillons frittés dans les mêmes conditions mais dont la variation géométrique a été mesurée sur la longueur pour l'un et sur le diamètre pour l'autre (Tableau 10). Cela confirme la répétabilité des expérimentations ainsi que la fiabilité des incertitudes utilisées.

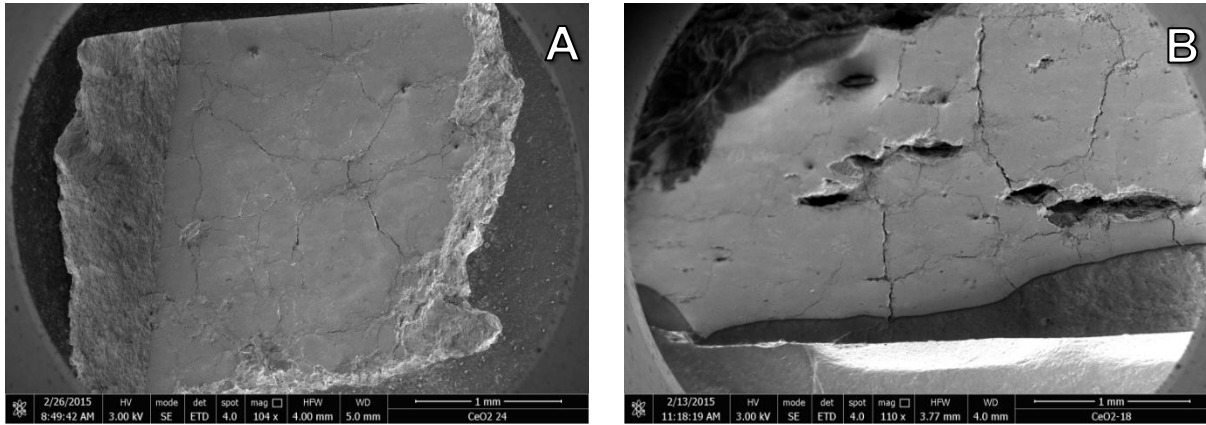


Figure 38. Clichés MEB de pastilles frittées sous Ar / 5 %H<sub>2</sub> + 50 vpm de H<sub>2</sub>O de A) CeYO<sub>2-x</sub> lot 1 et B) CeYO<sub>2-x</sub> lot 1 + C

A l'échelle des micrographies MEB de la Figure 38, la pastille frittée sans ajout de carbone, dont la densité relative est estimée à 90 %d<sub>th</sub> (cliché A)), présente peu de porosités, comparée à celle avec ajout de carbone dont les pores sont millimétriques (cliché B)). La taille de ces pores ne semble pas correspondre à la granulométrie du carbone dont la taille maximale avoisine 200 µm (§ 2.1, p. 52). Il semblerait donc qu'il y ait eu un gonflement de la porosité, celui-ci pouvant être en lien avec la réduction de l'oxyde et la création de gaz carbonés observées lors du cycle de frittage. Les deux pastilles présentent des fissures, probablement dues à la ré-oxydation de CeYO<sub>2-x</sub> à température ambiante sous air. Il est à noter que les fissures issues de l'échantillon contenant initialement du carbone ajouté sont plus larges. Celles-ci pourraient avoir été créées pendant le cycle de frittage et correspondraient à l'ouverture de la porosité fermée. Cela expliquerait l'arrêt du phénomène de dé-densification pendant le palier à 1450°C. Cependant, les deux échantillons ayant subi une fractographie avant observation, il est difficile de conclure sur les fissures observées.

**L'ajout de 5000 ppm de carbone graphite à une poudre de CeYO<sub>2-x</sub> provoque un phénomène de dé-densification lors du frittage. Ce phénomène anisotrope est concomitant avec la réduction de l'oxyde de cérium et la production de gaz carbonés. Les macropores, observés sur l'échantillon ayant dé-densifié, n'apparaissent pas comme**

étant uniquement liés au vide laissé par l'oxydation des particules de carbone graphite ; il semblerait que ceux-ci aient gonflé.

## 4 Effet des phénomènes d'oxydo-réduction sur la dé-densification

### 4.1 Réduction de l'oxyde

Afin de découpler les effets du carbone de ceux dus aux phénomènes d'oxydo-réduction, le comportement au frittage de l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) avec ajout de carbone graphite a été étudié. Cet oxyde a la particularité de ne pas présenter de changement de valence dans nos conditions expérimentales, contrairement à l'oxyde de cérium.

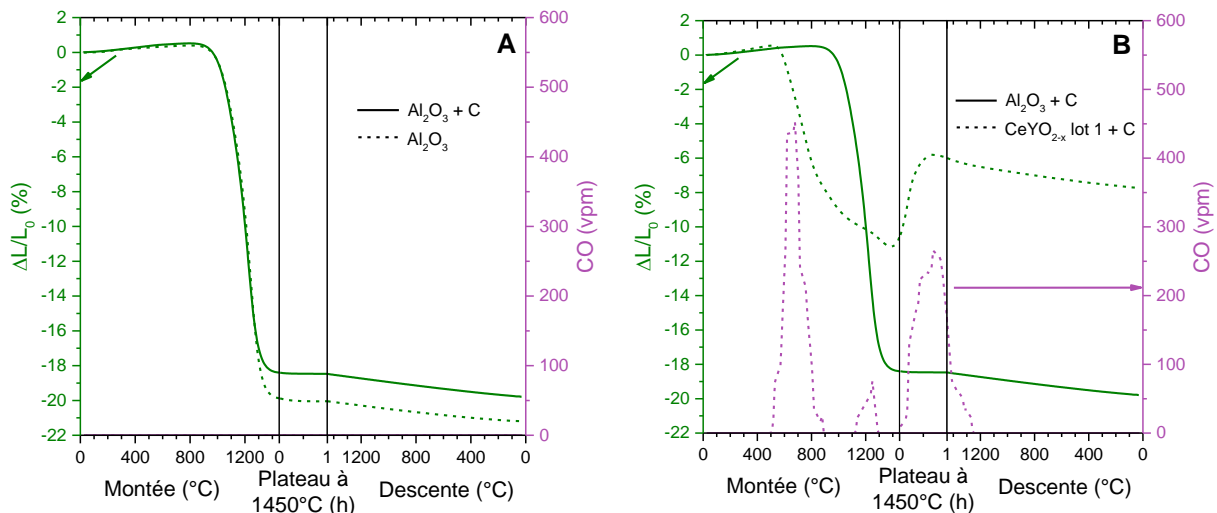


Figure 39. Variations du retrait et du taux de CO dégagé au cours du frittage sous  $\text{Ar} / 5\% \text{H}_2 + 50 \text{ vpm de H}_2\text{O}$  de A)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{C}$  et B)  $\text{CeYO}_{2-x}$  lot 1 + C et  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{C}$

Le comportement au frittage de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et de  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{C}$  est semblable jusqu'à environ  $1300^\circ\text{C}$  (Figure 39 A). L'échantillon sans carbone présente un retrait plus important que celui en incorporant, cela pouvant être attribué à une densité en cru légèrement plus faible :  $51\% d_{\text{th}}$  et  $53\% d_{\text{th}}$ , respectivement ainsi qu'à une densité frittée légèrement supérieure  $99,5\% d_{\text{th}}$  et  $98,5\% d_{\text{th}}$ , respectivement (Tableau 11). Aucun rejet de monoxyde de carbone n'est observé lors du frittage de ces deux échantillons ; dans la limite de détection de l'analyseur  $\mu\text{GC}$  dont le seuil se situe à  $10 \text{ vpm}$ .

Contrairement à l'oxyde de cérium yttrié, l'alumine ne présente pas de phénomène de dé-densification lorsque  $5000 \text{ ppm}$  de carbone graphite sont ajoutés (Figure 39 B). En conséquence, la pastille d'alumine frittée est très dense :  $98,5\% d_{\text{th}}$  contre  $81\% d_{\text{th}}$  estimé pour la pastille d'oxyde de cérium yttrié (Tableau 11).



Tableau 11. Caractéristiques des comprimés avant et après frittage sous Ar / 5 %H<sub>2</sub> + 50 vpm de H<sub>2</sub>O de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + C et CeYO<sub>2-x</sub> lot 1 + C

Echantillon	Densité relative crue géométrique (% d <sub>th</sub> )	Densité relative frittée hydrostatique (%d <sub>th</sub> )	Porosité ouverte (%)	Porosité fermée (%)	Quantité de carbone relâché (ppm)	Coefficient d'anisotropie k
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	51 ± 1	99,5 ± 0,4	0,0 ± 0,2	0,5 ± 0,2	0 ± 100	1,0 ± 0,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + C*	53 ± 1	98,5 ± 0,4	0,6 ± 0,2	0,9 ± 0,2	0 ± 100	1,0 ± 0,1
CeYO <sub>2-x</sub> lot 1 + C*	56 ± 1	81 ± 1,5	14,5 ± 0,6	4,3 ± 0,9	3800 ± 190	1,7 ± 0,1

\* : La masse volumique théorique de cet échantillon tient compte du carbone graphite ajouté

La microstructure de ces pastilles autour des particules de carbone graphite a été observée par céramographie, Figure 40.

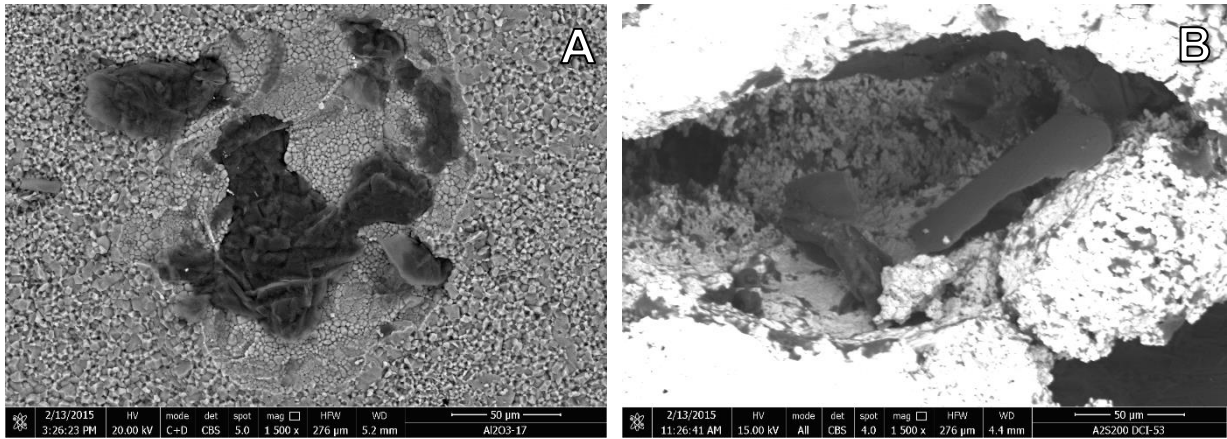
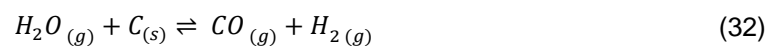
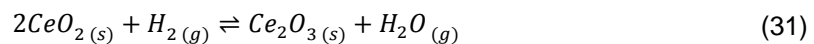


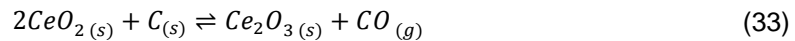
Figure 40. Clichés MEB de pastilles frittées sous Ar / 5 %H<sub>2</sub> + 50 vpm de H<sub>2</sub>O de A) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + C et B) CeYO<sub>2-x</sub> lot 1 + C

Comme le mettent en évidence les micrographies MEB, le carbone est complètement inséré dans la matrice d'alumine sans qu'il y ait de porosité autour (Figure 40 A). *A contrario*, des résidus de carbone graphite sont présents à l'intérieur d'importantes porosités pour l'oxyde de cérium yttré (Figure 40 B). La différence de densité précédemment mise en évidence semble liée à l'oxydation du carbone lors du frittage dont le piégeage pourrait contribuer au gonflement de la porosité. Ces deux expérimentations soulignent la nécessité de la présence d'oxygène labile pouvant réagir avec le carbone. L'atmosphère ici utilisée étant très pauvre en oxygène ( $\approx 50 \pm 50$  vpm de H<sub>2</sub>O), la réduction de l'oxyde de cérium, libérant une quantité importante d'oxygène semble régir la consommation du carbone dans ces conditions.

Ainsi le mécanisme contribuant à la dé-densification pourrait être le suivant en considérant l'eau comme espèce oxydante du carbone, équations (31) et (32).



De plus, le carbone peut directement réduire l'oxyde de cérium par la réaction (33).



Le monoxyde de carbone ainsi formé serait en partie piégé dans la porosité fermée. Cela contribuerait alors à augmenter la pression, provoquant le gonflement de la porosité.

Ce mécanisme permettrait également d'expliquer l'anisotropie du gonflement. En effet, l'étape de compaction par pressage uniaxial est reconnue pour provoquer une distribution non uniforme de la densité ainsi que l'allongement de la porosité perpendiculairement à l'axe de pressage [141]. La mise sous pression de cette porosité aurait pour conséquence de favoriser le gonflement parallèlement à l'axe de pressage afin d'approcher la forme d'une sphère, minimisant ainsi l'énergie par la diminution de la surface de contact avec le matériau. Le phénomène de dé-densification serait alors plus important sur la longueur que sur le diamètre de la pastille comme illustré en Figure 41.

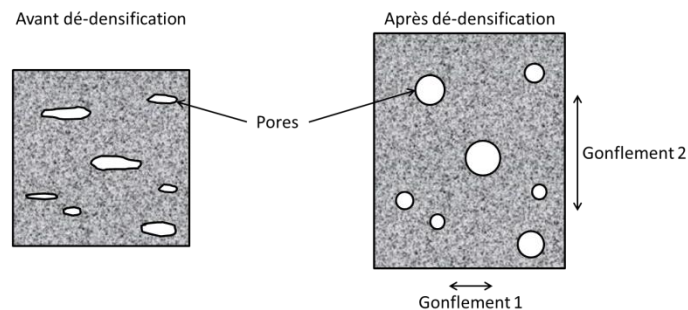


Figure 41. Schéma de l'anisotropie du gonflement d'une pastille issue d'un pressage uniaxial

La mise en œuvre d'alumine avec ajout de carbone graphite montre la voie quant à la détermination d'un mécanisme à l'origine du phénomène de dé-densification. Toutefois, de nombreux autres facteurs diffèrent entre l'oxyde de cérium yttré et l'alumine et peuvent impacter la dé-densification. A titre d'exemple, on peut citer les caractéristiques des poudres, les cinétiques de densification, les températures caractéristiques de frittage, de fermeture de la porosité...

**Lors du frittage sous Ar / 5 %H<sub>2</sub> + 50 vpm de H<sub>2</sub>O, l'alumine avec ajout de carbone graphite ne présente pas de phénomène de dé-densification ni de rejet d'espèces carbonées contrairement à l'oxyde de cérium. L'observation de la microstructure à proximité des particules de carbone pour ces échantillons révèle des particules de carbone piégées au sein de la matrice pour l'alumine. Dans le cas de l'oxyde de cérium, des résidus de carbone graphite sont observés à l'intérieur d'importantes porosités. Ces observations semblent indiquer que la présence d'oxygène labile est nécessaire afin de provoquer le phénomène de dé-densification au travers de l'oxydation du carbone. Cependant, aucune certitude ne peut être donnée à partir de ces expérimentations du fait des nombreuses différences existant entre ces deux oxydes.**

## 4.2 Modification de la pression partielle d'oxygène

Afin d'étudier l'effet de la présence d'oxygène labile sur le phénomène de dé-densification en s'affranchissant des différences liées à l'utilisation d'un autre matériau, l'effet de l'augmentation de la pression partielle d'oxygène est ici étudiée sur l'oxyde de cérium yttré. Ce paramètre est reconnu pour influencer la stœchiométrie en oxygène, le type de défauts prédominants ainsi que les phénomènes de diffusion dans les oxydes [16,115,142]. De plus, l'oxygène labile fourni par l'humidité présente dans l'atmosphère peut affecter l'oxydation du carbone, c'est pourquoi l'atmosphère de frittage constituée de Ar / 5 %H<sub>2</sub> a ici été humidifiée à hauteur de 5800 vpm de H<sub>2</sub>O. Le comportement au frittage des échantillons incorporant du carbone est étudié sous ce type d'atmosphère et est comparé à celui sous une atmosphère humidifiée à 50 vpm de H<sub>2</sub>O, dénommées "humide" et "sèche", respectivement.

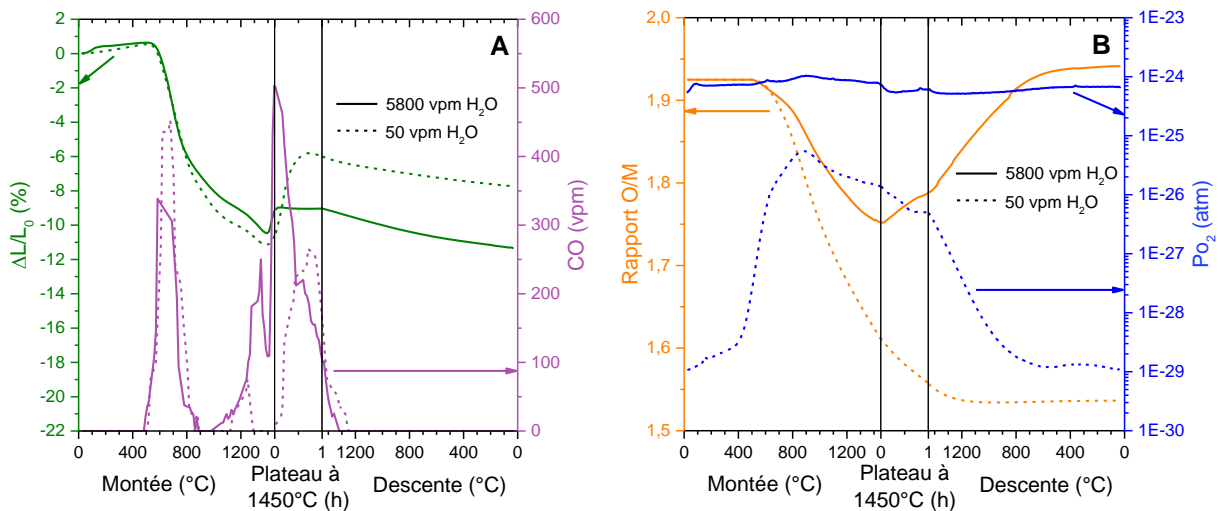


Figure 42. Variations A) du retrait et du taux de CO dégagé et B) du rapport O/M et de la Po<sub>2</sub> au cours du frittage de CeYO<sub>2-x</sub> lot 1 + C sous Ar / 5 %H<sub>2</sub> sec (≈ 50 vpm de H<sub>2</sub>O) et humide (≈ 5800 vpm de H<sub>2</sub>O)

Pour ces deux atmosphères, le comportement au frittage est semblable jusqu'à 800°C lors de la montée en température. Le retrait devient plus important sous atmosphère sèche et ce jusqu'à 1400°C. Quelle que soit la Po<sub>2</sub> imposée, un phénomène de dé-densification a lieu à température élevée, à partir de 1400°C (Figure 42 A). Lorsque l'atmosphère de frittage contient 5800 vpm d'eau, ce phénomène est stoppé 8 minutes après le début du palier à 1450°C pour une amplitude de +1,5 %. Dans le cas où l'atmosphère contient 50 vpm d'eau, ce phénomène est stoppé au bout de 42 minutes de palier avec un retrait positif plus important, égal à +5,3 % de la longueur de la pastille. Dans les deux cas, l'arrêt du phénomène de dé-densification est concomitant avec un rejet important de monoxyde de carbone. Le fait que ce phénomène soit de plus faible amplitude malgré une quantité d'oxygène labile plus importante sous atmosphère humide pourrait être dû à la rupture de l'échantillon, libérant les gaz piégés et stoppant le phénomène de dé-densification. En effet, la pastille est cassée après le cycle de frittage (Figure 43 B) et cela pourrait en être la cause.

Trois dégagements de monoxyde de carbone sont visibles dans les deux cas. Le premier entre 500 et 900°C lors de la montée en température correspond majoritairement à l'oxydation du carbone et des carbonates intrinsèques à la poudre. Les deux autres rejets entre 1000 et 1400°C et entre 1400 et le refroidissement à 1250°C sont tous deux attribués à l'oxydation du

carbone graphite ajouté dans la poudre (Figure 42 A). La quantité de carbone relâché a été intégrée pour chacune de ces deux origines et est donnée dans le Tableau 12.

Tableau 12. Caractéristiques des comprimés avant et après frittage en fonction de l'atmosphère de frittage de  $CeYO_{2-x}$  lot 1 + C\*

Teneur en eau présente dans l'atmosphère de frittage (vpm)	Densité relative crue géométrique (% $d_{th}$ )	Masse volumique frittée hydrostatique ( $g.cm^{-3}$ ; % $d_{th}$ )	Rapport O/M final par intégration de la $Po_2$	Quantité de carbone relâché entre 500 et 900°C (ppm)	Quantité de carbone graphite relâché à T > 1000°C (ppm)	Quantité de carbone totale relâché (ppm)	État de la pastille
50	$56 \pm 1$	$5,5 \pm 0,1$ ; $81 \pm 1,5$	1,54	$1900 \pm 100$	$1900 \pm 100$	$3800 \pm 190$	Intègre mais fissurée
5800	$55 \pm 1$	-	1,94	$1500 \pm 100$	$3500 \pm 175$	$5000 \pm 250$	Cassée

\* : La masse volumique théorique de ces échantillons tient compte du carbone graphite ajouté

Comme l'illustre le Tableau 12, la quantité de carbone oxydé entre 500 et 900°C est plus importante sous atmosphère sèche que sous atmosphère humide, respectivement 1900 et 1500 ppm. Ce résultat n'était pas attendu étant donné que la pression partielle d'oxygène, et donc la quantité d'oxygène fournie par l'atmosphère, est plus faible pour l'atmosphère sèche que pour l'atmosphère humide. En fait, dans ce domaine de température, l'oxydation du carbone pourrait être régie par la réduction de l'oxyde (comme cela sera discuté par la suite avec la variation du rapport O/M). En effet, la quantité de carbone relâché pour l'oxyde de cérium yttré, sans ajout de carbone, sous atmosphère sèche est égale à 1500 ppm (§ 3, p. 64) alors que le carbone graphite fritté seul sous atmosphère sèche ne rejette aucune espèce carbonée gazeuse (§ 2.4.1.2, p. 59). Inversement, la quantité de carbone oxydé au-delà de 1000°C est plus importante sous atmosphère humide que sous atmosphère sèche. Cela peut signifier que, dans ce domaine de température, l'oxydation du carbone est régie par la pression partielle d'oxygène imposée par l'atmosphère. La quantité de carbone relâché totale est supérieure de 1200 ppm sous atmosphère humide par rapport à une atmosphère sèche.

L'intégration des variations de pression partielle d'oxygène a permis de réaliser une estimation du rapport O/M tout au long du cycle de frittage (Figure 42 B). La valeur du rapport O/M pour l'échantillon fritté sous atmosphère sèche apparaît, dès 650°C, plus faible que celle de la pastille frittée sous atmosphère humide. Cette réduction plus importante du cérium, accompagnée d'une libération d'oxygène, pourrait alors expliquer l'augmentation du rejet en monoxyde de carbone pour l'échantillon fritté sous atmosphère sèche. Il faut toutefois noter que l'estimation du rapport O/M peut être faussée par l'oxydation des impuretés et en particulier de celle du carbone. En effet, le rapport O/M calculé de l'échantillon fritté sous atmosphère humide augmente lors du palier et lors de la descente en température. La réoxydation apparente se produisant durant le palier n'a pas de sens physique : l'évolution thermodynamique ne pouvant aller que dans le sens d'une éventuelle réduction pour l'atmosphère considérée. Cela est donc lié à l'hypothèse faite par le calcul qui considère l'oxygène échangé avec l'atmosphère comme correspondant uniquement aux phénomènes d'oxydoréduction de  $CeYO_{2-x}$  (§ 2.4.4, p. 62). L'hypothèse n'est pas valide ici en raison de la

quantité importante de carbone ajoutée (5000 ppm) et dégagée lors du cycle de frittage. Cela explique d'ailleurs la valeur faussée du rapport O/M final, qui est supérieure à la stœchiométrie du matériau et égale à 1,94. De plus, la pastille est de couleur noire, couleur caractéristique de la sous-stœchiométrie de l'oxyde de cérium [143]. En revanche, la réoxydation se produisant lors de la descente en température est certainement réelle, ce comportement pouvant être à l'origine de la multi-fissuration de la pastille présentée en Figure 43 B.

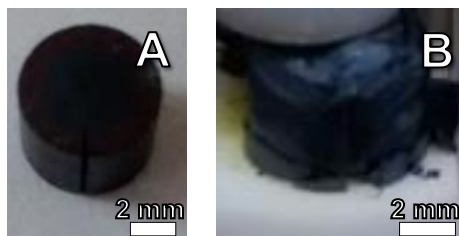


Figure 43. Photos de pastilles de  $CeYO_{2-x}$  lot 1 + C frittées A) sous atmosphère sèche ( $\approx 50$  vpm de  $H_2O$ ) et B) sous atmosphère humide ( $\approx 5800$  vpm de  $H_2O$ )

En effet, comme le met en évidence la Figure 43 A, la pastille frittée sous atmosphère sèche est intègre bien que présentant une macrofissure. Ce n'est pas le cas de la pastille frittée sous atmosphère humide qui se désagrège de par sa multi-fissuration (Figure 43 B). Cette fissuration de la pastille peut être liée à la réoxydation de la pastille mais également à l'accroissement de la pression de CO dans la porosité fermée qui pourrait aboutir à une ouverture de la porosité par fissuration. Cela expliquerait l'arrêt de la dé-densification observé durant le palier en température, concomitant avec un rejet important de CO (Figure 42 A).

**L'accroissement de la pression partielle d'oxygène induit une augmentation des rejets d'espèces carbonées pouvant potentiellement conduire à la ruine du matériau. Toutes ces expérimentations mettent clairement en évidence l'effet des impuretés de type carbone sur le phénomène de dé-densification. Il a donc été logique d'approfondir la caractérisation du carbone et ses possibles interactions avec la matrice d'oxyde de cérium yttré.**

## 5 Interactions entre le carbone et la matrice $CeYO_{2-x}$

Les interactions entre le carbone résiduel ou ajouté aux poudres de départ et la matrice  $CeYO_{2-x}$ , ont été recherchées et analysées en effectuant des mesures de spectroscopie Auger et XPS. Les caractéristiques de ces méthodes et les instruments utilisés sont présentés dans les Annexes, § 3.5 et 3.6, p. 221 et 222.

### 5.1 Spectroscopie Auger

Un échantillon d'oxyde de cérium yttré avec ajout de carbone graphite ( $CeYO_{2-x}$  lot 1 + C) fritté sous Ar / 5 % $H_2$  sec ayant présenté un phénomène de dé-densification (Figure 36 A, p. 65) a été analysé par spectroscopie Auger. L'échantillon a été poli et une zone contenant une particule de carbone graphite sans porosité autour de celle-ci a été sélectionnée afin de réaliser un profil en ligne à l'interface entre la particule de carbone et la matrice. L'absence de

porosité ici observée n'est vérifiée que sur ce plan et des chemins de diffusion d'espèces carbonés, tels que des fissures peuvent également être présents.

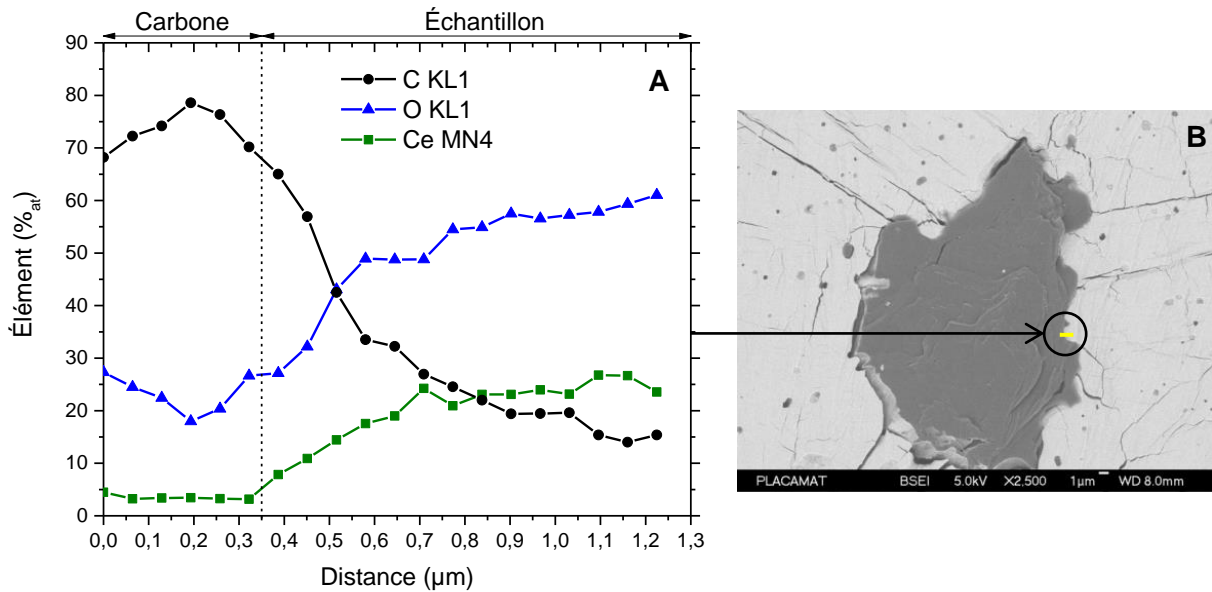


Figure 44. A) Profil en ligne à partir d'une particule de carbone par spectroscopie Auger sur  $CeYO_{2-x}$  lot 1 + C fritté sous Ar / 5 % $H_2$  sec et B) cliché MEB de cet échantillon ; le trait jaune illustre le profil en ligne

Comme l'illustre la Figure 44, la teneur en carbone diminue de manière progressive au travers de l'interface entre une particule de carbone graphite (à gauche, Figure 44 A) et la matrice (à droite). De plus, une teneur en carbone significative semble être présente au sein de l'oxyde sur quelques microns. Une diffusion du carbone dans  $CeYO_{2-x}$  est donc envisageable au cours du frittage. Cela pourrait alors conduire à des interactions entre le carbone et l'oxyde de cérium yttré et ainsi favoriser la formation de gaz piégés au sein de porosités fermées dans la matrice oxyde.

Cette hypothèse a donc été étudiée par spectroscopie photoélectronique X (XPS).

## 5.2 Spectroscopie photoélectronique X

Une analyse XPS a été réalisée sur ce même échantillon ( $CeYO_{2-x}$  lot 1 + C) en comparaison à un échantillon sans ajout de carbone graphite ( $CeYO_{2-x}$  lot 1, échantillon de référence). Un décapage en profondeur a été réalisé pendant différents temps pouvant atteindre 30 minutes afin de s'affranchir des effets de surface. Seuls les spectres de l'yttrium et du carbone sont présentés ici car ceux de l'oxygène et du cérium sont complexes à déconvoluer et n'ont pas permis d'apporter d'informations supplémentaires.

Les spectres de l'yttrium 3d enregistrés entre 150 et 166 eV pour  $CeYO_{2-x}$  ref et  $CeYO_{2-x}$  + C ne montrent pas de variation de la position des pics en fonction de la profondeur de décapage. Cependant, les spectres de  $CeYO_{2-x}$  + C sont moins bien définis. Le recouvrement du doublet 3/2-5/2 est plus important, comme le montre la Figure 45. Ceci pourrait correspondre à un environnement chimique légèrement différent, point qui sera abordé par la suite.

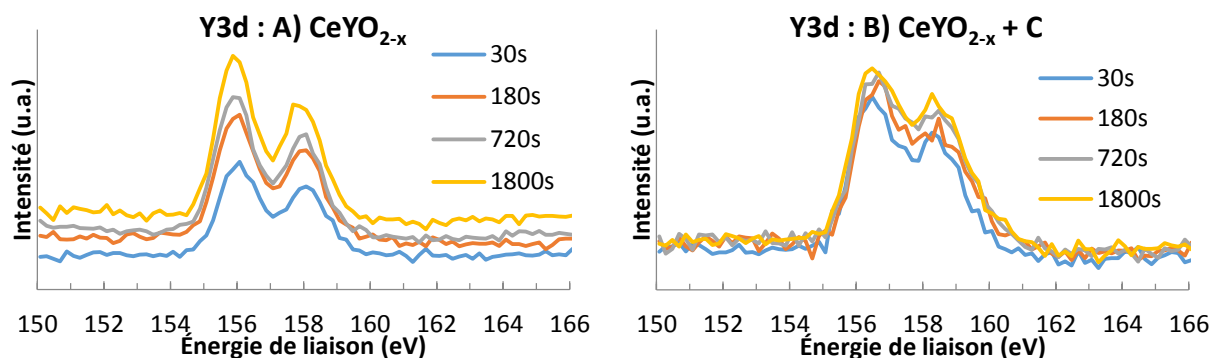


Figure 45. Spectres XPS des orbitales 3d de l'yttrium pour A)  $CeYO_{2-x}$  lot 1 (ref) et B)  $CeYO_{2-x}$  lot 1 + C en fonction du temps de décapage (l'épaisseur décapée est de l'ordre de 0,2 nm/s)

La désommission de ces courbes, sans correction des valeurs d'énergie, a été réalisée dans un premier temps avec une composante pour chaque pic (Figure 46). Pour des raisons d'ergonomie, un seul temps de décapage est présenté ici, soit 720 s, ce qui correspond à une profondeur de l'ordre de 150 nm.

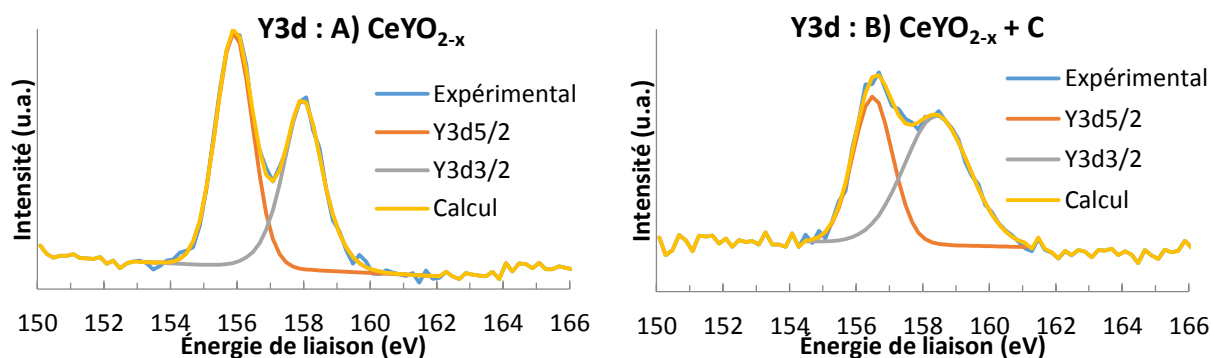


Figure 46. Désommission des spectres XPS des orbitales 3d de l'yttrium pour A)  $CeYO_{2-x}$  lot 1 (ref) et B)  $CeYO_{2-x}$  lot 1 + C, après 720 s de décapage (une seule composante pour chaque pic)

Les valeurs des énergies de liaison (BE) et des largeurs à mi-hauteur (FWHM) obtenues après désommission sont présentées dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Énergie de liaison et largeur à mi-hauteur des spectres Y 3d pour  $CeYO_{2-x}$  lot 1 (ref) et  $CeYO_{2-x}$  lot 1 + C

Temps de décapage (s)	Épaisseur décapée estimée (nm)	Y3d <sub>5/2</sub>				Y3d <sub>3/2</sub>			
		CeYO <sub>2-x</sub> ref		CeYO <sub>2-x</sub> + C		CeYO <sub>2-x</sub> ref		CeYO <sub>2-x</sub> + C	
		BE (eV)	FWHM	BE (eV)	FWHM	BE (eV)	FWHM	BE (eV)	FWHM
30	6	156,0	1,4	156,4	1,5	158,1	1,5	158,4	2,0
180	36	156,0	1,4	156,5	1,4	158,0	1,4	158,4	2,5
720	144	155,9	1,4	156,5	1,4	158,0	1,5	158,4	2,5
1800	360	155,9	1,3	156,5	1,5	158,0	1,5	158,4	2,3

Dans le cas de  $CeYO_{2-x}$  ref, les valeurs des largeurs à mi-hauteur du pic Y3d<sub>5/2</sub> sont proches de celles données dans la littérature pour  $Y_2O_3$  : FWHM = 1,3. Le pic Y3d<sub>3/2</sub>, quant à lui, apparaît légèrement plus large (+ 0,1 à + 0,2 eV) [144].

Toutefois, il apparaît que les pics Y3d de l'échantillon  $CeYO_{2-x}$  + C sont significativement plus larges que ceux de l'échantillon de référence (ne contenant pas d'ajout de carbone). Cela

est particulièrement vrai pour la composante  $3d_{3/2}$  dont la différence varie de + 0,5 à + 1,1 eV. Cet élargissement peut laisser supposer la présence d'autres types de liaisons impliquant l'yttrium. La présence de carbonates, dont l'énergie de liaison correspond à 157,9 eV pour  $Y3d_{5/2}$  peut alors être envisagée [144].

Le paramétrage des courbes a donc été réalisé en ajoutant un doublet supplémentaire ( $3d_{3/2}$  et  $3d_{5/2}$  avec  $\Delta E = 2$  eV) à plus forte énergie tout en imposant des valeurs de largeur à mi-hauteur proches ( $\pm 0,1$  eV) pour les 2 pics  $3d_{3/2}$  et  $3d_{5/2}$ , légèrement supérieures à celles des pics de l'oxyde et un rapport de hauteur proche de celui des pics de l'oxyde. La désommmation résultante est présentée dans la Figure 47.

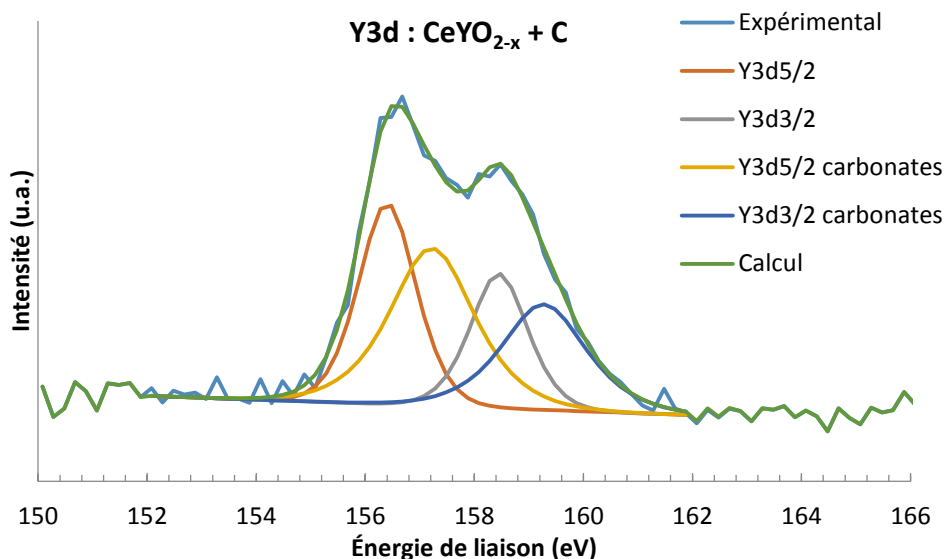


Figure 47. Désommmation du spectre XPS des orbitales 3d de l'yttrium pour  $CeYO_{2-x}$  lot 1 + C, avec ajout d'une composante de type carbonate, pour un temps de décapage égal à 720 s

Le résultat du paramétrage donne un très bon résultat, la largeur à mi-hauteur de l'oxyde correspond à celle donnée par la littérature (Tableau 14). La valeur en énergie du pic  $3d_{5/2}$  ajouté, BE comprise entre 157,1 et 157,3 eV, est plus faible que celle observée dans un carbonate d'yttrium pur. Toutefois cette valeur est significativement différente de celle des liaisons Y-O et peut correspondre à des liaisons de l'yttrium avec des groupements C=O, C-O dans un environnement majoritairement composé d'oxyde de cérium.

Tableau 14. Énergie de liaison et largeur à mi-hauteur des spectres Y 3d pour  $CeYO_{2-x}$  lot 1 + C avec une composante de type carbonate

Temps de décapage (s)	Épaisseur décapée estimée (nm)	CeYO <sub>2-x</sub> lot 1 + C							
		Y3d <sub>5/2</sub> oxyde		Y3d <sub>5/2</sub> carbonate		Y3d <sub>3/2</sub> oxyde		Y3d <sub>3/2</sub> carbonate	
		BE (eV)	FWHM	BE (eV)	FWHM	BE (eV)	FWHM	BE (eV)	FWHM
30	6	156,3	1,3	157,1	1,7	158,3	1,3	159,0	1,7
180	36	156,4	1,3	157,3	1,6	158,4	1,3	159,4	1,6
720	144	156,4	1,3	157,2	1,9	158,4	1,3	159,3	1,9
1800	360	156,4	1,3	157,2	1,9	158,4	1,3	159,2	1,9



La présence de carbonates liés à l'yttrium est mise en évidence quel que soit le niveau de décapage dans l'échantillon avec ajout de carbone. Cela signifierait qu'il y a eu création d'une phase carbonée lors du frittage avec ajout de carbone graphite.

Pour ce qui est du carbone, les spectres du carbone 1s, enregistrés entre 280 et 294 eV, peuvent mettre en jeu de nombreuses contributions : C graphite (sp<sup>2</sup>), carbone de contamination et sp<sup>3</sup>, liaisons C-O-C, liaisons O-C=O... Le carbone de contamination est souvent utilisé comme référence pour tenir compte des effets de charge (couche d'épaisseur ≈ 2 nm). Le décapage par des ions Ar doit faire disparaître ce pic C-C dont l'énergie de liaison est égale à 284,8 eV (Figure 48).

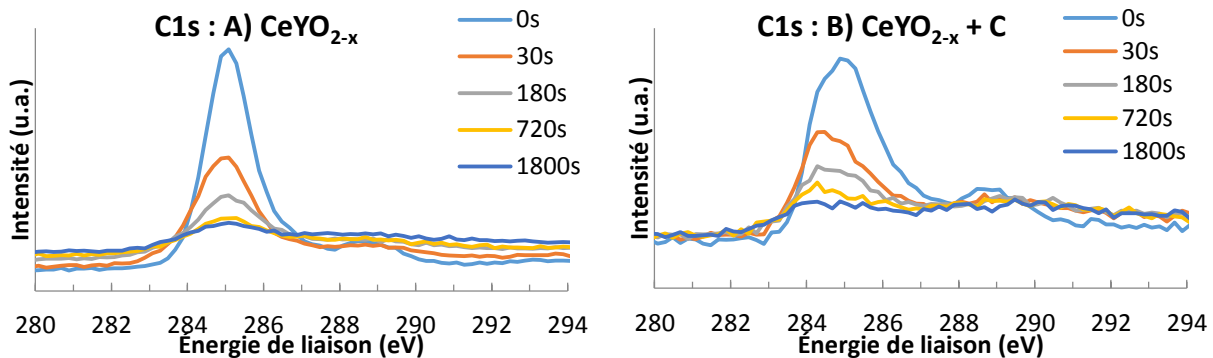


Figure 48. Spectres XPS de l'orbitale 1s du carbone pour A)  $CeYO_{2-x}$  lot 1 (ref) et B)  $CeYO_{2-x}$  lot 1 + C en fonction du temps de décapage (l'épaisseur décapée est de l'ordre de 0,2 nm/s)

Dans un souci de simplification et pour une première approche, la désomation des pics du carbone a été réalisée avec un nombre minimal de pics. Pour  $CeYO_{2-x}$  ref, seule une composante principale correspondant au C de contamination (BE ≈ 285 eV) et une composante relative aux carbonates (BE ≈ 288,5 – 289 eV [145]) ont été mises en évidence. Pour  $CeYO_{2-x}$  lot 1 + C, un pic supplémentaire de faible largeur à mi-hauteur a dû être ajouté (BE ≈ 284 eV, FWHM = 1,2 eV) qui révèle bien la présence du C graphite ajouté initialement et toujours présent après le frittage. C'est d'ailleurs la présence de cette contribution qui permet d'expliquer la forme asymétrique du pic principal du C1s pour cet échantillon. Les résultats sont présentés dans la Figure 49 ci-dessous et les valeurs des énergies et de largeur à mi-hauteur dans le Tableau 15.

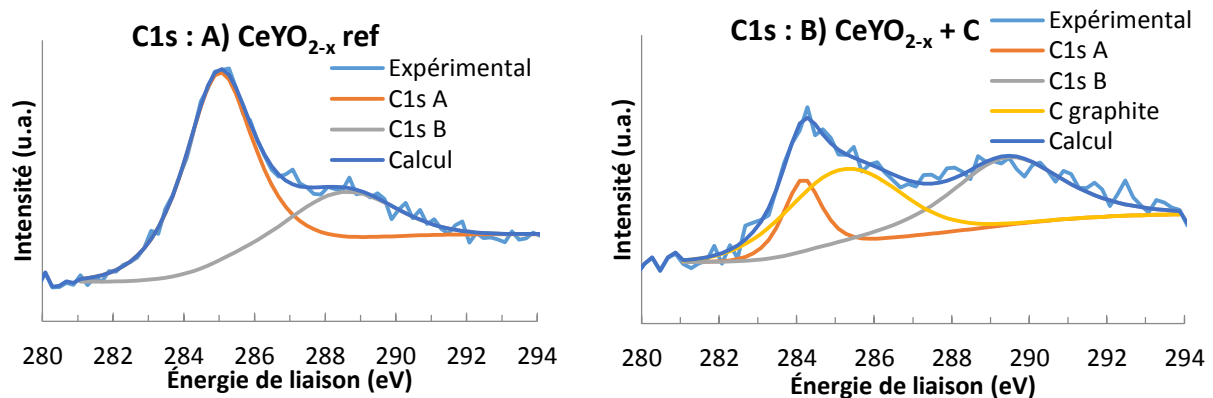


Figure 49. Désomation du spectre XPS de l'orbitale 1s du carbone pour A)  $CeYO_{2-x}$  lot 1 (ref) et B)  $CeYO_{2-x}$  lot 1 + C, pour un temps de décapage égal à 720s

Tableau 15. Énergie de liaison et largeur à mi-hauteur des spectres C 1s pour CeYO<sub>2-x</sub> lot 1 (ref) et CeYO<sub>2-x</sub> lot 1 + C

Temps de décapage (s)	C1s pic A				C1s pic B				C graphite	
	CeYO <sub>2-x</sub> ref		CeYO <sub>2-x</sub> + C		CeYO <sub>2-x</sub> ref		CeYO <sub>2-x</sub> + C		CeYO <sub>2-x</sub> + C	
	BE (eV)	FWHM	BE (eV)	FWHM	BE (eV)	FWHM	BE (eV)	FWHM	BE (eV)	FWHM
30	284,9	1,7	285,1	2,0	288,6	2,3	289,0	2,8	284,3	1,2
180	285,0	2,0	285,0	2,4	288,5	3,2	289,2	3,4	284,2	1,2
720	285,0	2,3	285,2	3,4	288,5	3,5	289,4	3,4	284,2	1,2
1800	284,9	2,5	284,9	3,3	288,4	3,4	289,2	3,4	283,9	1,2

Si ces résultats sont satisfaisants d'un point de vue mathématique, il faut toutefois prendre en compte les éléments suivants :

- Le signal du carbone est faible et il est de plus en plus faible lorsque le décapage avance. L'analyse doit donc être prise avec précautions.
- Les largeurs à mi-hauteur des pics B et C sont importantes (FWHM > 2,5 eV) ce qui signifie qu'il y a vraisemblablement plusieurs contributions à prendre en compte mais qu'il est difficile de les désommer, compte tenu du faible rapport signal sur bruit de ces spectres.

Malgré tout, il est possible d'avancer les points suivants. La présence de C de type carbonate est bien identifiée, y compris pour l'échantillon de référence. Ce pic de faible intensité est vraisemblablement attribuable à des carbonates de contamination post frittage mais en quantité suffisamment faible pour qu'ils ne soient pas visibles sur le signal de Y 3d. Ce n'est pas le cas de l'échantillon CeYO<sub>2-x</sub> + C, pour lequel un pic supplémentaire lié aux carbonates a clairement été mis en évidence dans le spectre Y 3d. De plus, les élargissements des raies de l'échantillon CeYO<sub>2-x</sub> + C qui sont observées par rapport à celles de CeYO<sub>2-x</sub> ref révèlent la présence de différents types de liaisons chimiques impliquant du carbone (ou d'une déstructuration cristalline associée à la présence de carbone) pour CeYO<sub>2-x</sub> lot 1 + C.

**Les résultats obtenus par spectroscopie de photoélectrons X sont en accord avec la spectroscopie d'électrons Auger qui met en évidence la diffusion du carbone graphite au sein de la matrice d'oxyde de cérium yttrié et une réaction au cœur de la matrice. Ainsi, la formation de nouvelles espèces carbonées au sein de la matrice pourrait contribuer à alimenter la création de gaz carbonés en fin de frittage, en particulier lors de la fermeture de la porosité, élément supplémentaire susceptible de contribuer au phénomène de dé-densification.**

## 6 Effet de la densité crue du matériau sur la dé-densification

### 6.1 Modification de la pression de compaction

D'après la bibliographie (Chapitre I, § 4.2.2, p. 36), le phénomène de dé-densification pourrait être favorisé par l'augmentation de la densité crue du matériau. C'est pourquoi ce paramètre est étudié dans la partie suivante. Pour cela, la première solution envisagée a été de modifier la pression de compaction. Un échantillon d'oxyde de cérium yttrié avec ajout de

carbone graphite a donc été pressé sous 350 MPa avant d'être fritté sous Ar / 5 %H<sub>2</sub> + 5800 vpm de H<sub>2</sub>O. La diminution de la pression de compaction de 700 à 350 MPa a engendré une diminution de la densité relative crue du comprimé de 7 %d<sub>th</sub> (Tableau 16). La densité relative crue, obtenue sous 350 MPa est égale à 48 %d<sub>th</sub>, ce qui est inférieur aux densités crues habituellement rencontrées sur le MOX, qui sont de l'ordre de 55-60 %d<sub>th</sub>. Cela confirme d'ailleurs l'intérêt d'augmenter la pression de compaction pour le simulant afin de se rapprocher des caractéristiques du MOX comme Kim *et al* l'ont suggéré [128]. Le comportement au frittage de ces comprimés est présenté en Figure 50.

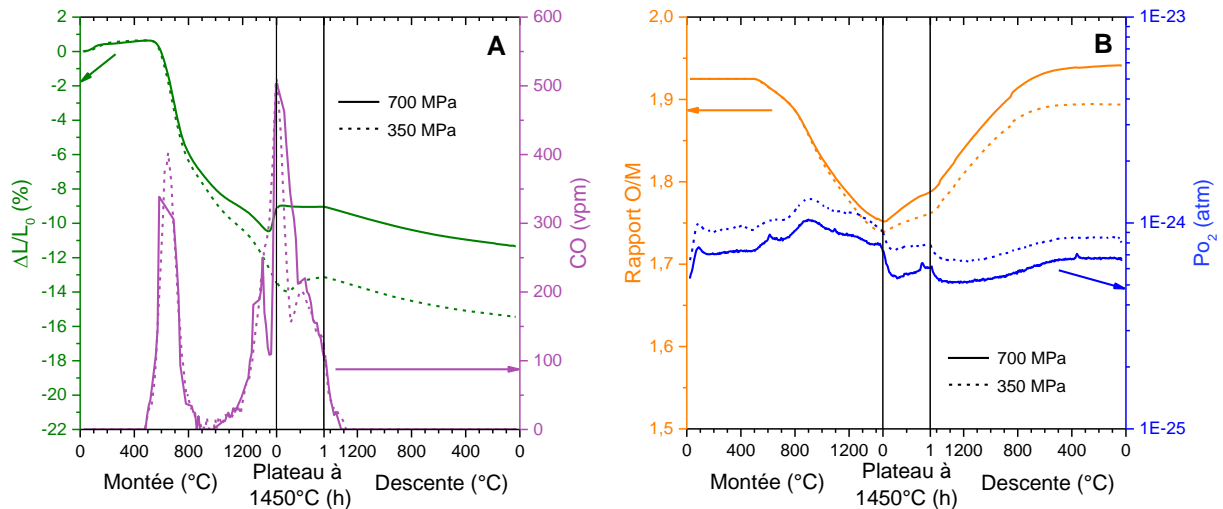


Figure 50. Variations A) du retrait et du taux de CO dégagé et B) du rapport O/M et de la  $P_{O_2}$  au cours du frittage sous Ar / 5 %H<sub>2</sub> + 5800 vpm de H<sub>2</sub>O de CeYO<sub>2-x</sub> lot 1 + C pressé sous 350 et 700 MPa

Le comportement au frittage de ces deux échantillons est quasiment identique jusqu'à 800°C comme le montre la Figure 50 A). Ensuite, le retrait de l'échantillon pressé sous 350 MPa devient plus important, ce qui est à relier à la plus faible valeur de sa masse volumique crue. Les deux échantillons présentent un phénomène de dé-densification. Dans le cas du comprimé pressé sous 350 MPa, ce phénomène se produit non pas à 1400°C lors de la montée en température mais après 14 minutes de palier à 1450°C et se poursuit jusqu'à la fin du palier à 1450°C. L'amplitude du phénomène de dé-densification est de 0,8 % alors qu'il représente 1,5 % de la longueur du comprimé pressé sous 700 MPa. L'augmentation de la densité crue du comprimé se traduit donc par un phénomène de dé-densification exacerbé.

La quantité de carbone oxydé pour chacun de ces deux échantillons est semblable en considérant les incertitudes de mesure (Tableau 16). Toutefois, l'allure des rejets en CO est différente pour ces deux échantillons. Il semblerait qu'il y ait une diminution de la quantité de CO relâchée, visible par un décrochage juste avant le phénomène de dé-densification pour l'échantillon pressé sous 700 MPa ; ce comportement est discuté ci-après (Figure 50 A)).

Tableau 16. Caractéristiques des comprimés de  $CeYO_{2-x}$  lot 1 + C\* lors du frittage sous Ar / 5 %H<sub>2</sub> + 5800 vpm de H<sub>2</sub>O en fonction de la pression de compaction

Pression de compaction (MPa)	Densité relative crue géométrique (%d <sub>th</sub> )	Rapport O/M final par intégration de la Po <sub>2</sub>	Quantité de carbone relâché entre 500 et 900°C (ppm)	Quantité de carbone graphite relâché à T > 1000°C (ppm)	Quantité de carbone relâché totale (ppm)	État de la pastille
350	49 ± 1	1,89	1500 ± 100	3100 ± 155	4600 ± 230	Fissurée
700	55 ± 1	1,94	1500 ± 100	3500 ± 175	5000 ± 250	Cassée

\* : La masse volumique théorique de cet échantillon tient compte du carbone graphite ajouté

La pastille préalablement pressée sous 350 MPa présente un aspect fissuré mais demeure intègre contrairement à la pastille pressée sous 700 MPa (Figure 51). Cette différence de cohésion de la pastille frittée ne semble pas liée aux phénomènes d'oxydoréduction du matériau qui sont semblables (Figure 50 B)). La différence de rapport O/M observée est principalement liée à la variation des rejets en CO de ces deux échantillons qui influencent le calcul du rapport O/M comme explicité précédemment. Par contre, le maximum de retrait observé pour l'échantillon pressé sous 350 MPa intervient plus tard lors du palier. Ce maximum peut être interprété en termes de microstructure comme le début du troisième stade du frittage avec formation de la porosité isolée. Cela signifie que la porosité reste ouverte jusqu'à ce point et que l'oxydation du carbone graphite peut se poursuivre sans piégeage du CO ainsi formé. Cela est cohérent avec le décrochage du rejet de CO observé avant le phénomène de dé-densification pour chacun des échantillons. La quantité de carbone disponible lorsque la porosité se ferme pour l'échantillon pressé sous 350 MPa serait donc plus faible que pour l'autre échantillon. Le phénomène de dé-densification est alors moins important, ce qui génère moins de contraintes mécaniques et de fissuration. La faible tenue mécanique de l'échantillon pressé sous 700 MPa apparaît liée à une multifissuration se produisant pendant le cycle de frittage concomitamment avec le phénomène de dé-densification.

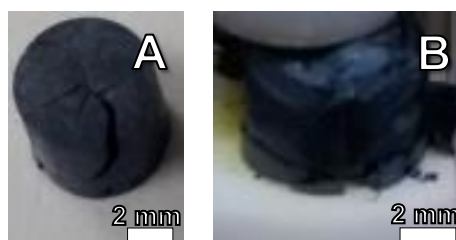


Figure 51. Photos de pastilles de  $CeYO_{2-x}$  lot 1 + C frittées sous Ar / 5 %H<sub>2</sub> + 5800 vpm de H<sub>2</sub>O et préalablement pressées sous A) 350 MPa et B) 700 MPa

## 6.2 Broyage de la poudre

L'augmentation de la densité du compact de poudre peut également être réalisée en modifiant les caractéristiques de la poudre. Ici, l'effet de la modification de la surface spécifique et de la granulométrie de la poudre par le broyage a permis de modifier l'empilement granulaire lors de l'étape de pressage. En effet, le comprimé cru issu d'une poudre broyée présente une densité relative plus élevée de 6 %d<sub>th</sub> par rapport à un comprimé

cru réalisé dans les mêmes conditions avec la poudre brute (Tableau 17). Le comportement au frittage de ces deux échantillons est présenté en Figure 52.

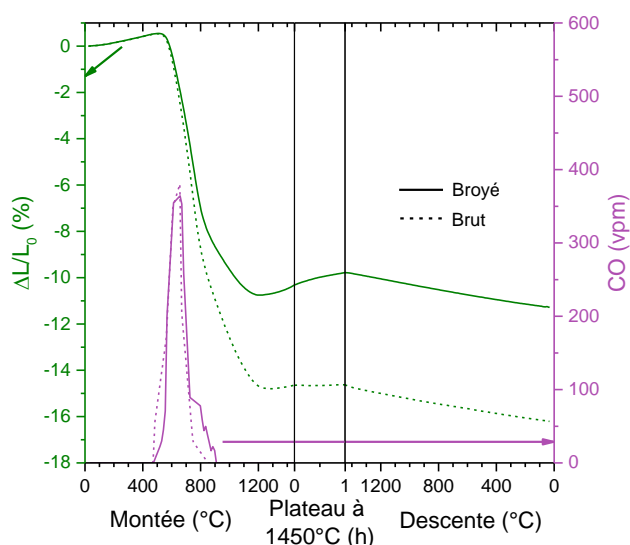


Figure 52. Variations du retrait et du taux de CO dégagé au cours du frittage sous Ar / 5 %H<sub>2</sub> sec (50 vpm de H<sub>2</sub>O) de CeYO<sub>2-x</sub> lot 2 issu d'une poudre brute et broyée

Le comportement au frittage de ces deux comprimés est semblable jusqu'à 700°C. Le comprimé issu de la poudre broyée présente un retrait plus faible entre 700 et 1200°C. Au-delà de 1200°C, le phénomène de dé-densification apparaît nettement et se poursuit durant le palier à 1450°C. Dans le cas du comprimé provenant de la poudre brute (densité crue plus faible), le phénomène de dé-densification ne se poursuit pas lors du palier à 1450°C et est de plus faible amplitude, + 0,2 % contre + 1,0 % pour l'échantillon issu de la poudre broyée. La pastille résultante est alors plus dense que pour la pastille issue d'une poudre broyée : 6,4 et 6,1 g.cm<sup>-3</sup>, respectivement. Cet écart semble principalement lié à l'augmentation de la porosité fermée (Tableau 17). Malgré la modification des caractéristiques de la poudre (non quantifiées ici), cette observation est en accord avec les essais réalisés à différentes pressions de compaction. En effet, pour un échantillon présentant un phénomène de dé-densification, lorsque la densité crue augmente, la diminution de la densité frittée est plus importante (§ 6.1, p. 79).

Le monoxyde de carbone relâché au cours du cycle de frittage présente la même allure et se produit entre 500 et 900°C pour les deux échantillons (Figure 52). La quantité de carbone relâché, calculée par intégration des rejets de CO est sensiblement égale, aux incertitudes de mesure près lors du frittage de ces deux échantillons (Tableau 17).

Tableau 17 : Caractéristiques des comprimés au frittage sous Ar / 5 %H<sub>2</sub> sec (50 vpm de H<sub>2</sub>O) avec et sans broyage de CeYO<sub>2-x</sub> lot 2

Etat de la poudre	Densité relative crue géométrique (%d <sub>th</sub> )	Masse volumique frittée hydrostatique (g.cm <sup>-3</sup> ; %d <sub>th</sub> )	Porosité ouverte (%)	Porosité fermée (%)	Quantité de carbone relâché (ppm)	État de la pastille
Brute	52 ± 1	6,4 ± 0,1 ; 93 ± 1,5	5,7 ± 0,6	1,0 ± 0,9	1600 ± 100	Intègre
Broyée	58 ± 1	6,1 ± 0,1 ; 89 ± 1,5	3,5 ± 0,6	7,4 ± 0,9	1700 ± 100	Intègre

**Ici, la densité crue du comprimé a été augmentée par l'accroissement de la pression de compaction d'une part et par la modification des caractéristiques de la poudre par broyage d'autre part. Il s'est avéré que pour un échantillon présentant un phénomène de dé-densification lors du frittage, cette augmentation de la densité crue exacerbe le gonflement.**

## 7 Bilan

Cette étude a permis de mettre en évidence le lien entre le phénomène de dé-densification et la présence d'impuretés carbonées sur de l'oxyde de cérium yttré. En effet, l'ajout de carbone à la poudre de référence engendre un phénomène important de dé-densification. Par ailleurs, la présence d'oxygène labile est nécessaire pour oxyder le carbone et ainsi provoquer le phénomène de dé-densification. Cet oxygène provient principalement de l'atmosphère de frittage et de la réduction de l'oxyde. Nous avons vu que l'accroissement de la pression partielle d'oxygène augmente considérablement la quantité d'espèces carbonées rejetées et que cela pourrait conduire à la rupture de la pastille. Nous proposons alors le mécanisme suivant pour interpréter ce phénomène.

La réduction de l'oxyde  $CeYO_{2-x}$  par l'atmosphère de frittage libère de l'oxygène, en plus de celui déjà présent dans l'atmosphère. Le carbone solide présent dans le matériau peut réagir avec l'oxygène gazeux ou directement avec l'oxyde pour former des gaz carbonés. Les gaz ainsi créés peuvent alors être piégés à l'intérieur de la porosité fermée, lors du 3<sup>ème</sup> stade du frittage. Ainsi, ils contribuent à augmenter la pression au sein de cette porosité, conduisant à l'augmentation de son volume par fluage du matériau. De plus, la présence de carbone, au sein de la céramique, a été démontrée par des mesures de spectroscopies Auger et XPS. Le carbone diffuse à l'intérieur de la matrice d'oxyde de cérium yttré et peut former de nouvelles espèces telles que des oxycarbonates. La présence de ces espèces et leur décomposition aux températures les plus élevées du frittage pourrait également contribuer au phénomène de dé-densification. L'étude de ce mécanisme fait l'objet du Chapitre IV, p. 139.

Par ailleurs, l'augmentation de la densité crue du comprimé par augmentation de la pression de compaction ou par broyage de la poudre de départ a permis d'exacerber le phénomène de dé-densification. L'augmentation de la densité crue pouvant induire une fermeture précoce de la porosité, favoriserait alors le piégeage des espèces carbonées.

## 8 Orientation des travaux sur matériaux plutonifères

Cette étude en amont a permis d'orienter les points que l'étude sur matériau plutonifère devra prendre en compte :

- Toutes les poudres seront broyées afin de reproduire le procédé de fabrication d'une part et d'exacerber le phénomène de dé-densification d'autre part. En conséquence, une poudre étudiée seule est broyée dans les mêmes conditions que lors de la mise en œuvre d'un mélange de poudres co-broyées contrairement à ce qui est habituellement réalisé.

- Une attention particulière sera donnée aux impuretés carbonées ainsi qu'aux réactions d'oxydo-réduction. Le dispositif mis en place sur simulant est reproduit en boîte-à-gants : un dilatomètre est asservi par le contrôle et la mesure de la pression partielle d'oxygène, par un débitmètre massique ainsi qu'à un micro-chromatographe phase gaz. Cela afin d'identifier et de quantifier les gaz carbonés en lien avec le phénomène de dé-densification. La teneur en carbone dans les poudres initiales sera également quantifiée.

En complément aux mesures dilatométriques, une analyse thermogravimétrique a été mise en place par changement de la tête de mesure et du porte échantillon. Il s'agit ici d'utiliser le même four, ainsi que la même instrumentation associée, dans le but de recouper les données obtenues à partir des variations de la pression partielle d'oxygène et des gaz carbonés dégagés. Cela n'a pas pu être mis en place lors de l'étude sur simulant.

L'étude de ce phénomène sur le MOX est plus complexe à aborder de par la présence de 3 constituants :  $\text{UO}_2$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8$  et  $\text{PuO}_2$ . Afin d'identifier et de comprendre la contribution de chacun de ces constituants, les différentes poudres seront étudiées seules après broyage (comme explicité ci-dessus), en mélange binaire (deux constituants) cobroyé afin d'identifier d'éventuelles interactions entre les différents pôles et en mélange ternaire (trois constituants) cobroyé.

Afin d'étudier l'impact de différents teneurs en  $\text{U}_3\text{O}_8$  et en  $\text{PuO}_2$ , différents mélanges ont été étudiés. Le mélange primaire, non dilué, à 29 %<sub>at</sub> de  $\text{PuO}_2$ , teneur envisagée pour les réacteurs du futur, et 35,5 %<sub>at</sub> de  $\text{U}_3\text{O}_8$  afin d'obtenir une même teneur que pour  $\text{UO}_2$ . De plus, le mélange dilué avec  $\text{UO}_2$  non broyé à 10 %<sub>at</sub> de  $\text{PuO}_2$  a été étudié, abaissant ainsi la teneur à 12,2 %<sub>at</sub> de  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Ces deux mélanges, en plus des pôles purs (100%), permettent l'étude de trois teneurs en  $\text{U}_3\text{O}_8$  et en  $\text{PuO}_2$ .

Pour finir, afin de découpler les effets liés à l'ajout de  $\text{U}_3\text{O}_8$  des effets liés aux impuretés carbonées engendrées par l'ajout de  $\text{U}_3\text{O}_8$ , trois poudres  $\text{U}_3\text{O}_8$  seront mises en œuvre :

- $\text{U}_3\text{O}_8$ -A ex-oxalique : il s'agit de la poudre  $\text{U}_3\text{O}_8$  de référence dont les premiers résultats ont été présentés précédemment (Introduction, § 2, p. 4).
- $\text{U}_3\text{O}_8$ -B ex-oxalique carbone : c'est une poudre  $\text{U}_3\text{O}_8$  dans laquelle des résidus oxaliques sont toujours présents et augmentent considérablement la teneur en carbone de la poudre.
- $\text{U}_3\text{O}_8$ -C ex- $\text{UO}_2$  : c'est une poudre  $\text{U}_3\text{O}_8$ , obtenue par la calcination de  $\text{UO}_2$  mis en œuvre dans cette étude et dont la teneur en carbone est très faible mais qui présente une morphologie différente de celle des poudres  $\text{U}_3\text{O}_8$  provenant d'une synthèse oxalique.

Afin d'étudier tous ces paramètres, la grille expérimentale qui a été mise en œuvre est présentée dans le Tableau 18.

Tableau 18. Grille expérimentale des essais à réaliser sur des matériaux plutonifères

Poudres	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> -A	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> -B	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> -C	UO <sub>2</sub> VH	PuO <sub>2</sub>
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> -A ex-oxalique	100%			35,5 %U(U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ) + 35,5 %U(UO <sub>2</sub> ) + 29%Pu	
				35,5 %U(U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ) + 35,5 %U(UO <sub>2</sub> ) + 10% Pu	
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> -B ex-oxalique carbone		100%		35,5 %U(U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ) + 35,5 %U(UO <sub>2</sub> ) + 29%Pu	
				35,5 %U(U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ) + 35,5 %U(UO <sub>2</sub> ) + 10% Pu	
				35,5 %U(U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ) + 64,5 %U(UO <sub>2</sub> )	
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> -C ex-UO <sub>2</sub>			100%	35,5 %U(U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ) + 35,5 %U(UO <sub>2</sub> ) + 29%Pu	
				35,5 %U(U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ) + 35,5 %U(UO <sub>2</sub> ) + 10% Pu	
UO <sub>2</sub> VH				100%	71 %U(UO <sub>2</sub> ) + 29 %Pu
					90 %U(UO <sub>2</sub> ) + 10 %Pu
PuO <sub>2</sub>					100%





# CHAPITRE III : Incorporation de $U_3O_8$ dans le procédé de fabrication

*Cette partie est consacrée à l'étude de l'impact de  $U_3O_8$  sur la densification et l'homogénéité du matériau obtenu au cours du procédé de fabrication du combustible nucléaire. Une attention particulière est donnée à l'analyse du comportement au frittage ainsi qu'à la caractérisation des pastilles frittées, afin de pouvoir identifier l'impact de cette nouvelle matière première, élément essentiel de ce sujet de thèse. A travers ces travaux, le phénomène de dé-densification provoqué par l'ajout de  $U_3O_8$  est également appréhendé. Le mécanisme à l'origine de ce phénomène fera l'objet du dernier chapitre.*

1	Matières et méthodes.....	89
1.1	Matières premières .....	89
1.2	Broyage et co-broyage.....	95
1.3	Tamissage et dilution .....	98
1.4	Pressage .....	99
1.5	Frittage.....	99
1.6	Stabilité thermique.....	104
1.7	Caractérisation des échantillons .....	104
2	Frittage des pôles purs broyés .....	104
2.1	Dioxyde d'uranium.....	105
2.2	Dioxyde de plutonium .....	107
2.3	Les octaoxydes de triuranium.....	110
3	Frittage des mélanges mères avec et sans $U_3O_8$ .....	113
3.1	Densité et stabilité thermique .....	113
3.2	$U_3O_8$ et dé-densification .....	118
4	Frittage des mélanges dilués avec et sans $U_3O_8$ .....	126
5	Effet de $U_3O_8$ sur l'homogénéité U / Pu .....	128
6	Bilan .....	134



## 1 Matières et méthodes

### 1.1 Matières premières

Pour que la compréhension des différents impacts et phénomènes liés à l'ajout de  $U_3O_8$ , soit significative et transposable, l'obtention d'un combustible MOX de laboratoire, représentatif du combustible industriel obtenu par le procédé "Mélox Process" a été recherché. Celui-ci doit alors respecter les différents critères suivants :

- des pastilles saines, sans défauts macroscopiques,
- des pastilles denses, dont la densité frittée avoisine 95 % $d_{th}$ ,
- une microstructure standard des amas (U, Pu) $O_2$ , répartis de manière homogène dans la matrice  $UO_2$  ; le diamètre effectif du plus gros amas plutonifère doit être strictement inférieur à 400  $\mu m$  et le diamètre effectif moyen de ces amas doit être inférieur à 50  $\mu m$ ,
- un rapport O/M stœchiométrique, égal à 2,000,
- des pastilles stables thermiquement, dont la densité frittée n'évolue pas durant un traitement thermique post frittage.

Pour cette étude et répondre ainsi à ces spécifications, les différentes techniques utilisées et les matières premières mises en œuvre sont décrites ci-après. Leurs principales caractéristiques sont synthétisées dans le Tableau 19.

Tableau 19. Caractéristiques des matières premières

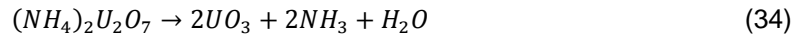
Poudre	Surface spécifique ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	Masse volumique théorique par DRX ( $g \cdot cm^{-3}$ )	Teneur en carbone (ppm)
$UO_2$ TU2-48	$3,7 \pm 0,2$	10,96	$140 \pm 60$
$PuO_2$ M401	$5,7 \pm 0,3$	11,47	$190 \pm 60$
$U_3O_8$ ex-oxalique	$0,8 \pm 0,1$ *	8,39	$> 700 \pm 70$
$U_3O_8$ ex-oxalique carbone	$1,8 \pm 0,1$	8,39	$1400 \pm 70$
$U_3O_8$ ex- $UO_2$	$2,2 \pm 0,1$	8,39	$< 140 \pm 60$

\* Mesure effectuée par un autre laboratoire

La masse volumique théorique par DRX est calculée en tenant compte de l'isotopie de chacun des lots étudiés, présentée ci-après. Le volume de la maille est calculé pour  $UO_2$  TU2-48 et  $PuO_2$  M401 à l'aide des paramètres de maille donnés dans la littérature, soit 5,470 Å [53-55] et 5,396 Å [27,56] pour  $UO_{2,00}$  et  $PuO_{2,00}$ , respectivement. Le volume de la maille des différentes poudres de  $U_3O_8$  mises en œuvre est calculé à partir des paramètres de maille déterminés expérimentalement et présentés dans le Tableau 22 (§ 1.1.3, p. 92). Les poudres  $UO_2$ ,  $PuO_2$  et  $U_3O_8$  ex- $UO_2$  présentent toutes les trois une teneur en carbone inférieure à 200 ppm en opposition aux deux poudres  $U_3O_8$  issues de synthèse oxalique. Ces dernières possèdent une importante quantité de carbone, supérieure à 700 ppm pour  $U_3O_8$  ex-oxalique et égale à 1400 ppm dans le cas de  $U_3O_8$  ex-oxalique carbone (Tableau 19). L'augmentation de la quantité de carbone engendrée par l'ajout de ces poudres pourrait induire de la dédensification comme vu dans le Chapitre précédent.

## 1.1.1 Le dioxyde d'uranium

La poudre de dioxyde d'uranium ( $\text{UO}_2$ ) utilisée dans le cadre de cette étude a été fabriquée à l'usine Areva NC de Pierrelatte par le procédé dit "voie humide" [146]. Le nitrate d'uranyle, de formule chimique  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  est précipité par ajout d'ammoniaque,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , en diuranate d'ammonium (ADU) :  $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ . Ces particules sont ensuite atomisées, séchées et calcinées à  $700^\circ\text{C}$  sous air selon la réaction (34) :



L'oxyde  $\text{UO}_3$  ainsi obtenu est réduit sous  $\text{H}_2$  à la même température afin d'obtenir une poudre de  $\text{UO}_2$ . Lors de cette étude, le lot TU2-48 a été mis en œuvre.

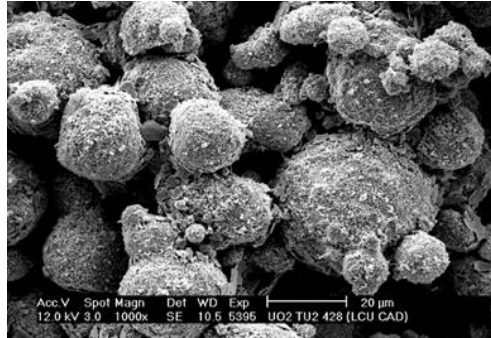


Figure 53. Cliché MEB de la poudre  $\text{UO}_2$ , lot TU2-48

L'observation de cette poudre au MEB (Figure 53) révèle des agglomérats sphériques d'environ  $20\ \mu\text{m}$ . De par sa morphologie sphérique, la poudre  $\text{UO}_2$  est reconnue pour avoir une bonne coulabilité. Il est à noter que la poudre de  $\text{UO}_2$  s'oxyde à température ambiante [147], même lorsqu'elle est stockée sous l'atmosphère inerte d'une boîte-à-gants ( $\text{N}_2 + \approx 50\ \text{vpm}$  de  $\text{H}_2\text{O}$ ). La poudre appelée dioxyde d'uranium est alors légèrement sur-stœchiométrique et se note  $\text{UO}_{2+x}$  avec  $x$  l'écart à la stœchiométrie. Cet écart a été mesuré à partir de l'analyse thermogravimétrique réalisée afin d'oxyder cette poudre en  $\text{U}_3\text{O}_8$  (§ 1.1.3.2, p. 93). Le gain de masse de la poudre  $\text{UO}_2$  est de  $+2,7\ \%\text{mas.}$ , auquel il est nécessaire de soustraire la perte de masse due aux impuretés adsorbées qui est de  $-0,1\ \%\text{mas.}$  Ainsi, le gain de masse lié à l'oxydation de  $\text{UO}_{2+x}$  en  $\text{U}_3\text{O}_8$  est de  $+2,8\ \%\text{mas.}$  Le rapport oxygène sur uranium initial ( $\text{O}/\text{U}_i$ ) de la poudre peut être calculé en connaissant le rapport  $\text{O}/\text{U}$  final ( $\text{O}/\text{U}_f = 8/3$ ) ainsi que les masses des échantillons avant et après le cycle d'oxydation (équation (35)).

$$\frac{\text{O}}{\text{U}_i} = \frac{m_{\text{O}_i}}{m_{\text{O}_f}} \frac{\text{O}}{\text{U}_f} \quad (35)$$

La masse d'oxygène initiale ( $m_{\text{O}_i}$ ) et finale ( $m_{\text{O}_f}$ ) est calculée d'après les équations (36) et (37), respectivement :

$$m_{oi} = m_{of} - \Delta m \quad (36)$$

$$m_{of} = m_f \frac{\frac{8}{3} M_O}{\frac{8}{3} M_O + M_U} \quad (37)$$

Avec  $M_O$  la masse molaire de l'oxygène et  $M_U$  la masse molaire de l'uranium, calculée à partir de la masse molaire de chaque isotope pondérée par son pourcentage atomique, Tableau 20.

Tableau 20. Composition isotopique de la poudre  $UO_2$ , lot TU2-48 au 24/02/2017

Isotope	$^{234}U$	$^{235}U$	$^{236}U$	$^{238}U$
Teneur isotopique (% $U_{tot}$ )	ND	0,23	ND	99,77

ND : Non déterminé

Ce calcul considère que la prise de masse de + 2,8 %<sub>mas</sub> correspond uniquement à l'oxydation de  $UO_{2+x}$ , l'élimination des espèces adsorbées ayant été soustraite (- 0,1 %<sub>mas</sub>). Le rapport O/M calculé par cette méthode est égal à  $2,19 \pm 0,03$  en négligeant toutefois la présence d'impuretés.

### 1.1.2 Le dioxyde de plutonium

La poudre de  $PuO_2$  (dioxyde de plutonium) a été produite à l'usine ex-COGEMA de Marcoule. Au contact de l'acide oxalique, le nitrate de plutonium  $Pu(NO_3)_4$  précipite sous forme d'oxalate de plutonium de formule  $Pu(C_2O_4)_2 \cdot nH_2O$ . Celui-ci est ensuite calciné sous air à 650°C pour former  $PuO_2$ . Le lot M401 a été mis en œuvre ici.

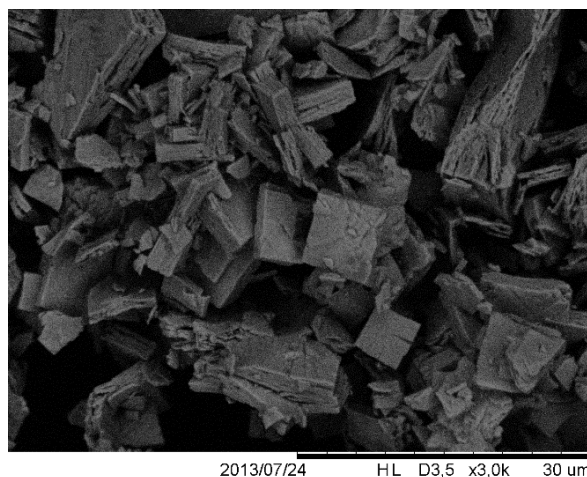


Figure 54. Cliché MEB de la poudre  $PuO_2$ , lot M401

Cette poudre se présente sous forme de parallélépipèdes dont la plus grande longueur peut atteindre quelques dizaines de  $\mu m$  (Figure 54). Cette morphologie en "feuillettes", ou en "plaquettes" est typique d'une poudre synthétisée par voie oxalique, bien que d'autres morphologies soient possibles. L'isotopie du lot utilisé, à la date du 15/03/2016, est présentée dans le Tableau 21. Cette poudre est connue pour être légèrement sous-stœchiométrique, de formule  $PuO_{2-x}$ . La valeur du rapport O/M de la poudre est égal  $2,00 \pm 0,03$ , le faible écart à la stœchiométrie étant compris dans l'incertitude, le lot sera nommé  $PuO_2$  dans ce document.

Tableau 21. Composition isotopique de la poudre  $\text{PuO}_2$ , lot M401 au 15/03/2016

Isotope	$^{238}\text{Pu}$	$^{239}\text{Pu}$	$^{240}\text{Pu}$	$^{241}\text{Pu}$	$^{242}\text{Pu}$	$^{241}\text{Am}$ (ppm)
Teneur isotopique (% $\text{Pu}_{\text{tot}}$ )	0,133	79,510	18,644	1,083	0,632	18847

### 1.1.3 Les octaoxydes de triuranium

Les poudres d'octoxydes de triuranium ( $\text{U}_3\text{O}_8$ ) étudiées ont été obtenues par différentes voies qui sont présentées ci-après. Du point de vue cristallographique, quelle que soit la méthode de synthèse, ces poudres sont monophasées et présentent une structure orthorhombique, de groupe d'espace  $C2mm$  caractéristique de  $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$  [70]. Les diffractogrammes correspondants sont présentés sur la Figure 55.

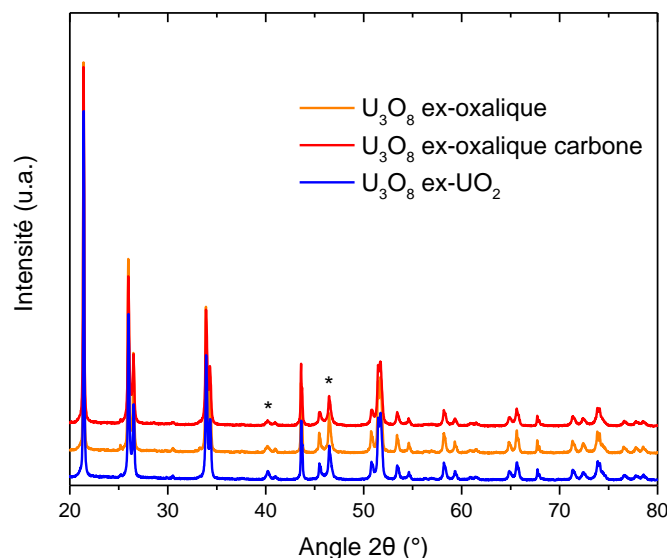


Figure 55. Diffractogrammes des différents  $\text{U}_3\text{O}_8$  entre  $20^\circ$  et  $80^\circ$  ; les astérisques (\*) représentent les réflexions du ruban en Pt

Les paramètres de maille obtenus pour chacune de ces poudres sont présentés dans le Tableau 22.

Tableau 22. Données cristallographiques et résultats d'affinement DRX des différents  $\text{U}_3\text{O}_8$ 

Échantillon	Structure	Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)
$\text{U}_3\text{O}_8$ ex-oxalique	Orthorhombique	$C2mm$	$6,720 \pm 0,001$	$11,957 \pm 0,001$	$4,147 \pm 0,001$
$\text{U}_3\text{O}_8$ ex-oxalique carbone			$6,723 \pm 0,001$	$11,950 \pm 0,001$	$4,147 \pm 0,001$
$\text{U}_3\text{O}_8$ ex- $\text{UO}_2$			$6,718 \pm 0,001$	$11,959 \pm 0,001$	$4,147 \pm 0,001$

La structure cubique à faces centrées, caractéristique de  $\text{UO}_2$ , de même que les phases  $\text{U}_4\text{O}_9$  et  $\text{U}_3\text{O}_7$  sont absentes pour chacun des lots analysés. La présence de telles phases est toutefois possible si elles constituent moins de 2 à 5 % $_{\text{mas}}$  du mélange (seuil de détection d'une phase). Les faibles variations du paramètre de maille identifiées entre les différentes poudres ne permettent pas de relever une différence significative entre ces lots.

1.1.3.1  $U_3O_8$  ex-oxalique et  $U_3O_8$  ex-oxalique carbone

Ces poudres  $U_3O_8$  ont été produites à l'usine Areva de Bessines. L'oxalate d'uranium  $U(C_2O_4)_2 \cdot nH_2O$  est obtenu par précipitation à partir du nitrate d'uranium et de l'acide oxalique  $C_2H_2O_4$ .

L'oxalate a ensuite été calciné sur le centre CEA de Marcoule au laboratoire des technologies avancées des procédés (LTAP) pour obtenir  $U_3O_8$  ex-oxalique. Le cycle de calcination consiste en une montée à  $20^\circ C/min$  jusqu'à  $700^\circ C$  sans plateau sous  $N_2 / 80 \% O_2$ .

La poudre  $U_3O_8$  ex-oxalique carbone a été calcinée à l'usine Areva de Bessines et contient des résidus d'oxalates qui augmentent considérablement la teneur en carbone de la poudre.

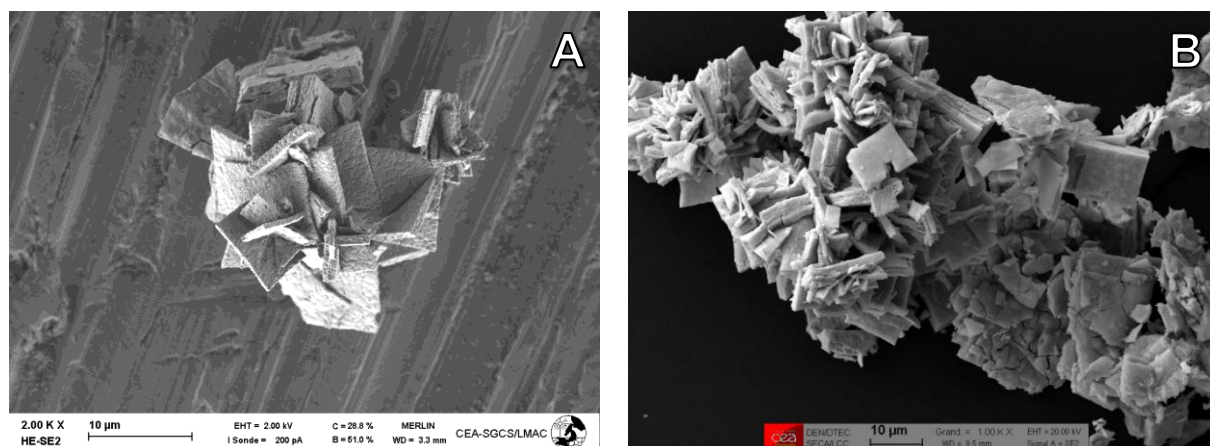


Figure 56. Cliché MEB de la poudre A)  $U_3O_8$  ex-oxalique et B) ex-oxalique carbone

Les deux poudres de  $U_3O_8$  ainsi obtenues se présentent sous la forme de plaquettes enchevêtrées plus ou moins poreuses allant jusqu'à une dizaine de  $\mu m$  de côté (Figure 56). Les deux poudres possèdent une faible surface spécifique égale à 0,8 et 1,8  $m^2/g$  pour  $U_3O_8$  ex-oxalique et  $U_3O_8$  ex-oxalique carbone, respectivement (Tableau 19, p. 89). La teneur en carbone de  $U_3O_8$  ex-oxalique carbone (contenant des résidus d'oxalates), égale à 1400 ppm est supposée plus importante que celle de  $U_3O_8$  ex-oxalique, supérieure à 700 ppm mais n'ayant pas pu être déterminée précisément par manque de matière. La teneur en carbone de chacune de ces poudres est nettement supérieure à celles rencontrées sur les poudres  $UO_2$  et  $PuO_2$ , inférieures à 200 ppm (Tableau 19, p. 89).

La composition isotopique de ces deux poudres est identique (Tableau 23). La faible différence observée par rapport à l'isotopie du lot  $U_3O_8$  ex- $UO_2$  (Tableau 20, p. 91) a peu d'effet sur la masse molaire de l'oxyde ( $UO_{2,67}$ ), égale à  $280,7 g \cdot mol^{-1}$  pour chacun de ces oxydes.

Tableau 23. Composition isotopique des poudres  $U_3O_8$  ex-oxalique et  $U_3O_8$  ex-oxalique carbone au 24/02/2017

Isotope	$^{234}U$	$^{235}U$	$^{236}U$	$^{238}U$
Teneur isotopique (% $U_{tot}$ )	ND	0,71	ND	99,29

1.1.3.2  $U_3O_8$  ex- $UO_2$ 

La poudre  $U_3O_8$  ex- $UO_2$  a été obtenue par calcination de  $UO_2$  TU2-48 sous  $N_2 / 20 \% O_2$ . Les rampes de montée et de descente en température ont été fixées à  $250^\circ C/h$



avec un plateau de 2 heures à 500°C. Cette température a été sélectionnée sur la base des travaux de Song *et al* [9] qui ont oxydé une pastille de  $\text{UO}_2$  à 400°C pendant 3 heures sous air. Ici la température a été augmentée afin d'assurer l'oxydation complète d'un lit de poudre de  $\text{UO}_2$  tout en favorisant la diminution de la surface spécifique de la poudre comme Bae *et al* l'ont observé durant leurs travaux [148]. Ce cycle a tout d'abord été testé par analyse thermogravimétrique afin de confirmer l'oxydation totale de  $\text{UO}_{2+x}$  en  $\text{U}_3\text{O}_8$ .

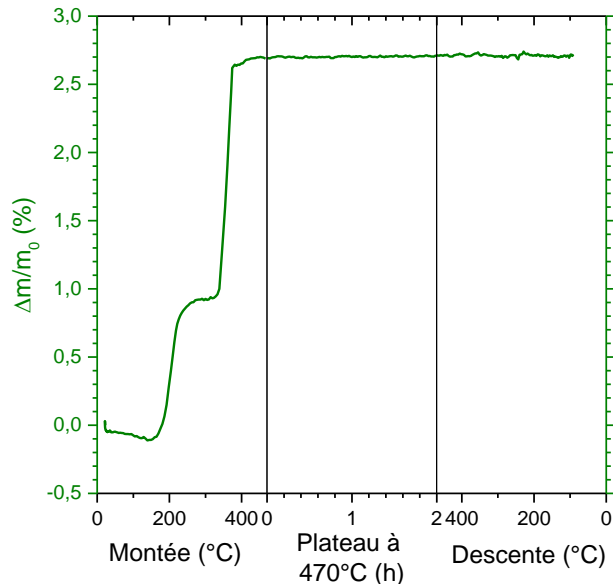


Figure 57. Variation de masse de  $\text{UO}_2$  au cours du cycle thermique d'oxydation sous  $\text{N}_2/20\% \text{O}_2$

La variation de masse enregistrée lors de ce traitement présente tout d'abord une perte de masse jusqu'à environ 150°C (Figure 57), correspondant à la désorption des impuretés, principalement  $\text{H}_2\text{O}$ . L'oxydation de  $\text{UO}_{2+x}$  en  $\text{U}_3\text{O}_8$  se déroule en quatre étapes :  $\text{UO}_{2+x}$  est en partie oxydé en  $\text{U}_4\text{O}_9$ , ensuite la partie restante de  $\text{UO}_{2+x}$  est oxydée en  $\text{U}_4\text{O}_9$ , simultanément à l'oxydation de  $\text{U}_4\text{O}_9$  en  $\text{U}_3\text{O}_7$  et enfin, l'oxydation de  $\text{U}_3\text{O}_7$  en  $\text{U}_3\text{O}_8$  se produit en deux étapes [149]. L'analyse thermogravimétrique a permis de révéler deux de ces étapes. L'une se produisant entre 150 et 300°C correspond à l'oxydation de  $\text{UO}_{2+x}$  en  $\text{U}_4\text{O}_9$ ,  $\text{U}_3\text{O}_7$  ainsi qu'une faible quantité de  $\text{U}_3\text{O}_8$  [150,151]. L'autre étape, identifiée entre 300 et 400°C correspond à la formation de la phase  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Bien que la température de l'échantillon était, pour cet essai, de 470°C alors que la température de régulation était fixée à 500°C, l'échantillon ne présente pas de variation de masse significative au-delà de 400°C ni pendant le palier de 2 heures à 470°C. Lors de ce cycle thermique, le gain de masse de la poudre  $\text{UO}_2$  est de + 2,7 %<sub>mas</sub>. Le même gain de masse a été obtenu lors de l'oxydation d'une plus grande quantité (environ 20 g) de  $\text{UO}_2$  dans le four en suivant le même cycle thermique. L'observation de la poudre au MEB est présentée en Figure 58.

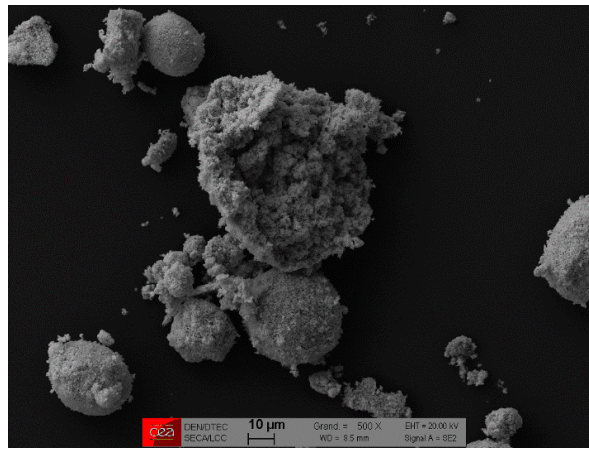


Figure 58. Cliché MEB de la poudre  $U_3O_8$  ex- $UO_2$

La Figure 58, révèle une morphologie sous forme de sphérules éclatées, d'environ 20  $\mu m$ . L'éclatement des sphérules de  $UO_2$  est très certainement lié à l'augmentation du volume cristallographique de 36 % généré par l'oxydation de  $UO_2$  en  $U_3O_8$  [150,152]. La surface spécifique de la poudre obtenue est proche de celle de  $U_3O_8$  ex-oxalique carbone,  $2,2 m^2.g^{-1}$  pour  $1,8 m^2.g^{-1}$  respectivement (Tableau 19, p. 89).

L'isotopie de ce lot est identique à celle du lot  $UO_2$  TU2-48, présentée dans le Tableau 20, p. 91.

## 1.2 Broyage et co-broyage

Afin d'éviter la ségrégation des différentes poudres, les poudres sont préalablement mélangées avant d'être micronisées dans un broyeur à boulets prototypique DIMEO. L'étape de co-broyage à sec a pour but de microniser les poudres afin d'augmenter leur homogénéité et ainsi limiter la taille des amas uranifères et plutonifères dans les mélanges. Lors de cette étude, les pôles purs ont également été broyés afin de favoriser l'identification du phénomène de dé-densification tout en demeurant fidèle au procédé de fabrication. Les conditions de broyage sont fixées et identiques quel que soit le lot traité.

Le dispositif de broyage est constitué d'un bol de broyage, aussi appelé jarre, d'une grille permettant de laisser passer la poudre, mais pas les corps broyants (boulets) dans la cuve en plexiglass afin de réaliser la vidange du broyeur (Figure 59).

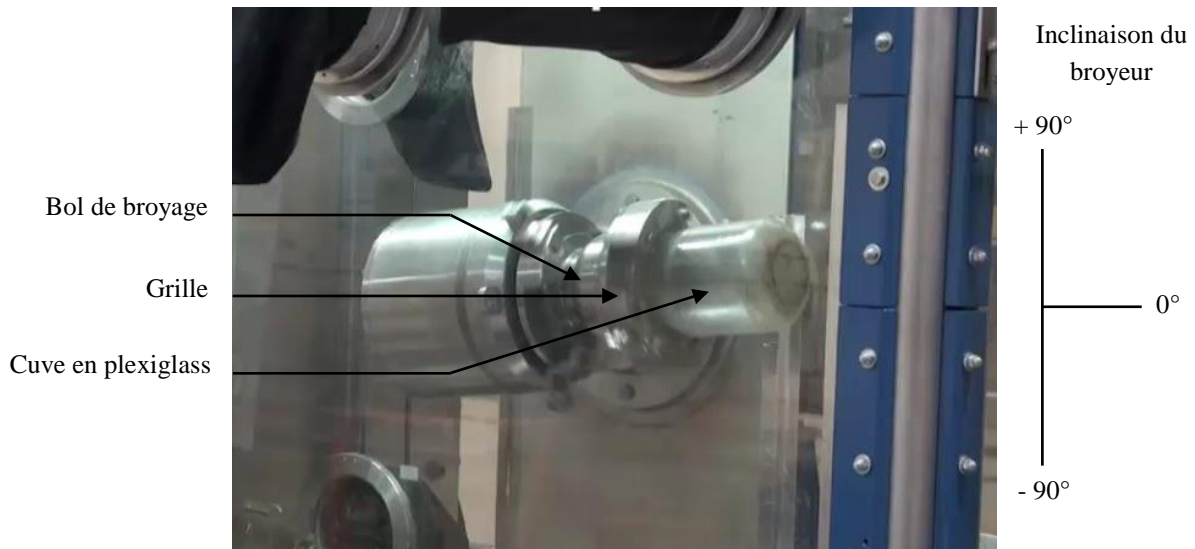


Figure 59. Photo du dispositif de broyage implémenté en boîte-à-gants

Lors de cette étude, 20 g de matière sont introduits dans le bol de broyage de 0,5 L recouvert d'un alliage d'uranium et de titane. Les galets, constitués du même alliage et de forme orthocylindrique 12x12 mm sont également ajoutés dans la jarre. Les conditions de broyage sont déterminées par le calcul des coefficients J, U et K. Ceux-ci correspondent respectivement au rapport du volume apparent de galet au volume utile du bol de broyage, au rapport du volume apparent de la poudre au volume vide entre les galets et au rapport de la masse des galets à la masse de poudre.

Lors de son travail de thèse, Seiss [153] a démontré que le mécanisme prépondérant dans ce type de broyeur est le régime de cascade lié à la forte densité des galets. L'amélioration de l'efficacité de ce mécanisme consiste à augmenter la charge des galets, diminuer la taille élémentaire des galets et augmenter la vitesse de rotation.

La masse de poudre étant fixée à 20 g afin d'optimiser la consommation de matière nucléaire disponible en quantité limitée, l'augmentation de la charge des galets ne peut être réalisée qu'à travers la variation du facteur U. Ce facteur doit être idéalement compris entre 0,6 et 1,1 ; c'est pourquoi il a été fixé à 0,6. Les plus petits galets disponibles ont été utilisés : 12x12 mm et la vitesse de rotation a été fixée à 60 tr.min<sup>-1</sup>.

Le cycle de broyage est constitué de 3 étapes avec différentes inclinaisons de la jarre et une vitesse de rotation constante de 60 tr.min<sup>-1</sup>. Tout d'abord, le bol de broyage est successivement positionné à +60° et +30° (se référer à la Figure 59, p. 96 pour les différentes positions angulaires) pendant 2 minutes sur chaque position angulaire afin de favoriser le décolmatage de la poudre. Le broyeur est ensuite incliné à +10° pendant 30 minutes. Ce cycle est répété 8 fois pour une durée totale de 4 heures et 32 minutes, temps nécessaire pour obtenir la micronisation du mélange. Une fois le cycle terminé, le broyeur est placé à +90° en attente de la vidange.

La vidange est effectuée à la même vitesse de rotation de façon semi-automatique en basculant successivement le broyeur à +70, +50, +30 et +10° pendant environ 20 secondes sur chaque position angulaire. Le broyeur est ensuite abaissé à -20° afin que la poudre s'écoule dans le réceptacle en plexiglass jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'écoulement (poudre

bloquée par les galets contre la grille). Le broyeur est alors remonté à  $-2^\circ$  pendant environ 15 secondes avant d'être à nouveau abaissé à  $-20^\circ$ . Cette étape est répétée plusieurs fois jusqu'à ce qu'une quantité de poudre suffisante soit présente dans le bol en plexiglass. Une vidange intermédiaire est alors réalisée en abaissant le broyeur à  $-90^\circ$  afin de récupérer la poudre présente dans le bol en plexiglass. Le cycle de vidange est alors réitéré pour une durée totale de 20 minutes. Les vidanges intermédiaires sont réalisées à 7, 14 et 20 minutes. Pour une masse initiale de 20 g, une quantité de matière, généralement comprise entre 2 et 3 g est mise en rétention suite à l'étape de broyage.

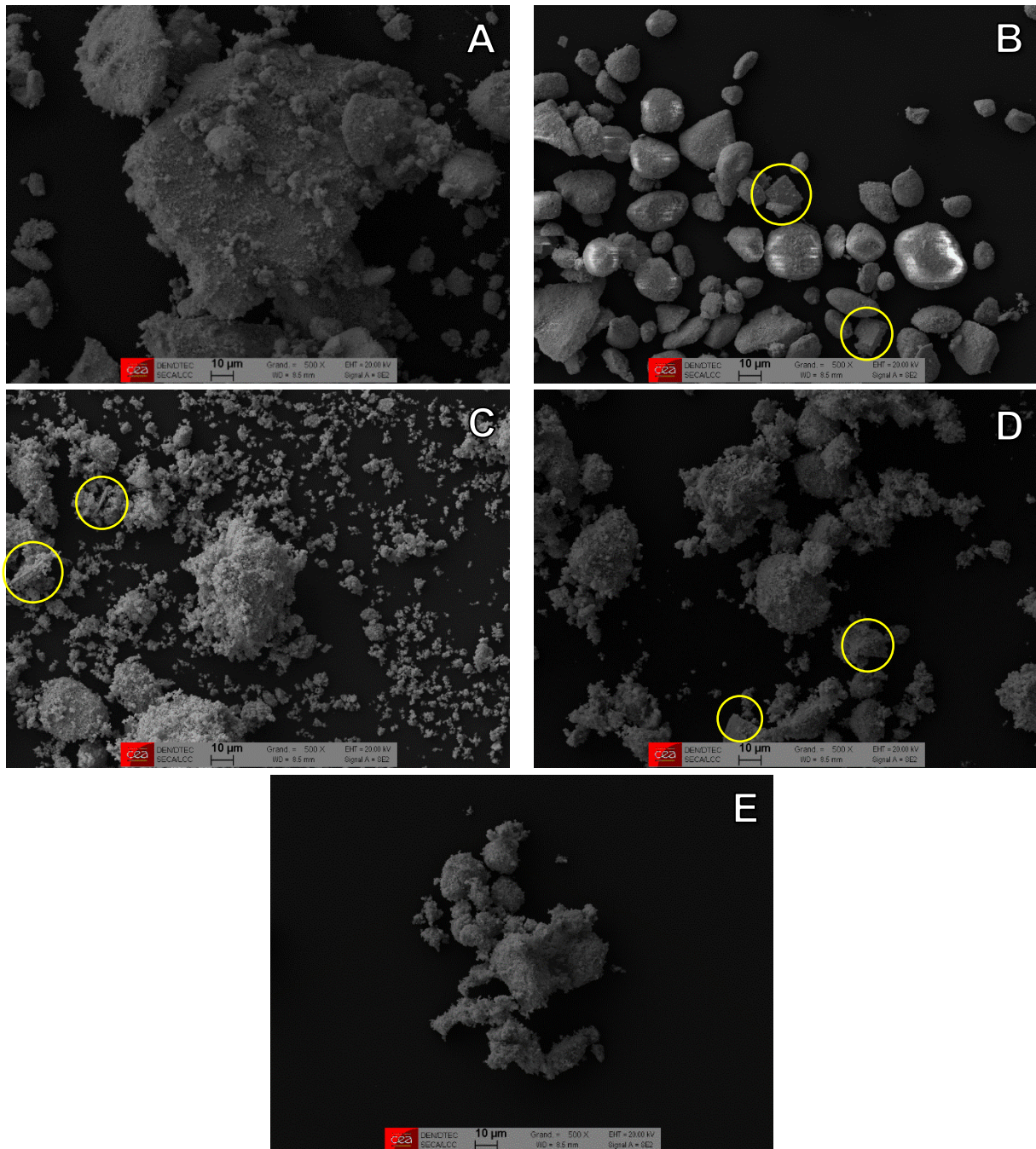


Figure 60. Clichés MEB des poudres broyées de A)  $UO_2$ , B)  $PuO_2$ , C)  $U_3O_8$  ex-oxalique, D)  $U_3O_8$  ex-oxalique carbone et E)  $U_3O_8$  ex- $UO_2$  ; les morceaux de plaquettes résiduels sont cerclés en jaune

Dans ces conditions, le broyage des pôles purs a permis de modifier la morphologie des poudres utilisées. Les poudres se présentant initialement sous forme de plaquettes :  $PuO_2$ ,

$U_3O_8$  ex-oxalique et  $U_3O_8$  ex-oxalique carbone, se sont "arrondies" et les fines particules ainsi générées sont agglomérées (Figure 60 B, C et D). Des morceaux de plaquettes résiduels sont toujours présents, en faible quantité, dans chacune de ces poudres et sont cerclés de jaune sur la Figure 60. Toutes les poudres se présentent sous formes d'agglomérats plus ou moins sphériques pouvant atteindre plusieurs dizaines de micromètres et de particules fines. Il peut être noté que la poudre  $UO_2$  semble avoir formé des agglomérats de tailles plus importantes lors du broyage. La plus grande longueur de celui présenté dans le cliché A) est d'environ 120  $\mu m$ .

Tableau 24. Caractéristiques des matières premières avant et après broyage

Poudre	Surface spécifique avant broyage ( $m^2.g^{-1}$ )	Surface spécifique après broyage ( $m^2.g^{-1}$ )	Variation de la surface spécifique lors du broyage (%)
$UO_2$ TU2-48	$3,7 \pm 0,2$	$5,2 \pm 0,3$	+ 54
$PuO_2$ M401	$5,7 \pm 0,3$	$8,8 \pm 0,4$	+ 40
$U_3O_8$ ex-oxalique	$0,8 \pm 0,1$ *	$3,4 \pm 0,2$	+ 349
$U_3O_8$ ex-oxalique carbone	$1,8 \pm 0,1$	$5,2 \pm 0,3$	+ 192
$U_3O_8$ ex- $UO_2$	$2,2 \pm 0,1$	$3,4 \pm 0,2$	+ 55

\* Mesure effectuée par un autre laboratoire

Le broyage augmente la surface spécifique des poudres et *a priori* la réactivité lors du frittage. L'augmentation de la surface spécifique observée pour  $UO_2$ ,  $PuO_2$  et  $U_3O_8$  ex- $UO_2$  est du même ordre de grandeur, soit environ + 50 %. Les lots  $U_3O_8$  ex-oxalique et  $U_3O_8$  ex-oxalique carbone présentent, quant à eux, une augmentation de la surface spécifique nettement plus importante de + 349 et + 192 %, respectivement. Toutefois, les valeurs de surface spécifique des différents lots broyés sont similaires, de l'ordre de  $5 m^2.g^{-1}$  ; la valeur la plus élevée étant attribuée à  $PuO_2$  :  $8,8 m^2.g^{-1}$  et la plus faible à  $U_3O_8$  ex-oxalique et  $U_3O_8$  ex- $UO_2$  :  $3,4 m^2.g^{-1}$  (Tableau 24).

### 1.3 Tamisage et dilution

La poudre micronisée est ensuite tamisée afin d'éliminer les agglomérats formés lors de l'étape de broyage. En effet, la présence d'agglomérats peut être néfaste au remplissage de la matrice de pressage, elle peut limiter la densification (phénomène de densification différentielle) et provoquer l'apparition de contraintes au sein des comprimés [5]. L'étape de tamisage est réalisée à 200  $\mu m$  (Retsch, 200  $\mu m$ ) sans forçage afin de limiter l'abrasion du tamis entraînant l'apparition d'inclusions métalliques.

Une étape de dilution est effectuée uniquement sur les mélanges mères dont la teneur en plutonium est de 29 %<sub>at</sub>. Une partie de ce mélange est diluée avec  $UO_2$  TU2-48 non broyé afin d'obtenir une teneur en plutonium de 10 %<sub>at</sub>. La poudre est mélangée dans un container en plastique muni d'un peigne en acier. Celui-ci est placé à l'intérieur de la cuve du mélangeur dont la vitesse de rotation est fixée à 24  $tr.min^{-1}$  durant 30 minutes comme cela a été recommandé lors des travaux de Seiss [153].

#### 1.4 Pressage

La poudre a ensuite été mise en forme par pressage à l'aide d'une presse automatique uni-axiale à matrice flottante mono-poinçon (Osterwalder, Cal-CA 100). Pour ce faire, une matrice de pressage de  $\varnothing$  6,70 mm a été utilisée et la masse des comprimés est d'environ 1,5 g. Cette quantité de matière a été sélectionnée de manière à être suffisamment importante pour limiter les erreurs inhérentes aux pesées et d'autre part de ne pas être trop importante pour limiter la consommation de matière nucléaire. La mise en forme des crus a été réalisée en pressant une pastille de stéarate de zinc (Alfa Aesar, 33238) entre chaque échantillon afin de lubrifier les parois de la matrice ainsi que le piston et ainsi diminuer les forces de frottements. De plus, entre chaque lot (un lot étant une poudre différente), la matrice et le poinçon ont été nettoyés en pressant une pastille de coton avant la pastille de stéarate de zinc. La pression appliquée est de l'ordre de 350 MPa maintenue pendant 3 secondes pour tous les comprimés élaborés.

#### 1.5 Frittage

Les essais préliminaires présentés dans l'introduction (§ 2, p. 4) ont permis de mettre en évidence une diminution de densité plus importante pour du MOX incorporant  $U_3O_8$  ex-oxalique lors du frittage sous Ar / 4 % $H_2$  + 1200 vpm de  $H_2O$  que lors du frittage sous Ar / 4 % $H_2$  + 350 vpm de  $H_2O$ . De plus, le combustible incorporant  $U_3O_8$  ex-oxalique fritté dans l'atmosphère contenant 1200 vpm de  $H_2O$  présente un phénomène de dé-densification lors du test de stabilité thermique. L'étude du frittage a donc été réalisée sous Ar / 4 % $H_2$  + 1200 vpm de  $H_2O$  avec une rampe de montée en température égale à 120°C/h jusqu'à 1700°C pendant 4 heures suivi d'une rampe de descente en température de 360°C/h jusqu'à 25°C. Ce cycle permet d'obtenir un rapport O/M de 2,000 pour du combustible MOX dont la teneur en plutonium peut atteindre 10 % $_{mas}$ . En outre, l'obtention d'un combustible stœchiométrique permet de faciliter l'étude en éliminant les effets liés à la réoxydation du matériau post frittage (voir chapitre II).

La variation du rapport O/M a été calculé en fonction de la température, entre 25 et 1700°C, sous Ar / 4 % $H_2$  + 1200 vpm de  $H_2O$  pour du combustible  $UO_{2,00}$ ,  $PuO_{2,00}$  et  $(U_{0,7}Pu_{0,3})O_{2,00}$  (Figure 61).

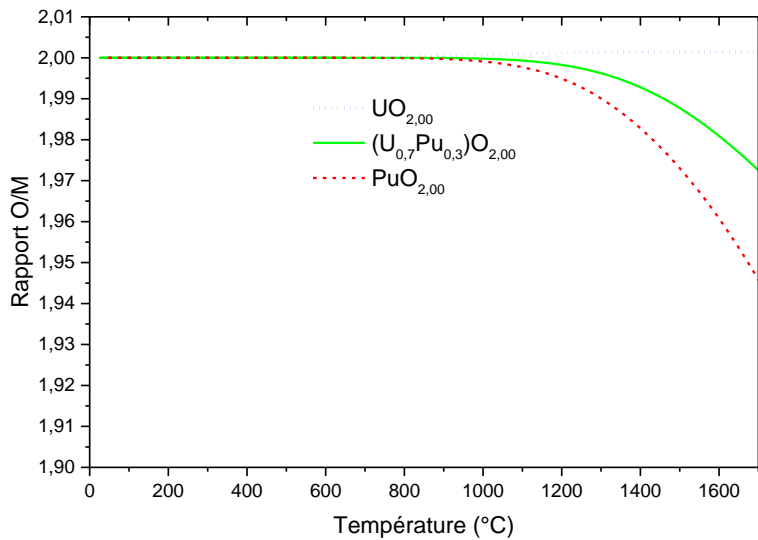


Figure 61. Variation du rapport O/M en fonction de la température sous Ar / 4 %H<sub>2</sub> + 1200 vpm de H<sub>2</sub>O pour du combustible UO<sub>2,00</sub> ; PuO<sub>2,00</sub> et (U<sub>0,7</sub>Pu<sub>0,3</sub>)O<sub>2,00</sub> ; calculs réalisés à l'aide du logiciel Thermo-Calc et de la base de données TAF-ID

Pour un combustible initialement stœchiométrique (O/M égal à 2,00), le rapport O/M ne présente de variation significative entre 25 et 900°C, quel que soit le mélange considéré (Figure 61). Entre 900 et 1700°C, l'oxyde UO<sub>2,00</sub> semble montrer une légère oxydation. Dans cette même gamme de température, les oxydes à base de plutonium, ici PuO<sub>2,00</sub> et (U<sub>0,7</sub>Pu<sub>0,3</sub>)O<sub>2,00</sub>, deviennent sous-stœchiométrique avec un écart à la stœchiométrie d'autant plus important que la teneur en plutonium augmente. Les différents dispositifs utilisés pour étudier l'étape de frittage sont décrits ci-après.

### 1.5.1 Dilatomètre / thermobalance

Le frittage a été étudié en utilisant un dispositif pouvant fonctionner en configuration dilatomètre vertical (Setaram, TMA92-16.18) ou en configuration thermogravimétrie (Setaram, TG92-16.18). L'utilisation du dilatomètre ou de l'ATG est réalisée par un changement de la tête de mesure de l'équipement ainsi que du porte échantillon. De cette manière, le four ainsi que tous les équipements associés, présentés en Figure 62, sont conservés.

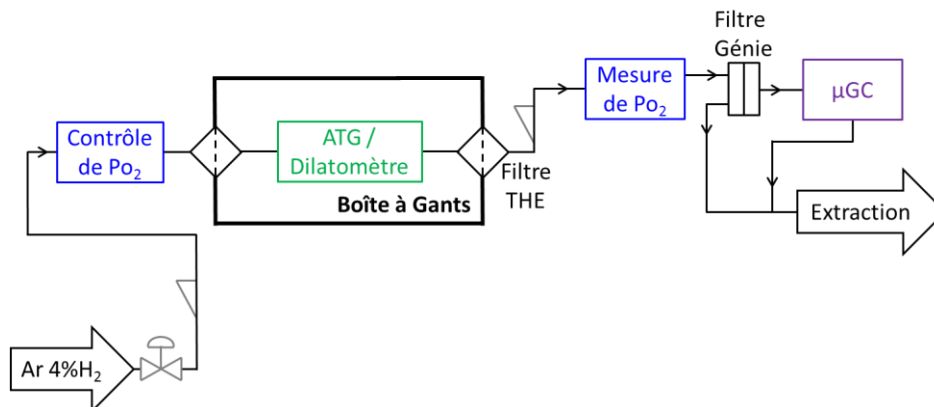


Figure 62. Schéma du dilatomètre / ATG instrumenté

Le four est instrumenté avec un contrôle et une mesure du débit de gaz à l'aide de débitmètres massique (Bronkhorst, EL-FLOW). La pression partielle d'oxygène est contrôlée et mesurée en entrée de boîte-à-gants (Setnag, Gen'air) et en sortie de four (Setnag, Jok'air). Les gaz relâchés sont identifiés avec un micro-chromatographe phase gaz (SRA Instruments, R3000) protégé des liquides et des résidus solides par un filtre génie. Afin d'éviter une éventuelle contamination des équipements avec des résidus de matière nucléaire, les traversées de la boîte-à-gants sont équipées de filtres THE.

La température maximale utilisée avec ce dispositif expérimental a été fixée à 1600°C pendant 4 heures afin de limiter la déformation par fluage des éléments en alumine. Celle-ci assurant alors l'étanchéité entre la partie résistor graphite (inertée sous Ar) et la partie échantillon dans laquelle circule l'atmosphère de frittage. Lors de cette étude, l'atmosphère utilisée est un mélange Ar / 4 %H<sub>2</sub> + 1200 vpm de H<sub>2</sub>O. Cette atmosphère étant réductrice, un thermocouple de type W (WRe5%-WRe26%) a été mis en place. Le thermocouple est placé sous l'échantillon, son étalonnage a été vérifié en réalisant le point de fusion du nickel (1455°C).

Avant chaque expérimentation et après mise en place de l'échantillon dans le four, l'appareil est purgé par une mise sous vide de 10<sup>-2</sup> mbar ; en outre, cette purge permet de vérifier l'étanchéité entre les compartiments résistor et four. Le dispositif est ensuite balayé sous l'atmosphère de frittage pendant au moins une heure et demie, ce qui correspond à environ 12 renouvellements du volume du four au débit de 8,5 L/h.

L'appareil est contrôlé et les données sont acquises sur ordinateur à partir du logiciel Calipso DB V1.051.

#### 1.5.1.1 Configuration dilatomètre

En configuration dilatomètre, les variations de longueur de l'échantillon sont mesurées à l'aide d'un palpeur hémisphérique et d'un transformateur différentiel (LVDT) servant de capteur de déplacement. La précision de la mesure est de ± 0,01 μm. Afin de maintenir le palpeur en contact avec l'échantillon tout au long du cycle de frittage, une force de 0,05 N est appliquée. Le déplacement ( $L_t$ ) enregistré par le dilatomètre à chaque instant ( $t$ ), est ramené à la longueur initiale de l'échantillon ( $L_0$ ), afin d'obtenir le retrait relatif ( $\Delta L/L_0$ ) (équation (38)) permettant l'intercomparaison des différents essais.

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L_t - L_0}{L_0} \quad (38)$$

Afin d'éliminer les variations de longueur dues à l'équipement, un cycle de frittage de référence, aussi appelé "blanc", est soustrait à chacune des courbes dilatométriques obtenues. Ce cycle est réalisé sur une cale en alumine dense dont la dimension est voisine des échantillons étudiés, soit environ 6 mm de hauteur et de diamètre, dans des conditions de frittage strictement identiques.



### 1.5.1.2 Configuration thermobalance

En configuration thermobalance, les variations de masse de l'échantillon sont mesurées par le déplacement du fléau de la balance. Le fléau est relié à un drapeau qui occulte une partie de la lumière émise par une diode, des capteurs photoélectriques permettent alors de quantifier ce déséquilibre. De la même manière que pour l'analyse dilatométrique, la masse ( $m_t$ ) enregistrée par la thermobalance à chaque instant ( $t$ ), est ramenée à la masse initiale de l'échantillon ( $m_0$ ), afin d'obtenir la variation de masse relative ( $\Delta m/m_0$ ) permettant l'intercomparaison des différents essais (dans ce cas, remplacer L par m ; équation (38), p. 101).

Afin d'éliminer les fluctuations de mesures dues à la poussée d'Archimède exercée par le gaz sur le dispositif, un cycle de frittage de référence, aussi appelé "blanc", est soustrait à chacune des variations massiques obtenues. Ce cycle est réalisé sur une cale en alumine dense dont la masse est similaire à celle des échantillons étudiés, soit environ 1,5 g, dans des conditions de frittage strictement identiques.

**De par son instrumentation, ce dispositif permet une étude approfondie du frittage du combustible. Cependant, la conception de cet appareil limite la température de frittage à 1600°C, soit 100°C de moins que le cycle de frittage "Mélox process".**

### 1.5.2 Dilatomètre haute température

Afin de mesurer l'évolution géométrique de la pastille par dilatométrie en réalisant un cycle de frittage jusqu'à 1700°C pendant 4 heures sous atmosphère réductrice (Ar / 4 %H<sub>2</sub> + 1200 vpm de H<sub>2</sub>O), un dilatomètre prototypique haute température a été mis au point au LEFCA. Celui-ci a été conçu à partir d'un dilatomètre horizontal (Netzsch, DIL 402 E) dont les tubes et supports en graphite ont été remplacés par des éléments en molybdène. Un thermocouple adapté aux atmosphères réductrices (W/Re) a été installé au plus près de l'échantillon. Celui-ci a été étalonné en se calant sur le point de fusion du nickel (1455°C) ainsi que sur les transitions allotropiques monoclinique – tétragonal de la zircone à environ 1170°C lors de la montée en température et 1070°C lors du refroidissement. De plus, la variation géométrique mesurée sur une cale en alumine a permis de déterminer son coefficient de dilatation thermique comme étant égal à  $8,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  lorsqu'il est donné pour  $8,598 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  dans la littérature [154]. Ce dilatomètre est uniquement instrumenté d'un dispositif permettant le contrôle et la mesure de la pression partielle d'oxygène (Setnag, Gen'air) en entrée du four.

**Cet instrument permet d'étudier le frittage à 1700°C, température classiquement utilisée pour l'élaboration du combustible nucléaire, mais avec une instrumentation limitée.**

### 1.5.3 Four batch

Le four utilisé se nomme "Prométée", four métallique en tungstène permettant de réaliser des cycles en température à 1700°C sous atmosphère réductrice. Le volume est de l'ordre de 40 L et la surface utile du porte échantillon est de moins de 10 cm<sup>2</sup>. Un

thermocouple a été mis en place au plus proche des échantillons, la température est estimée à  $\pm 20^\circ\text{C}$  (Figure 63).

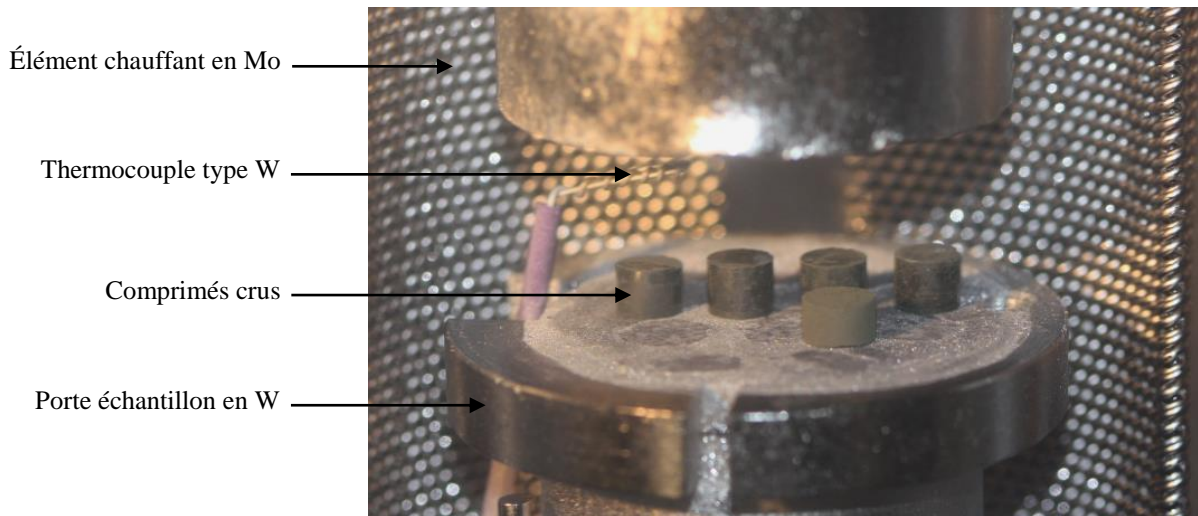


Figure 63. Photo de l'intérieur du four batch "Prométée"

Sur la ligne de gaz en entrée de boîte-à-gants, le four est équipé d'un dispositif d'humidification du gaz réseau, ici Ar / 4 %H<sub>2</sub>, par dilution de gaz sec ( $\approx 50$  vpm de H<sub>2</sub>O) avec un gaz humidifié ( $\approx 24000$  vpm de H<sub>2</sub>O) obtenu par bullage du gaz sec dans de l'eau. Ce dispositif permet de contrôler la pression partielle d'oxygène (Po<sub>2</sub>) au cours du frittage, dont la valeur est obtenue à l'aide d'une sonde capacitive (Vaisala, MI70). Lors de cette étude, deux domaines de Po<sub>2</sub> ont été étudiés à travers deux teneurs en eau dans le gaz de frittage : 350 et 1200 vpm. Le débit de circulation du gaz est fixé à 50 L/h, permettant ainsi un renouvellement du volume du four par heure. Pour les deux atmosphères considérées, les teneurs en humidité sont relativement stables tout au long du cycle de frittage, comme l'illustre la Figure 64 pour une teneur en eau de 1200 vpm.

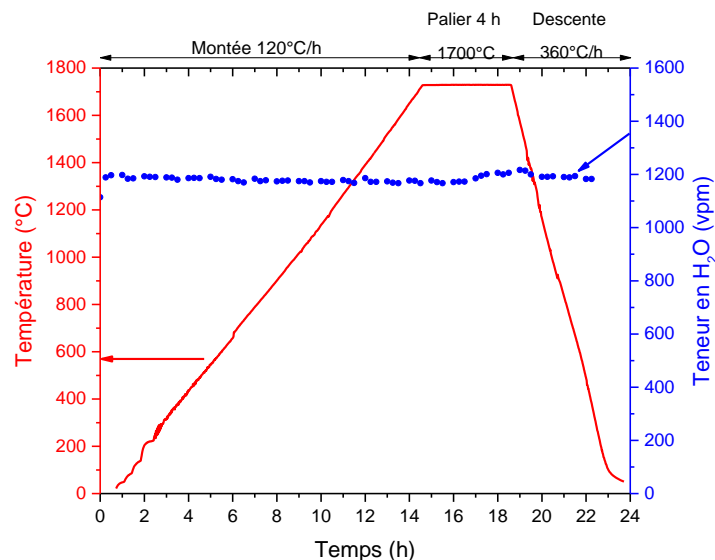


Figure 64. Profil en température et teneur en eau enregistrés lors d'un cycle de frittage dans le four batch "Prométée"

**Le four batch permet de réaliser un cycle de frittage avec plusieurs échantillons dans des conditions aussi proches que possible de l'industriel.**

## 1.6 Stabilité thermique

Après un cycle de frittage au four batch "Prométée", les pastilles subissent un test de stabilité thermique dans le même four afin de vérifier la stabilité de la densité lors d'un cycle spécifique mis au point au LEFCA. Celui-ci consiste en une montée à 540°C/h jusqu'à 1700°C pendant 24 heures suivi d'une descente à température ambiante à 420°C/h sous Ar sec ( $\approx 50$  vpm de H<sub>2</sub>O). Le débit est fixé à 180 L/h afin d'obtenir un renouvellement du volume du four d'environ 4 fois par heure.

**Ce test de stabilité thermique permet de vérifier la stabilité des pastilles frittées ; ce critère devant être respecté afin d'assurer la conformité des pastilles obtenues. Par ailleurs, ce traitement permet de détecter un éventuel phénomène de dé-densification.**

## 1.7 Caractérisation des échantillons

Les différentes caractérisations mises en œuvre dans le cadre de ces travaux sont décrites en Annexes :

Caractérisation des poudres (Annexes, § 2, p. 217) :

- mesure de la surface spécifique par BET,
- mesure de la teneur en carbone,
- observation par microscopie électronique à balayage.

Caractérisation des comprimés (Annexes, § 3, p. 218) :

- mesure de la masse volumique crue géométrique,
- mesure de la densité hydrostatique post frittage,
- détermination de l'écart à la stœchiométrie en oxygène par thermogravimétrie,
- céramographie après enrobage et polissage,
- microsonde de Castaing,
- diffraction de rayons X.

## 2 Frittage des pôles purs broyés

Le comportement au frittage des comprimés (compacts de poudres) obtenus par pressage après broyage de la poudre ont été étudiés. Les quantités de gaz carbonés relâchés durant tout le cycle de frittage à 1600°C sous Ar / 4 %H<sub>2</sub> + 1200 vpm de H<sub>2</sub>O ont été intégrées afin d'obtenir la quantité totale de carbone relâché en ppm. Cette valeur n'est cependant pas aisée à interpréter car elle tient compte de la désorption des impuretés et de la décomposition du stéarate de zinc, résiduel de l'étape de pressage, dont la quantité bien qu'inférieure à 2000 ppm, n'est pas maîtrisée. C'est pourquoi, seule la quantité de carbone relâché au-delà de 500°C a été déterminée. Elle correspond alors au carbone structural présent dans la poudre. Le cycle de déliantage n'a pas été réalisé séparément du cycle de frittage afin de rester fidèle au procédé industriel pour lequel ce cycle est réalisé simultanément au cycle de frittage. Les valeurs obtenues pour chacun des échantillons sont présentées dans le Tableau 25.

Tableau 25. Quantité totale de carbone relâché et au-delà de 500°C lors du frittage sous Ar / 4 %H<sub>2</sub> + 1200 vpm de H<sub>2</sub>O des pôles purs broyés

Echantillon	Quantité de carbone relâché pour T > 500°C (ppm)	Quantité totale de carbone relâché (ppm)
UO <sub>2</sub>	100 ± 100	800 ± 100
PuO <sub>2</sub>	800 ± 100	1000 ± 100
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ex-oxalique	ND	ND
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ex-oxalique carbone	400 ± 100	1600 ± 100
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ex-UO <sub>2</sub>	0 ± 100	1500 ± 100

## 2.1 Dioxyde d'uranium

Le comportement au frittage d'un compact issu de la poudre UO<sub>2</sub> broyée a été étudié par dilatométrie et analyse thermogravimétrique (Figure 65, A et B).

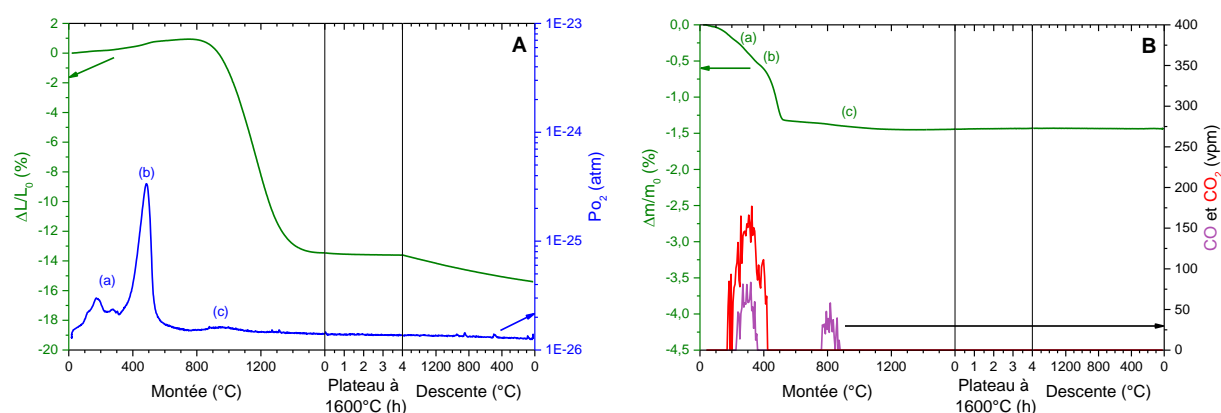


Figure 65. Variations A) du retrait et de la  $P_{O_2}$  et B) de la masse et du taux de CO et de CO<sub>2</sub> dégagés au cours du frittage sous Ar / 4 %H<sub>2</sub> + 1200 vpm de H<sub>2</sub>O de UO<sub>2</sub>

La courbe dilatométrique du dioxyde d'uranium montre une expansion jusqu'à 800°C probablement due à la dilatation thermique du matériau. Le retrait important observé entre 800 et 1450°C correspond à la densification du matériau (Figure 65 A). Ensuite, pendant le palier à 1600°C, la courbe dilatométrique reste quasiment constante. La vitesse de densification maximale, déduite à partir de la dérivée de la courbe dilatométrique est égale à -0,040 %/°C entre 1100 et 1250°C (Annexes, § 4, p. 225). La pression partielle d'oxygène présente de légères augmentations à basse température jusqu'à environ 400°C, notées (a) sur la Figure 65 A. Ces pics peuvent être associés au dégagement des impuretés adsorbées ainsi qu'à la décomposition du stéarate de zinc présent en surface de la pastille, lié à l'étape de pressage [125]. Une augmentation notable de la pression partielle d'oxygène se produit entre 400 et 600°C (b), celle-ci semble correspondre à la réduction de UO<sub>2+x</sub>. Un très léger accroissement de la  $P_{O_2}$  est visible entre 800 et 1100°C (c). Il pourrait correspondre à la réduction de UO<sub>2+x</sub> (avec x très petit) en UO<sub>2</sub> et/ou à la réduction de l'oxyde de zinc, ZnO en zinc métal qui se sublime entre 700 et 1200°C sous N<sub>2</sub> / 7 %H<sub>2</sub> [125]. Passé 1100°C, la pression partielle d'oxygène est globalement stable jusqu'à la fin du cycle de frittage.

La variation de masse du compact de poudre présentée en Figure 65 B est en accord avec les différents phénomènes identifiés à partir des variations de la pression partielle d'oxygène (a), (b) et (c). Des espèces carbonées (CO et CO<sub>2</sub>) sont dégagées entre 150 et 450°C et

correspondent à la désorption des impuretés ainsi qu'à la décomposition du stéarate de zinc. Un rejet de monoxyde de carbone entre 750 et 900°C est attribué au carbone structural, c'est-à-dire au carbone résiduel présent au sein de la poudre et non en surface de l'échantillon. La quantité de carbone structural dégagé est de l'ordre de 100 ppm (Tableau 25). La courbe dilatométrique relative au frittage de  $UO_2$  à 1700°C n'est pas présentée ici car elle n'a pas permis d'obtenir d'informations supplémentaires.

Tableau 26. Caractéristiques des pastilles de  $UO_2$  après frittage au four batch sous  $Ar / 4 \%H_2 + 1200 \text{ vpm de } H_2O$  et après stabilité thermique (ST)

Échantillon	Densité frittée hydrostatique (% $d_{th}$ )	Porosité ouverte (%)	Porosité fermée (%)	Rapport O/M	Variation de densité (% $d_{th}$ )
$UO_2$ après frittage	$97,0 \pm 0,4$	$0,2 \pm 0,2$	$2,8 \pm 0,2$	2,00	$- 0,8 \pm 0,8$
$UO_2$ après ST	$96,2 \pm 0,4$	$0,6 \pm 0,2$	$3,2 \pm 0,2$	2,00	

La pastille de  $UO_2$  frittée au four possède une densité frittée égale à 97,0 % $d_{th}$  et un rapport O/M égal à 2,00 (Tableau 26). Cette forte densité frittée atteste du bon déroulement du frittage, sans phénomène de dé-densification. De plus, cette pastille semble stable thermiquement puisque la variation de densité observée avant et après le test de stabilité thermique semble uniquement liée à l'incertitude de la mesure.

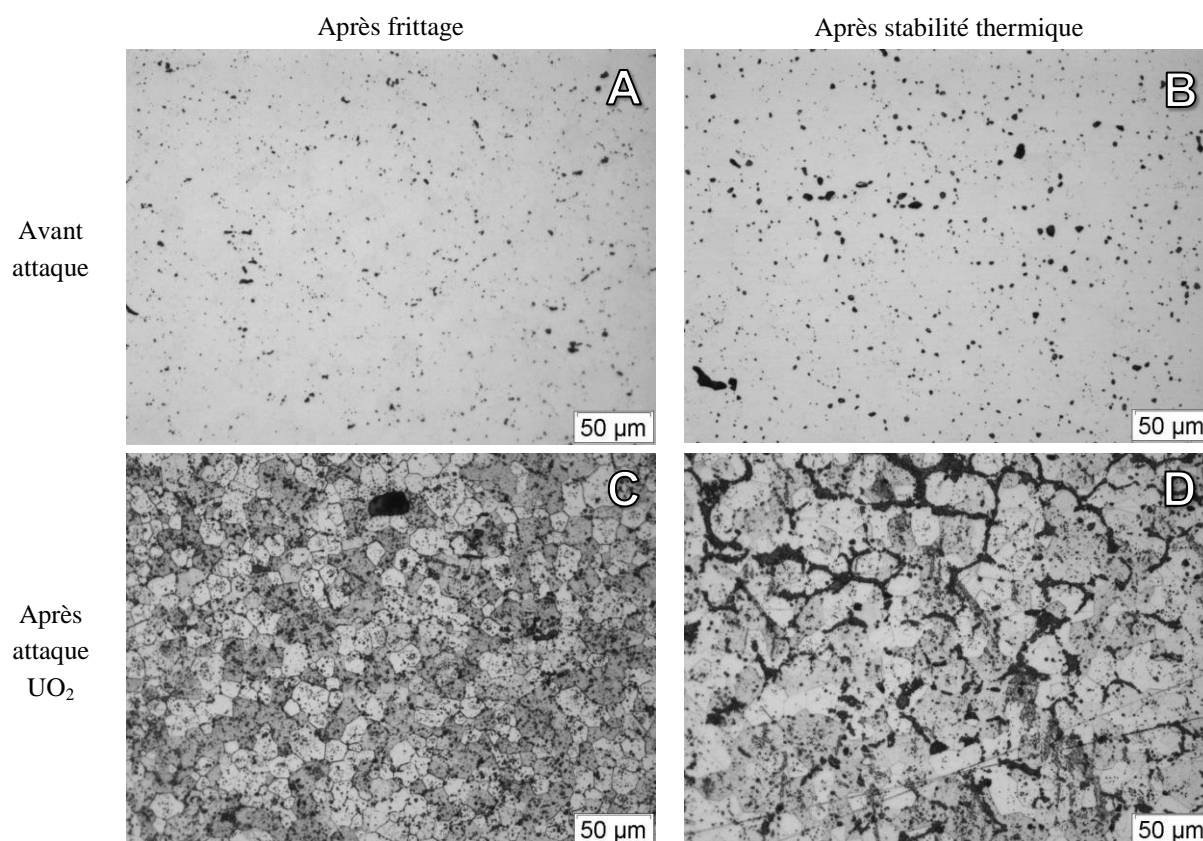


Figure 66. Clichés obtenus par céramographie au cœur d'une pastille de  $UO_2$  frittée sous  $Ar / 4 \%H_2 + 1200 \text{ vpm de } H_2O$ , A) avant attaque et C) après attaque  $UO_2$  puis après le test de stabilité thermique, B) avant attaque et D) après attaque  $UO_2$

Les clichés céramographiques présentés en Figure 66 permettent de visualiser les évolutions microstructurales liées au test de stabilité thermique. Les clichés A) et B) montrent clairement une coalescence des pores tandis que les clichés C) et D) permettent d'observer le phénomène

de croissance granulaire. La taille de grains passe ainsi d'environ 10 à 20  $\mu\text{m}$ . Toutefois, cette évolution de microstructure ne semble pas affecter de manière significative la densité de l'échantillon (Tableau 26, p. 106).

## 2.2 Dioxyde de plutonium

La pastille de dioxyde de plutonium issue de la poudre broyée présente un retrait important entre 600 et 1300°C, attestant de la densification du matériau (Figure 67 A)). Ces températures caractéristiques de densification sont les plus basses de toutes celles enregistrées parmi toutes les matières étudiées dans le cadre de ce travail. Ce comportement correspond à une fermeture précoce de la porosité comparée à celle des autres matières premières. La vitesse de densification maximale, inférieure à celle observée sur le dioxyde d'uranium, est de l'ordre de  $-0,025\ \%/^{\circ}\text{C}$  entre 900 et 1100°C (Annexes, § 4, p. 225). Au-delà de 1350°C et jusqu'au début du palier à 1600°C, la courbe dilatométrique présente un accroissement significatif, caractéristique du phénomène de dé-densification. La variation de la pression partielle d'oxygène présente, tout comme pour  $\text{UO}_2$ , deux pics à basse température jusqu'à environ 400°C (a) associés aux mêmes origines. Une augmentation importante de la  $\text{Po}_2$  est visible à partir de 1000°C lors de la montée en température jusqu'à 2 heures de plateau à 1600°C (d). Ceci correspond à la réduction de  $\text{PuO}_2$  en  $\text{PuO}_{2-x}$ . Une diminution importante de la pression partielle d'oxygène se produit lors de la descente en température de 1600°C à 300°C (e) et correspond à la réoxydation de  $\text{PuO}_{2-x}$ .

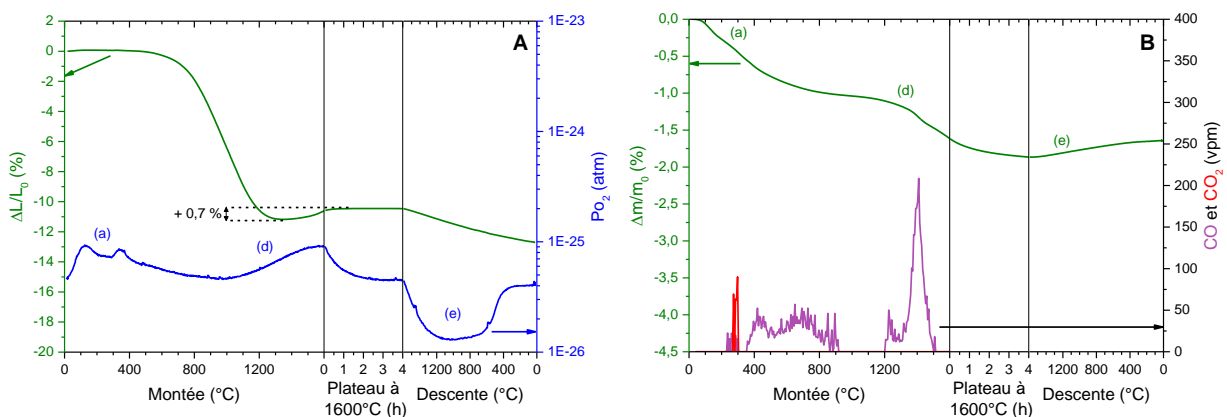


Figure 67. Variations A) du retrait et de la  $\text{Po}_2$  et B) de la masse et du taux de  $\text{CO}$  et de  $\text{CO}_2$  dégagés au cours du frittage sous  $\text{Ar} / 4\ \%\text{H}_2 + 1200\ \text{vpm de H}_2\text{O}$  de  $\text{PuO}_2$

Les phénomènes suggérés à partir des variations de  $\text{Po}_2$  (a), (d) et (e) sont également identifiés sur la courbe de variation massique de  $\text{PuO}_2$  présentée en Figure 67 B. Il peut également être noté que la diminution de masse visible entre (a) et (d), soit entre 400 et 900°C est concomitante avec un dégagement continu de monoxyde de carbone. Un autre dégagement de monoxyde de carbone est visible entre 1200 et 1500°C, simultanément à la réduction de l'oxyde ainsi qu'au phénomène de dé-densification. La quantité de carbone dégagée au-delà de 500°C est de 800 ppm (Tableau 25, p. 105). Cette teneur est largement supérieure à celle estimée dans la poudre brute par l'analyse carbone-soufre qui est de 190 ppm (Tableau 19, p. 89). Par conséquent, les rejets d'espèces carbonées enregistrés au-delà de 500°C lors du cycle de frittage de  $\text{PuO}_2$  pourraient correspondre à l'élimination d'espèces carbonées non

mesurées par l'analyse carbone-soufre ou à l'élimination de nouvelles impuretés inhérentes au procédé. Le protocole de fabrication étant le même pour toutes les matières mises en œuvre, il est étrange de trouver une telle incohérence sur la teneur en carbone uniquement pour le dioxyde de plutonium. Par ailleurs, les dégagements d'espèces carbonées en-dessous de 500°C sont beaucoup plus faibles pour  $\text{PuO}_2$  que pour les autres échantillons : ici de l'ordre de 200 ppm contre 700 ppm pour  $\text{UO}_2$  ou encore 1500 ppm pour  $\text{U}_3\text{O}_8$  ex- $\text{UO}_2$  par exemple. Une hypothèse est que la décomposition du stéarate de zinc serait moins importante pour  $\text{PuO}_2$ . En effet, d'après les travaux de thèse de Gracia [155], l'auto-irradiation  $\alpha$  du plutonium décompose le stéarate de zinc pour former de nouvelles espèces. Les alcanes, alcènes, carboxylates à chaîne plus courte et dicarboxylates ainsi formés se décomposent à des températures différentes de celle du stéarate de zinc comme l'illustre la Figure 68.

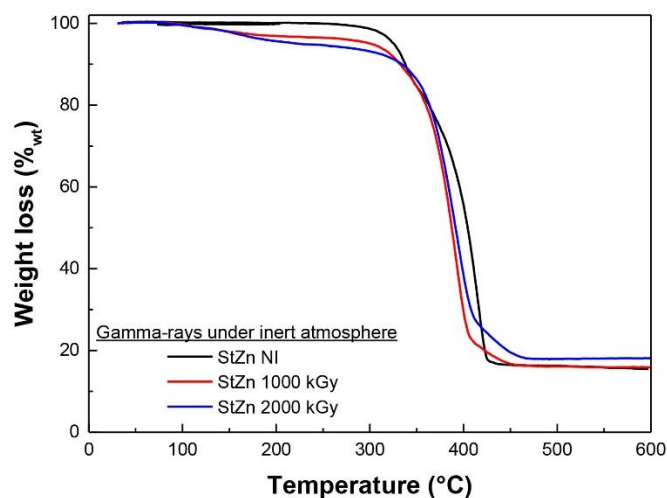


Figure 68. Variation de masse du stéarate de zinc non irradié (NI), irradié à 1000 kGy et à 2000 kGy sous atmosphère inerte en fonction de la température [156]

Lorsque du stéarate de zinc est irradié sous 1000 kGy ou sous 2000 kGy, une perte de masse se produit à basse température entre 100 et 300°C alors que le stéarate de zinc non irradié ne présente pas de variation massique. Ainsi, une partie des espèces formées par l'irradiation se dégrade à plus basse température que le stéarate de zinc. Dans le cas d'une irradiation à 2000 kGy, la perte de masse finale est moins importante à 600°C, cela pourrait signifier qu'une partie des composés formés se dégrade à plus haute température.

La décomposition du stéarate de zinc au profit d'espèces se dégradant à plus haute température sous l'effet de l'irradiation pourrait alors expliquer les rejets de carbone observés lors du frittage de  $\text{PuO}_2$ .

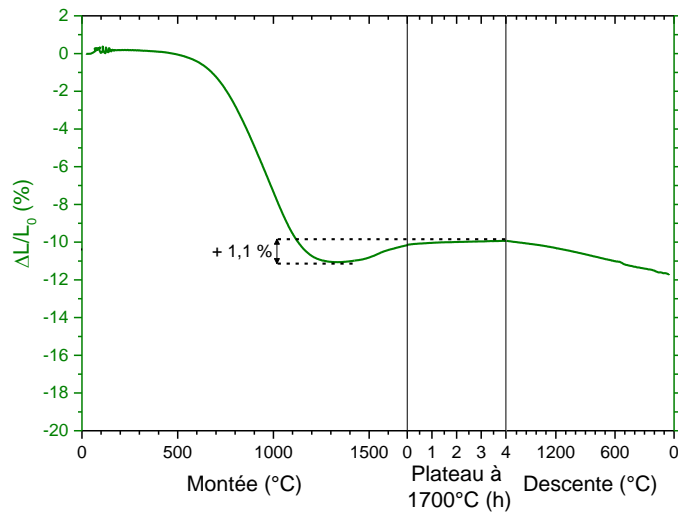


Figure 69. Variation du retrait au cours du frittage sous Ar / 4 %H<sub>2</sub> + 1200 vpm de H<sub>2</sub>O à 1700°C de PuO<sub>2</sub>

Lors du frittage à 1700°C, la pastille de dioxyde de plutonium présente un retrait important entre 600 et 1300°C (Figure 69), dû à sa densification, tout comme cela a été observé lors du frittage à 1600°C (Figure 67, p. 107). Cela confirme la fiabilité de la détermination des températures caractéristiques de frittage identifiées à partir de chacune des expérimentations. Le phénomène de dé-densification survenant à partir de 1350°C est ici de plus forte amplitude : +1,1 % contre +0,7 % lors du frittage à 1600°C alors que la densité des comprimés crus est similaire, respectivement 63 et 62 %d<sub>th</sub>. Cette observation confirme la dépendance du phénomène de dé-densification vis à vis de la température tout comme Vaudez et Marc l'ont observé lors du frittage du MOX [105].

Tableau 27. Caractéristiques des pastilles de PuO<sub>2</sub> après frittage au four batch et après le test de stabilité thermique (ST)

Échantillon	Densité frittée hydrostatique (%d <sub>th</sub> )	Porosité ouverte (%)	Porosité fermée (%)	Rapport O/M	Variation de densité (%d <sub>th</sub> )
PuO <sub>2</sub> après frittage	95,8 ± 0,4	0,4 ± 0,2	3,8 ± 0,2	1,97	
PuO <sub>2</sub> après ST pour O/M = 1,97	94,2 ± 0,4	0,9 ± 0,2	4,9 ± 0,2		- 1,6 ± 0,8
PuO <sub>2</sub> après ST pour O/M = 2,00	93,3 ± 0,4	0,9 ± 0,2	5,8 ± 0,2	ND	- 2,5 ± 0,8

La pastille de PuO<sub>2</sub> frittée au four possède une densité frittée de 95,8 %d<sub>th</sub> et un rapport O/M sous-stœchiométrique égal à 1,97. Cette densité reste élevée malgré le phénomène de dé-densification. Cette pastille présente ensuite une diminution de densité après le test de stabilité thermique. Bien que le rapport O/M après le test de stabilité thermique n'ait pas pu être déterminé, la diminution de densité est vérifiée quel que soit le rapport O/M considéré. Si le rapport O/M est resté stable durant le test de stabilité thermique, la diminution de densité est de - 1,6 %d<sub>th</sub>. Si la pastille est à l'équilibre thermodynamique, elle a été réoxydée jusqu'à la stœchiométrie et la diminution de densité est alors de - 2,5 %d<sub>th</sub> (Tableau 27). La dé-densification observée au cours du frittage semble donc se poursuivre lors du test de stabilité thermique.



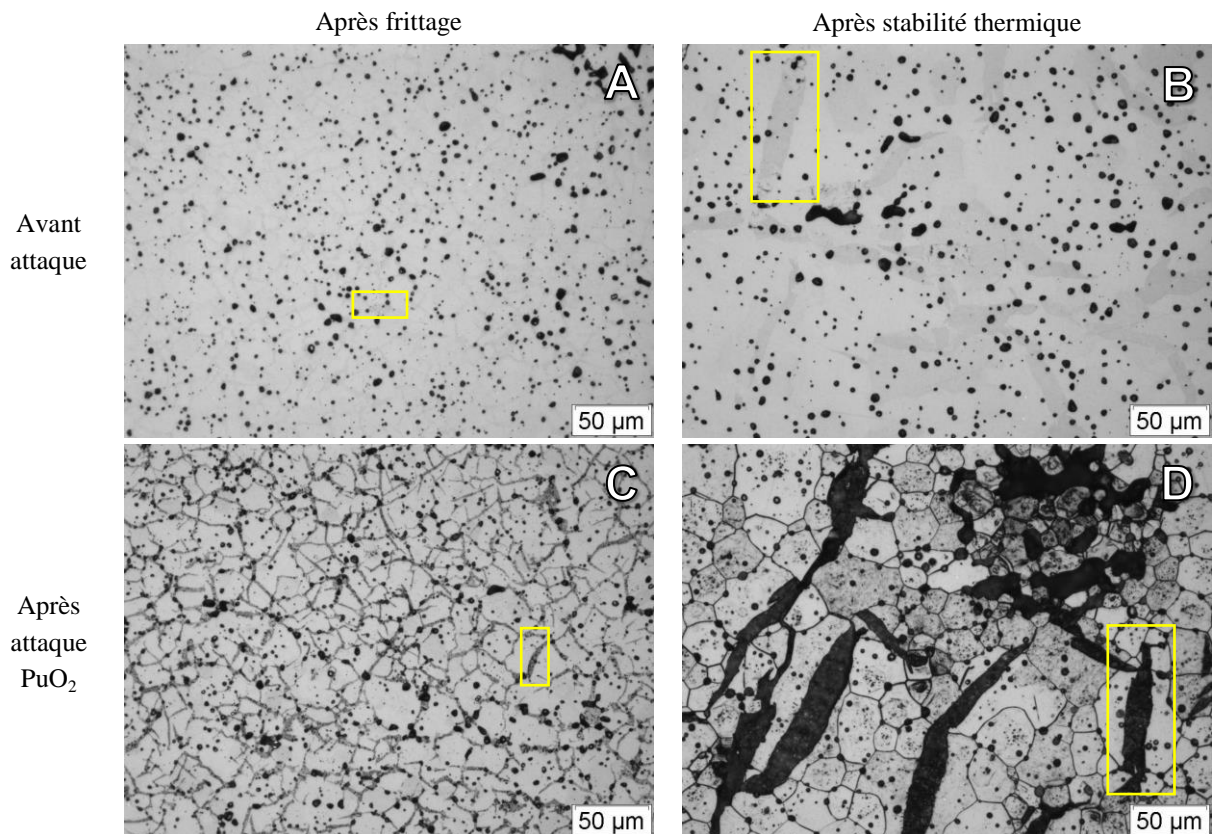


Figure 70. Clichés obtenus par céramographie au cœur d'une pastille de  $\text{PuO}_2$  frittée sous  $\text{Ar} / 4\% \text{H}_2 + 1200 \text{ vpm de H}_2\text{O}$ , A) avant attaque et C) après attaque  $\text{PuO}_2$  puis après le test de stabilité thermique, B) avant attaque et D) après attaque  $\text{PuO}_2$  ; exemple de zone sombre encadrée en jaune

Les évolutions microstructurales de l'oxyde de plutonium avant et après le test de stabilité thermique sont présentées sur les clichés céramographiques en Figure 70. La diminution du nombre de pores et l'augmentation de leur volume lors du test de stabilité thermique traduit la coalescence des pores comme cela est visible sur les clichés A) et B). Les clichés C) et D) permettent d'observer le grossissement granulaire se produisant lors du test de stabilité thermique ; la taille des grains augmente de 15 à environ 25  $\mu\text{m}$ . Des zones sombres semblent être présentes sur les clichés avant attaque  $\text{PuO}_2$  (rectangle jaune sur les clichés A) et B)) et sont révélées après attaque, cliché C) et D). Ces zones, identifiables avant attaque ne sont donc pas liées à l'acidité de l'attaque. Elles sont très probablement liées à la présence de deux phases comme Truphemus [47,48] l'a observé lors de ces travaux pour des teneurs en plutonium comprises entre 25 et 65%<sub>at</sub>. En effet, l'oxyde de plutonium fritté dans ces conditions présente un rapport O/M sous-stœchiométrique égal à 1,97 ; la rampe de descente en température utilisée ne permet pas de réoxyder complètement le matériau comme Vauchy l'a démontré [49,157]. Ainsi, d'après le diagramme de phases précédemment présenté (§ 2.3.1, p. 26) deux phases sont présentes à température ambiante.

### 2.3 Les octaoxydes de triuranium

Le comportement au frittage des différents octaoxydes de triuranium mis en œuvre lors de cette étude présente les mêmes phénomènes. Le comportement au frittage de  $\text{U}_3\text{O}_8$  ex-oxalique carbone est présenté ici et les différences entre les trois types d'échantillon seront discutées par la suite.

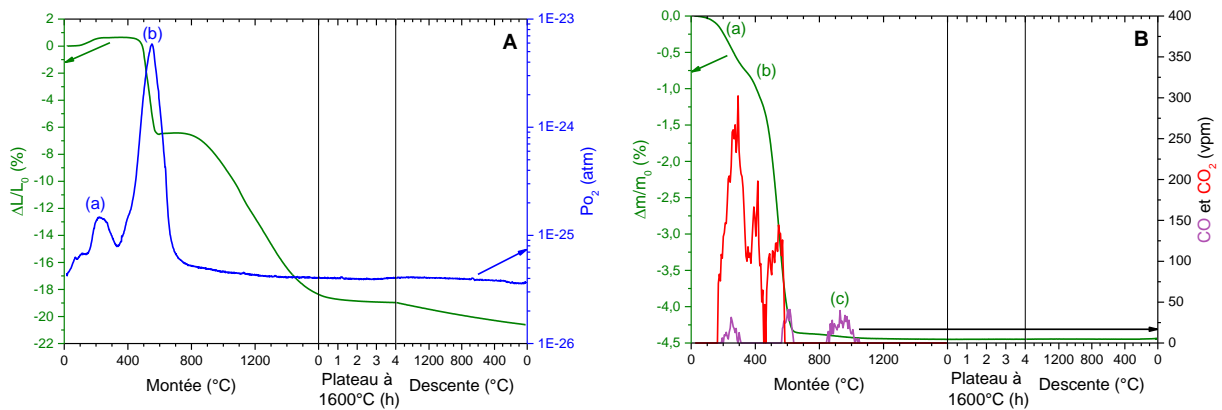


Figure 71. Variations A) du retrait et de la  $P_{O_2}$  et B) de la masse et du taux de CO et de  $CO_2$  dégagés au cours du frittage sous Ar / 4 % $H_2$  + 1200 vpm de  $H_2O$  de  $U_3O_8$  ex-oxalique carbone

La pastille de  $U_3O_8$  ex-oxalique carbone présente un premier retrait de - 7,1 % vers 500°C, concomitant avec un relâchement important d'oxygène, (b) sur la Figure 71 A). Cela correspond à la réduction de  $U_3O_8$  qui a été observée par différents auteurs entre 400 et 600°C et s'accompagne d'une diminution du volume de la maille cristalline élémentaire de - 26,3 % [9–11]. Le frittage de  $U_3O_8$  ex-oxalique carbone débute à 750°C et se poursuit pendant le plateau à 1600°C. Par ailleurs, la courbe dilatométrique ne permet pas d'identifier un éventuel phénomène de dé-densification, cependant la pastille frittée a perdu son intégrité et est fracturée en plusieurs morceaux après frittage.

La variation de masse de l'échantillon présente les mêmes phénomènes (a) et (b) identifiés à partir des variations de  $P_{O_2}$  (Figure 71 B). Tout comme pour  $UO_2$ , une perte de masse (c) est visible entre 800 et 1100°C et pourrait correspondre à la réduction de  $UO_{2+x}$  en  $UO_2$ . Ce phénomène ne peut cependant pas être identifié à partir de la variation de  $P_{O_2}$  car l'importante quantité d'oxygène relâchée lors de la réduction de  $U_3O_8$  masque cette faible variation de  $P_{O_2}$  par un temps de retour à l'équilibre plus important. Simultanément à la réduction de  $UO_{2+x}$ , du monoxyde de carbone est relâché entre 800 et 1100°C. Les rejets en  $CO_2$  persistent jusqu'à 600°C alors qu'ils étaient limités à de faibles températures, inférieures à 500°C pour  $UO_2$  et  $PuO_2$ . Cette différence de comportement entre les espèces carbonées semble liée à l'importante augmentation de la pression partielle d'oxygène générée par la réduction de  $U_3O_8$ . La quantité de carbone relâché au-delà de 500°C est égale à 400 ppm ; cette valeur est supérieure à celle de  $U_3O_8$  ex- $UO_2$  pour lequel aucun rejet d'espèces carbonées n'a été identifié au-dessus de 500°C (Tableau 25, p. 105).

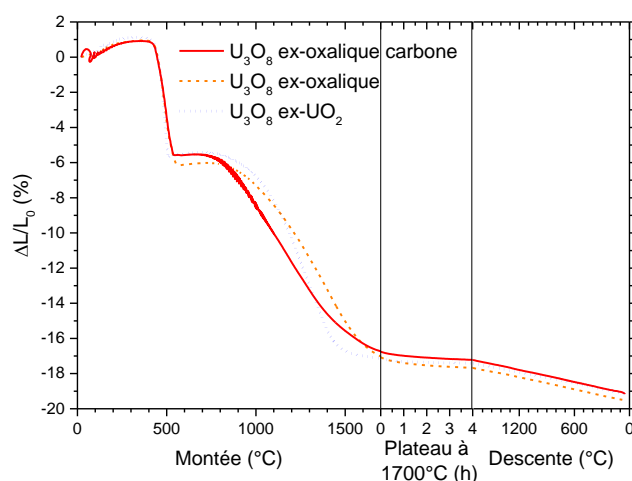


Figure 72. Variation du retrait au cours du frittage à 1700°C sous Ar / 4 %H<sub>2</sub> + 1200 vpm de H<sub>2</sub>O des différents échantillons de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>

La densification débute respectivement à 750 et 800°C pour U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ex-oxalique carbone et U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ex-oxalique, contre 900°C pour U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ex-UO<sub>2</sub> (Figure 72 et Annexes, § 4, p. 225). Malgré cela, U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ex-UO<sub>2</sub> est le seul échantillon dont la densification est terminée à 1550°C, avant le palier en température, grâce à une vitesse de densification maximale égale à - 0,032 %/°C contre - 0,023 et - 0,018 %/°C pour U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ex-oxalique et U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ex-oxalique carbone, respectivement. A l'issue du frittage, toutes les pastilles sont cassées. Il est probable que la diminution de volume brutale engendrée par la réduction de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> en soit la cause. Pour chacune des poudres U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> étudiées, aucun phénomène de dé-densification n'est détecté mais la rupture des pastilles ne permet certainement pas d'identifier un éventuel phénomène de dé-densification par analyse dilatométrique.

Tableau 28. Caractéristiques des pastilles des différents U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> après frittage au four batch et après le test de stabilité thermique (ST)

Échantillon	Etat de la pastille	Variation de densité frittée hydrostatique lors de la stabilité thermique (%d <sub>th</sub> )	Rapport O/M
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ex-oxalique		- 7,0	2,00
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ex-oxalique carbone	Fracturée	- 3,8	2,00
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ex-UO <sub>2</sub>		+ 1,6	2,00

Quelle que soit la poudre de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> mise en œuvre, toutes les pastilles obtenues après un cycle de frittage au four ont un rapport O/M égal à 2,00 et sont fracturées (Tableau 28). Par conséquent, les céramographies n'ont pas pu être réalisées sur ces échantillons. La mesure de densité hydrostatique a été réalisée sur le même morceau de pastille avant et après le test de stabilité thermique afin de limiter l'incertitude d'une telle mesure. Comme l'illustre le Tableau 28, les deux échantillons U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> issus d'une synthèse oxalique présentent un phénomène de dé-densification lors du test de stabilité thermique. Inversement, U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ex-UO<sub>2</sub> présente une augmentation de densité lors de ce test avec un gain de + 1,6 %d<sub>th</sub>. Ainsi, le phénomène de dé-densification survenant lors de l'essai de stabilité thermique semble lié à la nature de la synthèse de la poudre (par voie oxalique) et non à la phase U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. Toutefois l'incertitude associée à ces mesures n'a pas pu être déterminée dans la mesure où elles ont été effectuées sur des morceaux de pastilles.

Ces différents essais ont permis de mettre en évidence un comportement au frittage usuel pour le dioxyde d'uranium, même issu d'une poudre broyée. Celui-ci ne présente pas de phénomène de dé-densification lors du frittage, ni lors du test de stabilité thermique. *A contrario*, le dioxyde de plutonium issu d'une poudre broyée dé-densifie lors du frittage et ce phénomène est amplifié avec l'augmentation de la température. Ce phénomène de dé-densification semble se poursuivre lors du test de stabilité thermique. La multi-fissuration des pastilles de  $U_3O_8$  issues de poudres broyées n'a pas permis de révéler de dé-densification lors du frittage. Cependant, il semblerait que les morceaux de pastilles de  $U_3O_8$  provenant d'une synthèse oxalique dé-densifient lors du test de stabilité thermique, contrairement au morceau de pastille de  $U_3O_8$  ex- $UO_2$ . L'étude de mélanges incorporant  $U_3O_8$  devrait alors permettre de travailler sur des pastilles intègres et ainsi de conclure sur ces premières tendances.

### 3 Frittage des mélanges mères avec et sans $U_3O_8$

#### 3.1 Densité et stabilité thermique

Des mélanges élaborés à partir de 35,5 %<sub>at</sub> de  $UO_2$ , 35,5 %<sub>at</sub> de  $U_3O_8$  et 29 %<sub>at</sub> de  $PuO_2$  sont comparés entre eux ainsi que par rapport à un échantillon dit de référence, constitué de 71 %<sub>at</sub> de  $UO_2$  et de 29 %<sub>at</sub> de  $PuO_2$ . Ces échantillons ont été dénommés "mélanges mères" par la suite. A titre d'exemple, le comportement au frittage du mélange incorporant  $U_3O_8$  ex-oxalique carbone est comparé à celui d'un mélange sans  $U_3O_8$  en Figure 73.

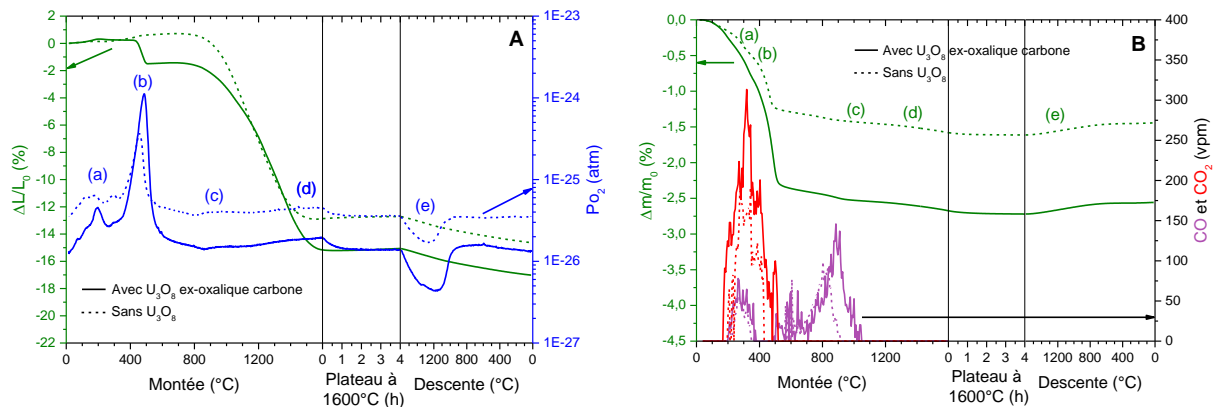


Figure 73. Variations A) du retrait et de la  $P_{O_2}$  et B) de la masse et du taux de CO et de  $CO_2$  dégagés au cours du frittage sous  $Ar / 4 \%H_2 + 1200$  vpm de  $H_2O$  de mélanges mères avec et sans  $U_3O_8$  ex-oxalique carbone

Avec ajout de  $U_3O_8$ , la courbe dilatométrique comporte un retrait lié à la réduction de cette phase entre 400 et 600°C (Figure 73 A). Pour les deux échantillons, la densification débute à 800°C mais elle se termine à 1550°C pour celui sans  $U_3O_8$  contre 1600°C pour celui incorporant initialement  $U_3O_8$  ex-oxalique carbone. La vitesse de densification maximale est similaire ; de l'ordre de  $-0,028 \%/^{\circ}C$  pour chacun de ces lots, mais le domaine de température dans lequel cette vitesse est maximale est plus faible sans  $U_3O_8$  (de 1050 à 1200°C) qu'avec  $U_3O_8$  (1200 à 1400°C). Cela est vrai pour  $U_3O_8$  ex-oxalique carbone et  $U_3O_8$  ex- $UO_2$ , mais n'a pas pu être vérifié pour  $U_3O_8$  ex-oxalique par manque de matière (Annexes, § 4, p. 225). Cette augmentation de la température à laquelle la vitesse de densification est maximale en

présence de  $U_3O_8$  suggère une fermeture plus tardive de la porosité. Les mêmes phénomènes sont identifiés à partir des variations de pression partielle d'oxygène avec et sans ajout de  $U_3O_8$ . Ceux-ci correspondent à : (a) l'élimination des espèces adsorbées et de quelques impuretés ; (b) la réduction de  $UO_{2+x}$  (ou  $U_3O_8$ ) ; (c) la réduction de  $UO_{2+x}$  (avec  $x$  très petit) en  $UO_2$  avec oxydation d'impuretés carbonées ; (d) la réduction de  $PuO_2$  et (e) la réoxydation de  $PuO_{2-x}$ .

Ces phénomènes sont également identifiés à partir des variations de masse mesurées sur chacun des échantillons (Figure 73 B). Par ailleurs, des rejets plus importants d'espèces carbonées sont enregistrés en présence de  $U_3O_8$  ex-oxalique carbone et persistent jusqu'à  $1050^\circ C$  lors de la montée en température alors qu'ils sont terminés à  $900^\circ C$  sans  $U_3O_8$ . Ainsi, la quantité de carbone relâché passe de 300 à 600 ppm avec ajout de  $U_3O_8$  ex-oxalique carbone (Tableau 29). La quantité de carbone relâché ne semble pas être impactée de manière significative lorsque  $U_3O_8$  ex-oxalique ou  $U_3O_8$  ex- $UO_2$  sont ajoutés : respectivement 200 et 100 ppm.

Tableau 29. Quantité de carbone relâché au-delà de  $500^\circ C$  lors du frittage à  $1600^\circ C$  de mélanges mères avec et sans  $U_3O_8$  de différentes natures

Nature du mélange mère mis en œuvre	Quantité de carbone relâché pour $T > 500^\circ C$ (ppm)
Sans $U_3O_8$	$300 \pm 100$
Avec $U_3O_8$ ex-oxalique	$200 \pm 100$
Avec $U_3O_8$ ex-oxalique carbone	$600 \pm 100$
Avec $U_3O_8$ ex- $UO_2$	$100 \pm 100$

Le comportement au frittage des différents lots avec et sans  $U_3O_8$  n'a cependant pas révélé de comportement atypique au frittage à  $1600^\circ C$ . Le phénomène de dé-densification dépendant de la température, le frittage a été étudié au dilatomètre haute température à  $1700^\circ C$  (Figure 74). La courbe dilatométrique n'a pas pu être obtenue pour le lot incorporant  $U_3O_8$  ex-oxalique comme cela a été le cas lors de l'étude à  $1600^\circ C$ .

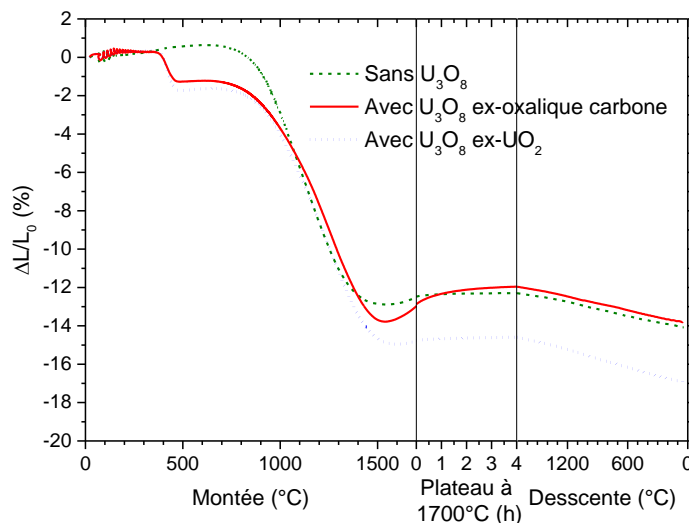


Figure 74. Variation du retrait au cours du frittage à  $1700^\circ C$  sous  $Ar / 4 \%H_2 + 1200 \text{ vpm de } H_2O$  de mélanges mères avec et sans  $U_3O_8$  de différentes natures

Lors de la montée en température de 1540°C jusqu'à la fin du plateau à 1700°C, les trois lots présentent un phénomène de dé-densification (Figure 74). Celui-ci est de plus grande amplitude en présence de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ex-oxalique carbone : 1,8 % contre 0,6 % sans U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> et 0,4 % avec U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ex-UO<sub>2</sub>. Il semblerait donc que l'ajout de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ex-oxalique carbone exacerbe le phénomène de dé-densification ; toutefois les densités crues montrent de faibles variations (Tableau 30) qui pourraient influencer sur ce phénomène et ne permettent pas de certifier complètement cette hypothèse.

Tableau 30. Caractéristiques des pastilles issues de mélanges mères avec et sans U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> de différentes natures lors du frittage au dilatomètre à 1700°C

Nature du mélange mère mis en œuvre	Densité crue géométrique (%d <sub>th</sub> )	Amplitude du phénomène de dé-densification (%)
Sans U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	60 ± 1	0,6
Avec U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ex-oxalique	ND	ND
Avec U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ex-oxalique carbone	62 ± 1	1,8
Avec U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ex-UO <sub>2</sub>	59 ± 1	0,4

La densité des différents lots après frittage au four et le test de stabilité thermique sont présentés dans le Tableau 31.

Tableau 31. Caractéristiques des pastilles issues de mélanges mères avec et sans U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> de différentes natures après frittage au four batch et après le test de stabilité thermique (ST)

Nature du mélange mère mis en œuvre	Densité frittée hydrostatique (%d <sub>th</sub> )	Porosité ouverte (%)	Porosité fermée (%)	Rapport O/M	Variation de densité (%d <sub>th</sub> )
Sans U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> après frittage	94,7 ± 0,4	0,2 ± 0,2	5,1 ± 0,2	2,00	+ 0,1 ± 0,8
Sans U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> après ST	94,8 ± 0,4	0,3 ± 0,2	4,9 ± 0,2	2,00	
Avec U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ex-oxalique après frittage	93,4 ± 0,4	0,6 ± 0,2	6,0 ± 0,2	2,00	- 4,7 ± 0,8
Avec U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ex-oxalique après ST	88,7 ± 0,4	0,5 ± 0,2	10,8 ± 0,2	2,00	
Avec U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ex-oxalique carbone après frittage	86,6 ± 0,4	1,0 ± 0,2	12,4 ± 0,2	2,00	- 4,6 ± 0,8
Avec U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ex-oxalique carbone après ST	82,0 ± 0,4	1,3 ± 0,2	16,7 ± 0,2	2,00	
Avec U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ex-UO <sub>2</sub> après frittage	95,9 ± 0,4	1,3 ± 0,2	2,8 ± 0,2	2,00	0,0 ± 0,8
Avec U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ex-UO <sub>2</sub> après ST	95,9 ± 0,4	1,4 ± 0,2	2,7 ± 0,2	2,00	

Selon les données présentées dans le Tableau 31, après un cycle de frittage à 1700°C, le lot avec U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ex-UO<sub>2</sub> présente la densité la plus importante : 95,9 %d<sub>th</sub> devant le lot sans U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> dont la densité frittée est de 94,7 %d<sub>th</sub> suivi du lot avec U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ex-oxalique à 93,4 %d<sub>th</sub> et pour finir, le lot le moins dense est celui incorporant U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ex-oxalique carbone dont la densité est seulement de 86,6 %d<sub>th</sub>. Après le test de stabilité thermique, les pastilles issues des lots sans U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> et avec U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ex-UO<sub>2</sub> ne présentent pas de variation de densité significative et sont donc conformes. En revanche, les pastilles incorporant U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ex-oxalique ou U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ex-oxalique

carbone présentent une diminution significative de la densité frittée, de l'ordre de 5,0 % $d_{th}$ . Ce phénomène de dé-densification semble lié à la synthèse de  $U_3O_8$ , par voie oxalique, comme cela avait été soupçonné lors de l'étude des pôles purs. De plus, la densité des pastilles incorporant  $U_3O_8$  ex-oxalique carbone est bien plus faible que celles incorporant  $U_3O_8$  ex-oxalique après le test de stabilité thermique : 82,0 % $d_{th}$  et 88,7 % $d_{th}$ , respectivement. Ici, l'effet du carbone sur le phénomène de dé-densification survenant pendant le frittage et lors de la stabilité thermique est mis en évidence.

De plus, l'incorporation de  $U_3O_8$  n'est pas nécessairement néfaste à la densification comme l'attestent les essais avec  $U_3O_8$  ex- $UO_2$  qui présentent une densité stable thermiquement en plus d'être légèrement supérieure à celle des pastilles sans  $U_3O_8$ .

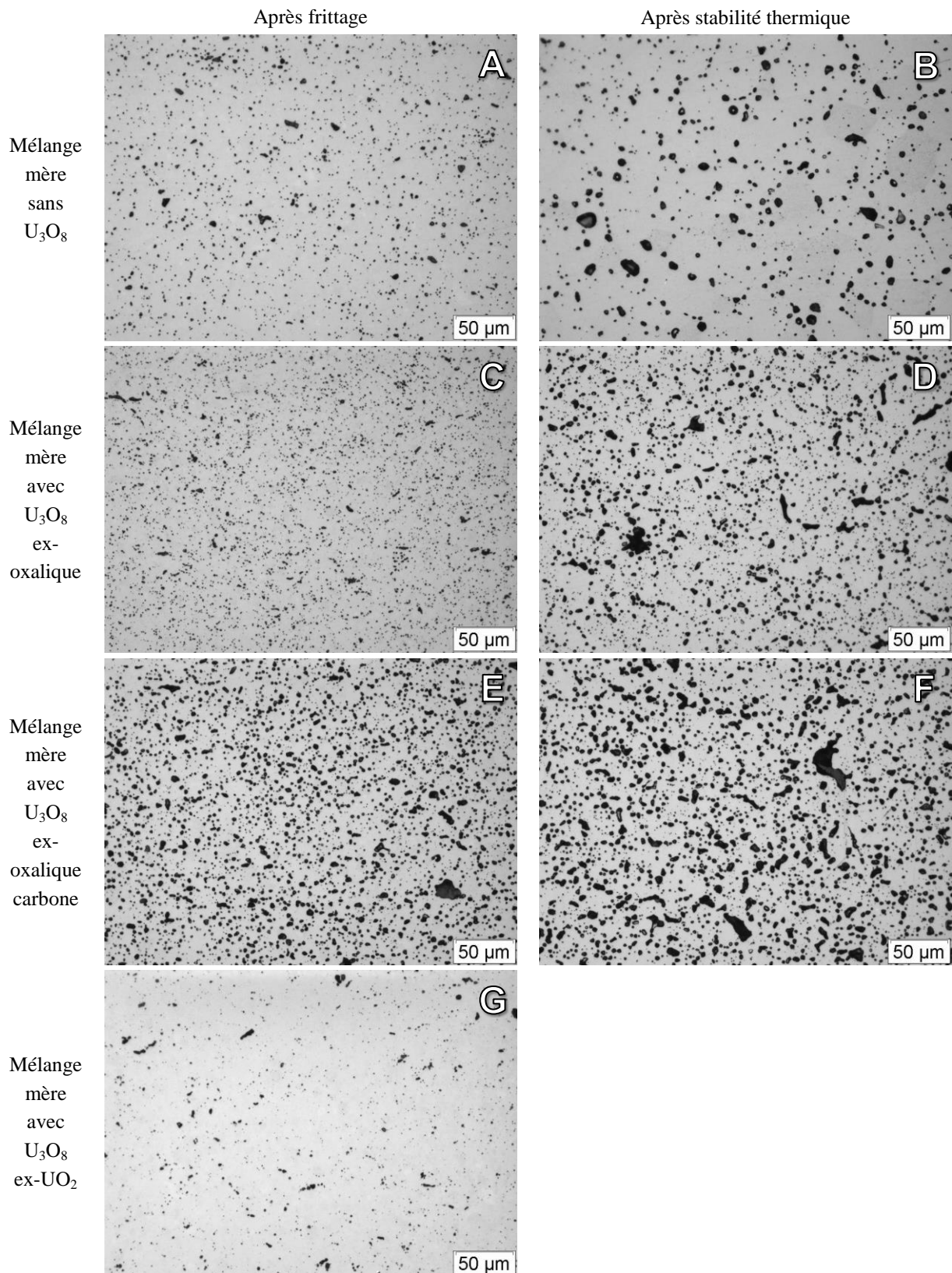


Figure 75. Clichés obtenus par céramographie au cœur des pastilles issues de mélanges mères frittées sous  $Ar / 4 \%H_2 + 1200 \text{ vpm de } H_2O$  A) sans  $U_3O_8$ , C) avec  $U_3O_8$  ex-oxalique, E) avec  $U_3O_8$  ex-oxalique carbone, G) avec  $U_3O_8$  ex- $UO_2$  et après le test de stabilité thermique B) sans  $U_3O_8$ , D) avec  $U_3O_8$  ex-oxalique, F) avec  $U_3O_8$  ex-oxalique carbone

Les différents clichés céramographiques présentés en Figure 75 permettent de conforter les mesures de densité hydrostatique. En effet, les pastilles sans  $U_3O_8$  (A) et avec  $U_3O_8$  ex- $UO_2$  (G) ont peu de porosité et semblent denses. La pastille incorporant  $U_3O_8$  ex-oxalique (C)



présente une porosité plus importante mais moindre que celle incorporant  $U_3O_8$  ex-oxalique carbone (E), tout comme les mesures de densité l'ont démontré. Lors du test de stabilité thermique, des pores de tailles plus importantes sont formés par la coalescence des plus petits. Ce mécanisme n'induit pas nécessairement de la dé-densification car il se produit pour une pastille sans  $U_3O_8$ , ne présentant pas de variation significative de densité. La coalescence des pores se produit également pour une pastille avec  $U_3O_8$  ex-oxalique ou avec  $U_3O_8$  ex-oxalique carbone mais dans ce cas, avec une perte de densité de l'ordre de  $-5,0\% d_{th}$ . Cela pourrait être lié à la présence de gaz insoluble dans la matrice qui contribuent à l'augmentation du volume poreux lors de la coalescence des pores comme Kingery [120] l'a suggéré.

**Par conséquent, il est possible d'obtenir du combustible MOX de densité voisine de  $95\% d_{th}$  stable thermiquement en incorporant  $35,5\%_{at}$  de  $U_3O_8$  lorsque celui-ci provient de l'oxydation de  $UO_2$ . Ce n'est pas le cas lorsqu'une même quantité de  $U_3O_8$  provenant de synthèse oxalique est ajoutée. En effet, comme cela avait été suggéré lors de l'étude sur les pôles purs, le phénomène de dé-densification est lié à la synthèse oxalique. Ce comportement est exacerbé lorsque les poudres contiennent une plus forte teneur en carbone et pourrait alors être lié à la présence de gaz carbonés à l'intérieur de la porosité fermée.**

## 3.2 $U_3O_8$ et dé-densification

### 3.2.1 Microstructure particulière et croissance granulaire

Lors de sa thèse, Huet [15] a mentionné une microstructure particulière associée aux échantillons de MOX présentant un phénomène de dé-densification lors du frittage sous une atmosphère oxydante ( $CO_2 + 3\text{ vpm de } O_2$ ) à  $1600^\circ C$ . Ces pastilles présentent une croissance exagérée des grains ( $> 40\ \mu m$ ) et des pores au centre de la pastille. En périphérie de la pastille, les grains sont de taille moyenne ( $\leq 5\ \mu m$ ), et les pores de taille beaucoup plus faible. La présence de gros grains diminue la résistance mécanique des matériaux, favorisant ainsi le fluage par un mécanisme impliquant des mouvements de dislocation selon la loi de Hall-Petch [158]. Il nous a donc semblé intéressant d'étudier la microstructure de nos échantillons après frittage en condition réductrice :  $Ar / 4\% H_2 + 1200\text{ vpm de } H_2O$  à  $1700^\circ C$ , ainsi que l'évolution de la taille des grains lors du test de stabilité thermique. Deux échantillons, issus de mélanges mères, ont été sélectionnés. Il s'agit d'une pastille de référence, sans  $U_3O_8$  (ne présentant pas de dé-densification lors du test de stabilité thermique) et d'un échantillon avec  $U_3O_8$  ex-oxalique, présentant un phénomène de dé-densification marqué lors du test de stabilité thermique.

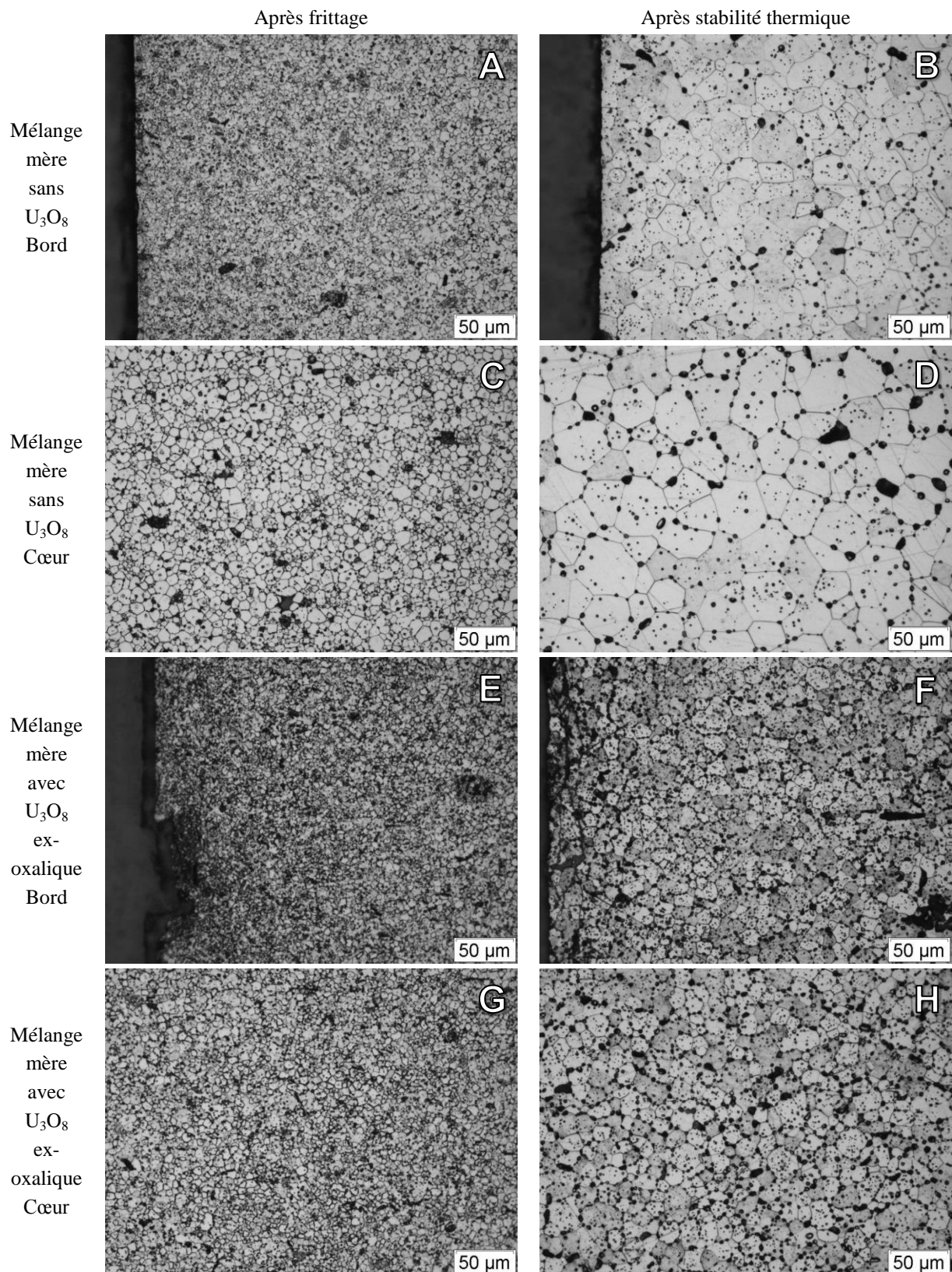


Figure 76. Clichés obtenus par céramographie après attaque  $(U,Pu)O_2$  sur le bord et au cœur de pastilles frittées sous  $Ar / 4 \%H_2 + 1200 \text{ vpm de } H_2O$ , issues de mélanges mères A) et C) sans  $U_3O_8$ , E) et G) avec  $U_3O_8$  ex-oxalique et après le test de stabilité thermique : B) et D) sans  $U_3O_8$ , F) et H) avec  $U_3O_8$  ex-oxalique

La taille des grains est différente entre le bord et le cœur de la pastille pour l'échantillon de référence (sans  $U_3O_8$ ) après frittage et après le test de stabilité thermique (clichés A et C, puis B et D, Figure 76). Cette différence est quantifiée et discutée ci-après. L'échantillon avec

U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ex-oxalique ne présente pas de microstructure particulière : la taille des grains semble similaire entre le bord et le cœur de la pastille après frittage et après le test de stabilité thermique (clichés E et G, puis F et H, Figure 76), malgré le phénomène de dé-densification.

Afin d'estimer le grossissement granulaire se produisant pour ces deux échantillons lors du test de stabilité thermique, la taille moyenne des grains a été estimée par la méthode des intercepts (Annexes, § 5, p. 228). Les résultats sont synthétisés dans le Tableau 32.

Tableau 32. Taille moyenne des grains déterminée par la méthode des intercepts

Nature du mélange mère mis en œuvre	Taille moyenne des grains (µm)	Variation avant / après ST (%)
Sans U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> après frittage, bord (A)	3,7 ± 0,4	+ 389
Sans U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> après ST, bord (B)	18,1 ± 2,4	
Sans U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> après frittage, cœur (C)	5,5 ± 0,4	+ 384
Sans U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> après ST, cœur (D)	26,6 ± 1,1	
Avec U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ex-oxalique après frittage, bord (E)	3,6 ± 0,4	+ 167
Avec U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ex-oxalique après ST, bord (F)	9,6 ± 0,6	
Avec U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ex-oxalique après frittage, cœur (G)	4,5 ± 0,5	+ 182
Avec U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ex-oxalique après ST, cœur (H)	12,7 ± 1,4	

L'analyse de la taille des grains conforte les premières observations. La différence de taille des grains entre le bord et le cœur de l'échantillon est plus marquée pour l'échantillon de référence, sans U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, que pour l'échantillon incorporant U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ex-oxalique. En effet, le rapport "taille de grains du cœur / taille de grains du bord" est égal à 1,5 pour l'échantillon sans U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> contre 1,3 pour l'échantillon avec U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> après frittage. Il peut également être noté que le test de stabilité thermique n'affecte pas ce rapport qui reste identique pour chaque échantillon. Cette différence de microstructure entre le bord et le cœur de la pastille est très faible comparé à celle observée par Huet [15] dont le rapport "taille des grains du cœur / taille des grains du bord" est au moins égal à 8.

Le grossissement granulaire observé à l'issue du test de stabilité thermique est environ deux fois plus important pour l'échantillon sans U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> : + 389 % et + 384 % pour le bord et le cœur de la pastille, respectivement par rapport à l'échantillon avec U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> : + 167 % et + 182 % pour le bord et le cœur, respectivement. Il ne semble pas y avoir de lien explicite entre le phénomène de dé-densification et la croissance granulaire.

**Ainsi, l'échantillon avec U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ex-oxalique, présentant une diminution de la densité frittée de - 4,7 %<sub>d<sub>th</sub></sub> lors du test de stabilité thermique (Tableau 31, p. 115) présente un grossissement granulaire plus faible que celui d'un échantillon sans U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, ne dé-densifiant pas. Par conséquent, le phénomène de dé-densification engendré par l'ajout de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> dans du MOX n'est pas lié à un grossissement granulaire favorisant la plasticité du matériau. Dans ces conditions, le phénomène de dé-densification ne semble pas non plus associé à une microstructure particulière.**

### 3.2.2 Étude de la formation d'une nouvelle phase de plus grand volume spécifique

Dans le but d'identifier un mécanisme à l'origine du phénomène de dé-densification, la formation d'une nouvelle phase, de plus grand volume spécifique a été étudiée par diffraction de rayons X (voir Annexes, § 3.8, p. 224). Cette analyse est réalisée *in situ* pendant un cycle thermique similaire à celui du frittage ayant permis de révéler ce phénomène. L'échantillon étudié est un mélange de poudres cobroyées constitué de 71 %<sub>at</sub> de UO<sub>2</sub> + 29 %<sub>at</sub> de PuO<sub>2</sub>, celui-ci correspond à un mélange mère sans U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (référence). Ce type d'analyse est représentatif des phénomènes se produisant en surface d'un échantillon ; l'épaisseur analysée est estimée entre 1 et 5 μm dans les oxydes U-Pu en fonction de l'incidence [159]. Les sections des diffractogrammes, entre 45,1 et 48,5° (2θ), obtenus lors de la montée en température entre 25 et 1700°C sont présentées en Figure 77.

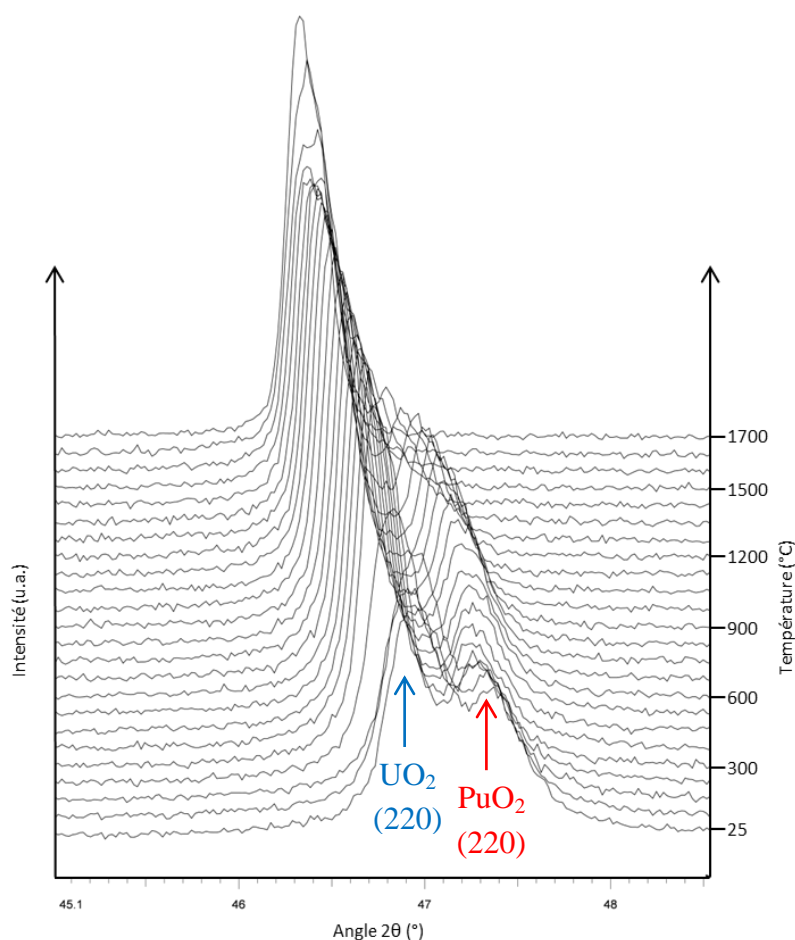


Figure 77. Diffractogrammes entre 45,1 et 48,5° (2θ) en fonction de la température de 25 à 1700°C lors du cycle thermique sous He / 5 %H<sub>2</sub> + 1200 vpm de H<sub>2</sub>O du mélange mère sans U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>

La Figure 77 révèle un rapprochement des raies des phases UO<sub>2</sub> et PuO<sub>2</sub> lorsque la température augmente. Il pourrait sembler qu'il n'y ait plus qu'une seule phase en présence à 1700°C (solution solide) ; mais cela n'est pas cohérent avec les diffractogrammes obtenus lors de la descente en température. En effet, un dédoublement des pics, liés aux deux phases, est observé dès le premier diffractogramme lors de la descente en température, à 1400°C.

L'affinement des données a été réalisé en considérant deux phases cubiques à faces centrées (*c.f.c.* ; groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ ) et le paramètre de maille de chacune des phases uranifère et plutonifère a été déterminé tout au long du cycle thermique par un ajustement de Pawley

(Figure 78). Ceux-ci sont alors comparés aux valeurs données pour les oxydes stœchiométriques,  $\text{UO}_{2,00}$  et  $\text{PuO}_{2,00}$  en fonction de la température selon Martin [160] et Kato [161], respectivement.

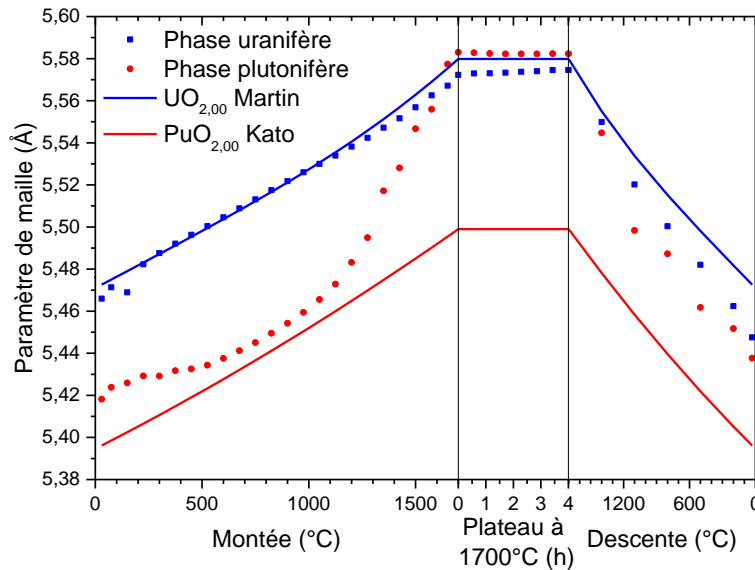


Figure 78. Variation des paramètres de maille des phases uranifère et plutonifère du mélange mère sans  $\text{U}_3\text{O}_8$  au cours d'un cycle thermique sous  $\text{He} / 5\% \text{H}_2 + 1200 \text{ vpm de H}_2\text{O}$  ; la courbe bleue représente la variation du paramètre de maille de l'oxyde d'uranium stœchiométrique selon Martin et la rouge celle de l'oxyde de plutonium stœchiométrique selon Kato

Lors de la montée en température, le paramètre de maille de la phase uranifère est plus faible que celui donné par la loi de Martin pour  $\text{UO}_2$  jusqu'à environ  $300^\circ\text{C}$ . Cette plus faible valeur peut être attribuée à la sur-stœchiométrie de cette poudre, de formule  $\text{UO}_{2+x}$  avec une possible oxydation partielle en  $\text{U}_4\text{O}_9$  [63,162]. L'écart à la stœchiométrie n'a pas été déterminé à partir de la valeur du paramètre de maille dans la mesure où sa valeur est affectée par le cobroyage des poudres d' $\text{UO}_2$  et de  $\text{PuO}_2$ . A partir de  $300^\circ\text{C}$  et jusqu'à  $1300^\circ\text{C}$ , la valeur du paramètre de maille obtenue expérimentalement est superposée avec la valeur donnée par Martin, il est alors possible de supposer que l'oxyde d'uranium est stœchiométrique dans cette gamme expérimentale. Au-delà de  $1300^\circ\text{C}$ , le paramètre de maille de la phase uranifère diminue. Ce comportement peut être interprété comme une légère oxydation de cette phase (Figure 61, p. 100) ainsi qu'à l'incorporation d'atomes de plutonium dans la phase par l'interdiffusion U-Pu.

Lors de la montée en température, le paramètre de maille de la phase plutonifère tend vers celui calculé à partir de la loi de Kato pour  $\text{PuO}_2$  entre  $300$  et  $500^\circ\text{C}$ . Ce comportement ne semble pas synonyme d'une réduction de l'oxyde mais correspondrait plutôt à l'élimination des défauts induits par l'auto-irradiation  $\alpha$  de l'oxyde de plutonium [6,163–165]. A partir de  $500^\circ\text{C}$  jusqu'à environ  $1000^\circ\text{C}$ , la variation du paramètre de maille de la phase plutonifère semble parallèle et est supérieure à celle donnée par Kato pour  $\text{PuO}_2$ . Cela suggère une sous-stœchiométrie de la phase plutonifère dont l'état d'oxydation ne semble pas évoluer dans cette gamme de température. De  $1000$  à  $1700^\circ\text{C}$ , l'importante augmentation du paramètre de maille de la phase plutonifère semble en partie liée à sa réduction (Figure 61, p. 100). Le paramètre de maille de la phase plutonifère reste quasiment stable durant le palier en température et conserve un décalage par rapport à la valeur donnée par Kato. Cela peut suggérer deux

choses : la phase plutonifère peut être sous-stœchiométrique et elle peut correspondre à un mélange d'uranium et de plutonium, de par l'interdiffusion de ces deux espèces à haute température. Il peut également être noté que la différence de dilatation entre la phase uranifère et plutonifère est susceptible de créer des porosités lors du refroidissement au travers d'hétérogénéités de contraction.

Du fait que les deux phases en présence soient cubiques (*c.f.c.* ; groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ ), le volume cristallin peut être calculé à partir des paramètres de maille (Figure 78) pondérés par le pourcentage atomique de chacune des phases. La variation du volume cristallin normalisée est présentée sur la Figure 79.

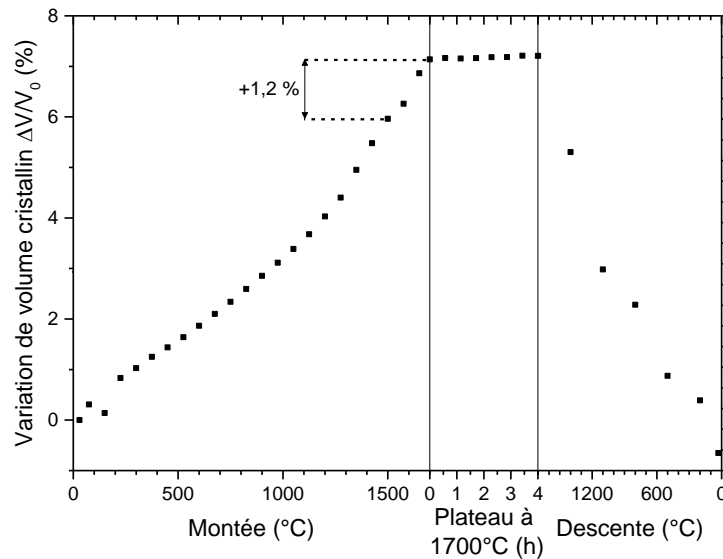


Figure 79. Variation du volume cristallin du mélange mère sans  $U_3O_8$  au cours d'un cycle thermique sous  $He / 5 \%H_2 + 1200 \text{ vpm de } H_2O$

La dé-densification se produit lorsque la température est comprise entre 1500 et 1700°C. Sur cette plage de température, la variation du volume cristallin d'un échantillon constitué de 71 %<sub>at</sub> d' $UO_2$  et de 29 %<sub>at</sub> de  $PuO_2$  est estimée à  $+1,2 \pm 0,1 \%$  (Figure 79). Les phases en présence étant toutes deux cubiques à faces centrées, la variation de volume est isotrope, et correspondrait donc à une augmentation maximale de  $+0,40 \pm 0,03 \%$  sur une des dimensions de la pastille entre 1500 et 1700°C. Celle-ci étant principalement liée à la dilatation thermique des deux phases, à la réduction de l'oxyde de plutonium et à l'interdiffusion U-Pu.

La transposition de la variation du volume cristallin correspondant aux 1 à 5 premiers  $\mu\text{m}$  de la surface de l'échantillon à l'échelle d'une pastille mesurant plusieurs mm est délicate et aucune certitude ne peut être donnée ; toutefois, cela peut permettre de dégager des tendances. La grande surface de contact entre l'atmosphère et l'échantillon, sous forme de poudre lors de l'analyse DRX, peut favoriser les échanges entre ces deux milieux en comparaison à une pastille dans un dilatomètre. Ainsi, il est probable que la variation du volume cristallin due aux phénomènes d'oxydo-réduction soit plus importante en surface de l'échantillon que sur un corps massif (pastille). En négligeant les différences de gradients de température au sein de ces deux types d'échantillons, la dilatation thermique serait probablement similaire. En revanche, la variation du volume cristallographique liée à l'interdiffusion U-Pu pourrait être plus importante à l'échelle d'une pastille en comparaison à une poudre, du fait d'une proximité favorisée entre les phases uranifère et plutonifère.

La variation de longueur des pastilles est extraite des courbes dilatométriques (Figure 74, p. 114) dans cette gamme de température et est présentée dans le Tableau 33. La dé-densification se produisant sur un matériau poreux et simultanément à la densification, l'amplitude de ce phénomène peut être plus importante que celle mesurée par dilatométrie.

*Tableau 33. Variation de longueur normalisée mesurée lors du phénomène de dé-densification pour des échantillons avec et sans  $U_3O_8$  de différentes natures lors du frittage sous  $Ar / 4 \%_{vol} H_2 + 1200 \text{ vpm de } H_2O$*

Nature du mélange mère	Sans $U_3O_8$	Avec $U_3O_8$ ex-oxalique carbone	Avec $U_3O_8$ ex- $UO_2$
$\Delta L/L_0$ entre 1500 et 1700°C (%)	+ 0,35 ± 0,05	+ 0,82 ± 0,05	+ 0,17 ± 0,05

La variation de longueur normalisée mesurée sur les échantillons sans  $U_3O_8$  et avec  $U_3O_8$  ex- $UO_2$ <sup>2</sup> sont toutes deux égales à + 0,35 et + 0,17%, respectivement. Ces valeurs sont inférieures à la contribution que pourrait engendrer la variation du volume cristallin, il est donc difficile de conclure sur l'origine de la dé-densification observée par dilatométrie dans ces deux cas. Pour l'échantillon incorporant  $U_3O_8$  ex-oxalique carbone<sup>1</sup>, la variation de longueur est égale à + 0,82 ± 0,05 %. Cette valeur est supérieure à la celle engendrée par une variation du volume cristallin moyennant les hypothèses de transpositions d'une analyse de surface à une pastille entière. De plus, le gonflement de cet échantillon se poursuit durant le palier pour une amplitude de + 1,00 ± 0,05 % alors que le volume cristallin ne présente pas de variation. Cela peut suggérer la présence d'un autre mécanisme à l'origine du phénomène de dé-densification.

**La formation d'une nouvelle phase de plus grand volume spécifique n'a pas été mise en évidence par DRX *in situ* au cours d'un cycle thermique sous  $He / 5 \%H_2 + 1200 \text{ vpm de } H_2O$  pour un mélange mère sans  $U_3O_8$ . La variation du volume cristallin, mesurée en surface de l'échantillon est inférieure à la variation du volume mesurée sur une pastille entière pour un mélange mère avec  $U_3O_8$  ex-oxalique. Il semblerait que, dans ce cas, le phénomène de dé-densification ne soit pas uniquement lié à une variation du volume cristallin. Un autre phénomène serait à prendre en compte afin d'expliquer ce comportement. Par ailleurs, cette première tendance donnée par DRX est vérifiée dans la partie suivante qui porte sur l'étude d'échantillons sans  $PuO_2$ .**

### 3.2.3 Effet et lien avec $PuO_2$

Afin de découpler les effets liés à l'ajout de  $U_3O_8$  de ceux liés à  $PuO_2$  ainsi qu'à une éventuelle interaction entre  $U_3O_8$  et  $PuO_2$  lors du phénomène de dé-densification, un mélange uniquement constitué de 64,5 %<sub>at</sub> de  $UO_2$  + 35,5 %<sub>at</sub> de  $U_3O_8$  ex-oxalique carbone a été mis en œuvre. Celui-ci est alors comparé à un mélange constitué de 35,5 %<sub>at</sub> de  $UO_2$  + 35,5 %<sub>at</sub> de  $U_3O_8$  ex-oxalique carbone + 29 %<sub>at</sub> de  $PuO_2$ . Aucune mesure dilatométrique n'a toutefois pu être réalisée sur le mélange sans  $PuO_2$  car l'équipement n'était alors pas opérationnel.

<sup>2</sup> L'application de ce raisonnement à des échantillons contenant initialement de l' $U_3O_8$  reste valable entre 1500 et 1700°C. En effet, dans ces conditions,  $U_3O_8$  est réduit en  $UO_2$  entre 400 et 600°C [9–11] ; le système  $UO_2$ - $PuO_2$  seul est donc considéré au-delà de 600°C.

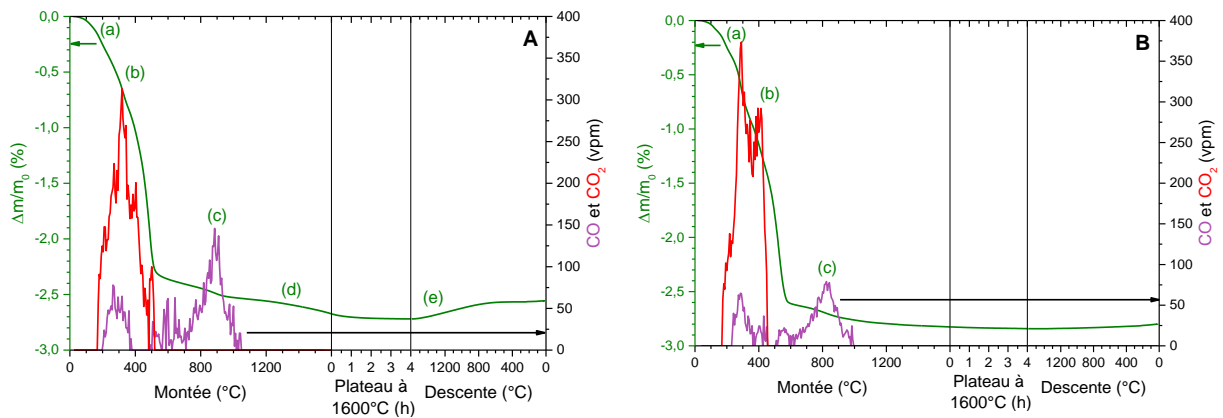


Figure 80. Variations de masse et du taux de CO et de CO<sub>2</sub> dégagés au cours du frittage sous Ar / 4 %H<sub>2</sub> + 1200 vpm de H<sub>2</sub>O de mélanges incorporant U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ex-oxalique carbone A) avec 29 %<sub>at</sub> de PuO<sub>2</sub> et B) sans PuO<sub>2</sub>

La variation de masse de ces deux échantillons présente les mêmes phénomènes (a), (b) et (c) en dessous de 1000°C, déjà explicités précédemment (Figure 80). Pour l'échantillon contenant PuO<sub>2</sub>, deux phénomènes (d) et (e) sont identifiés et correspondent à la réduction de PuO<sub>2</sub> et à la réoxydation de PuO<sub>2-x</sub>, respectivement. La perte de masse enregistrée à 600°C pour l'échantillon sans PuO<sub>2</sub> est plus importante. Ceci est en accord avec la quantité plus importante de UO<sub>2+x</sub> (remplaçant alors PuO<sub>2</sub>) dont la réduction engendre une perte de masse. La quantité de carbone relâché au-delà de 500°C est de 400 ± 100 ppm pour un mélange sans PuO<sub>2</sub> contre 600 ± 100 ppm avec PuO<sub>2</sub>. L'incertitude de la mesure ne permet pas de conclure sur une éventuelle différence des gaz carbonés relâchés.

Tableau 34. Caractéristiques des pastilles incorporant U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ex-oxalique carbone avec et sans PuO<sub>2</sub> après frittage au four batch et après le test de stabilité thermique (ST)

Échantillon	Densité frittée hydrostatique (%d <sub>th</sub> )	Porosité ouverte (%)	Porosité fermée (%)	Rapport O/M	Variation de densité (%d <sub>th</sub> )
Sans PuO <sub>2</sub> après frittage	85,9 ± 0,4	3,0 ± 0,2	11,1 ± 0,2	2,00	- 4,7 ± 0,8
Sans PuO <sub>2</sub> après ST	81,2 ± 0,4	0,8 ± 0,2	17,9 ± 0,2	2,00	
Avec PuO <sub>2</sub> après frittage	86,6 ± 0,4	1,0 ± 0,2	12,4 ± 0,2	2,00	- 4,6 ± 0,8
Avec PuO <sub>2</sub> après ST	82,0 ± 0,4	1,3 ± 0,2	16,7 ± 0,2	2,00	

Le rapport O/M de tous les échantillons après frittage et après le test de stabilité thermique est stœchiométrique, égal à 2,00. Les densités frittées de chacun des échantillons sont similaires et faibles, aux incertitudes de mesure près : 85,9 ± 0,4 %d<sub>th</sub> et 86,6 ± 0,4 %d<sub>th</sub> pour les échantillons sans PuO<sub>2</sub> et avec 29 %<sub>at</sub> de PuO<sub>2</sub>, respectivement. De plus, la densité de ces deux échantillons diminue de ≈ - 4,6 %d<sub>th</sub> lors du test de stabilité thermique (Tableau 34). Ce comportement très proche pour les deux types d'échantillons suggère que le phénomène de dé-densification intervenant soit lors du frittage soit lors du test de stabilité thermique est très certainement semblable.

**Le comportement à la dé-densification lors du frittage d'un échantillon incorporant U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ex-oxalique carbone sans PuO<sub>2</sub> n'a pas pu être étudié par analyse dilatométrique et donc comparé à celui avec PuO<sub>2</sub>. Cependant, les essais réalisés par thermogravimétrie ainsi que ceux réalisés au four batch mettent en évidence un comportement au frittage similaire en termes d'espèces carbonées relâchées et de densité frittée. De plus,**



l'amplitude du phénomène de dé-densification se produisant lors du test de stabilité thermique est identique pour ces deux échantillons. Par conséquent, le phénomène de dé-densification lié à la présence de  $U_3O_8$  ex-oxalique carbone ne semble pas être influencé de manière significative, et donc lié, à l'ajout de dioxyde de plutonium dans ces conditions.

#### 4 Frittage des mélanges dilués avec et sans $U_3O_8$

De la même manière que pour les mélanges mères, le comportement au frittage ainsi qu'en stabilité thermique de mélanges dilués avec  $UO_2$  non broyé a été étudié. Les mélanges dilués correspondent à des mélanges mères initialement co-broyés de 35,5 %<sub>at</sub> de  $UO_2$ , 35,5 %<sub>at</sub> de  $U_3O_8$  (de différentes nature) et de 29,0 %<sub>at</sub> de  $PuO_2$  d'une part et de 71 %<sub>at</sub> de  $UO_2$  et de 29,0 %<sub>at</sub> de  $PuO_2$  d'autre part, dilués avec une poudre d' $UO_2$  non broyée afin d'abaisser la teneur en plutonium à 10,0 %<sub>at</sub>. De la même manière, la teneur en  $U_3O_8$  est abaissée à 12,2 %<sub>at</sub> lorsque celui-ci était initialement présent dans le mélange mère.

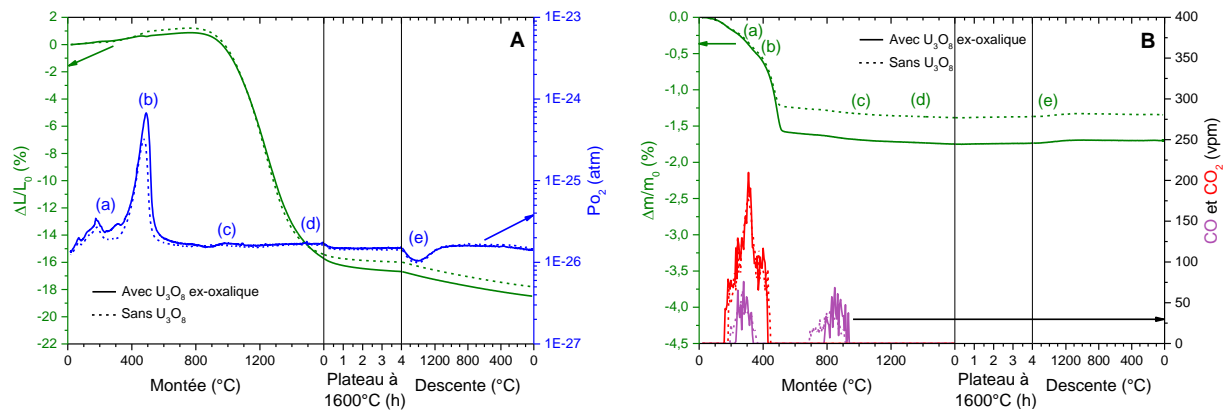


Figure 81. Variations A) du retrait et de la  $P_{O_2}$  et B) de la masse et du taux de CO et de  $CO_2$  dégagés au cours du frittage sous  $Ar / 4 \%H_2 + 1200$  vpm de  $H_2O$  de mélanges dilués avec et sans  $U_3O_8$  ex-oxalique

La Figure 81 A) illustre le comportement au frittage du mélange dilué avec  $U_3O_8$  ex-oxalique, en comparaison avec un échantillon sans  $U_3O_8$ . Il présente un léger retrait à 450°C (par rapport au mélange sans  $U_3O_8$ ), concomitant avec un rejet important d'oxygène (b). Cette diminution de longueur est due à la diminution de volume engendrée par la réduction de  $U_3O_8$  comme cela a été observé sur le mélange mère ; ici l'amplitude du phénomène est moindre du fait de la dilution. La densification de ces deux lots débute vers 850°C et se poursuit jusqu'à la fin du palier à 1600°C. Les autres lots dilués présentent les mêmes températures caractéristiques de densification ; la vitesse maximale de densification est comprise entre - 0,040 et - 0,045 %/°C sur un domaine de température allant de 1200 à 1300°C lors de la montée en température (Annexes, § 4, p. 225). Il semblerait que l'ajout de  $UO_2$  non broyé de dilution gouverne la cinétique de densification. L'effet retardant sur la température à laquelle la vitesse de densification est maximale lorsque  $U_3O_8$  est ajouté au mélange mère n'est plus observé sur le mélange dilué, dont la teneur en  $U_3O_8$  est abaissée à 12,2 %<sub>at</sub>. Dans ces conditions, le phénomène de dé-densification n'a pas été identifié sur les différents mélanges dilués étudiés.

Les mêmes phénomènes que ceux se produisant lors du frittage des mélanges mères sont identifiés à partir des variations de  $Po_2$  et des variations de masse (Figure 81 A) et B), p. 126). Les variations engendrées par la réduction de  $UO_{2+x}$  (b), par la réduction de  $PuO_2$  (d) et la réoxydation de  $PuO_{2-x}$  (e) sont de plus faible amplitude étant donné que les teneurs en  $U_3O_8$  et en  $PuO_2$  ont été divisées par 2,9 par rapport au mélange mère. Les quantités de gaz carbonés relâchés au-delà de  $500^\circ C$  sont équivalentes, de l'ordre de  $100 \pm 100$  ppm pour ces deux échantillons ainsi que pour l'échantillon incorporant  $U_3O_8$  ex- $UO_2$ . Toutefois, la teneur en carbone du lot incorporant  $U_3O_8$  ex-oxalique carbone n'a pas été mesurée. Dans le cas de mélanges dilués, la quantification des espèces carbonées relâchées au-delà de  $500^\circ C$  ne permet pas de relever des différences significatives entre les différents lots (Tableau 35).

Tableau 35. Quantité de carbone relâché au-delà de  $500^\circ C$  lors du frittage à  $1600^\circ C$  de mélanges dilués avec et sans  $U_3O_8$  de différentes natures

Nature du mélange dilué mis en œuvre	Quantité de carbone relâché pour $T > 500^\circ C$ (ppm)
Sans $U_3O_8$	$100 \pm 100$
Avec $U_3O_8$ ex-oxalique	$100 \pm 100$
Avec $U_3O_8$ ex-oxalique carbone	ND
Avec $U_3O_8$ ex- $UO_2$	$100 \pm 100$

Les essais dilatométriques réalisés à  $1700^\circ C$  sur chacun de ces mélanges n'ont pas permis d'apporter d'informations supplémentaires, c'est pourquoi les courbes ne sont pas présentées.

Tableau 36. Caractéristiques des pastilles issues de mélanges dilués avec et sans  $U_3O_8$  de différentes natures après frittage au four batch et après le test de stabilité thermique (ST)

Nature du mélange dilué mis en œuvre	Densité frittée hydrostatique (% $d_{th}$ )	Porosité ouverte (%)	Porosité fermée (%)	Rapport O/M	Variation de densité (% $d_{th}$ )
Sans $U_3O_8$ après frittage	$97,0 \pm 0,4$	$0,2 \pm 0,2$	$2,8 \pm 0,2$	2,00	- $0,2 \pm 0,8$
Sans $U_3O_8$ après ST	$96,8 \pm 0,4$	$0,2 \pm 0,2$	$3,0 \pm 0,2$	2,00	
Avec $U_3O_8$ ex-oxalique après frittage	$96,0 \pm 0,4$	$0,0 \pm 0,2$	$4,0 \pm 0,2$	2,00	- $1,1 \pm 0,8$
Avec $U_3O_8$ ex-oxalique après ST	$94,9 \pm 0,4$	$0,3 \pm 0,2$	$4,8 \pm 0,2$	2,00	
Avec $U_3O_8$ ex-oxalique carbone après frittage	$94,1 \pm 0,4$	$0,9 \pm 0,2$	$5,0 \pm 0,2$	2,00	- $1,9 \pm 0,8$
Avec $U_3O_8$ ex-oxalique carbone après ST	$92,2 \pm 0,4$	$1,5 \pm 0,2$	$6,3 \pm 0,2$	2,00	
Avec $U_3O_8$ ex- $UO_2$ après frittage	$96,1 \pm 0,4$	$1,1 \pm 0,2$	$2,8 \pm 0,2$	2,00	- $0,2 \pm 0,8$
Avec $U_3O_8$ ex- $UO_2$ après ST	$95,9 \pm 0,4$	$1,3 \pm 0,2$	$2,8 \pm 0,2$	2,00	

Les données présentées dans le Tableau 36 révèlent, après un frittage au four à  $1700^\circ C$ , une densité frittée plus importante pour l'échantillon dilué sans  $U_3O_8$  qui atteint  $97,0$  % $d_{th}$ . Les pastilles incorporant  $U_3O_8$  ex- $UO_2$  et  $U_3O_8$  ex-oxalique sont denses à  $96,1$  et  $96,0$  % $d_{th}$ , respectivement. Parmi ces échantillons, celui incorporant  $U_3O_8$  ex-oxalique carbone présente la plus faible densité, égale à  $94,1$  % $d_{th}$  ; cette tendance était également vérifiée lors de l'étude des mélanges mères. Les pastilles issues des lots sans  $U_3O_8$  et avec  $U_3O_8$  ex- $UO_2$  sont stables

thermiquement : elles ne présentent pas de variation significative de la densité lors du test de stabilité thermique. En revanche, les pastilles avec  $U_3O_8$  ex-oxalique et avec  $U_3O_8$  ex-oxalique carbone présentent toutes deux une diminution de la densité frittée de  $-1,1 \pm 0,8$  et  $-1,9 \pm 0,8 \% d_{th}$ , respectivement. Ces amplitudes de dé-densification semblent correspondre à celles observées sur les mélanges mères, divisées par le facteur de dilution de 2,9, soit  $-1,6 \pm 0,8 \% d_{th}$  pour les deux échantillons.

**La dilution du mélange mère entraînant l'abaissement de la teneur en  $U_3O_8$  à 12,2 %<sub>at</sub> et celle de  $PuO_2$  à 10 %<sub>at</sub> ne permet plus de mettre en évidence le phénomène de dé-densification observé par dilatométrie lors du frittage des mélanges mères. Cette dilution ne modifie cependant pas le comportement à la stabilité thermique observé sur les mélanges mères. En effet, les mélanges dilués sans  $U_3O_8$  et avec  $U_3O_8$  ex- $UO_2$  sont denses à plus de 95 %<sub>d<sub>th</sub></sub> et sont stables thermiquement. Les lots incorporant  $U_3O_8$  provenant d'une synthèse oxalique présentent, quant à eux, une diminution de la densité frittée lors du test de stabilité thermique. L'incorporation de 12,2 %<sub>at</sub> de  $U_3O_8$  provenant d'une synthèse oxalique est suffisante pour provoquer un phénomène de dé-densification aboutissant à des pastilles non conformes.**

## 5 Effet de $U_3O_8$ sur l'homogénéité U / Pu

L'effet de l'incorporation de  $U_3O_8$  sur l'homogénéité de la répartition uranium-plutonium a été étudiée par microsonde de Castaing. Les échantillons sélectionnés correspondent à des pastilles frittées au four batch pendant 4 heures à 1700°C sous Ar / 4 % $H_2$  + 1200 vpm de  $H_2O$ . Celles-ci sont issues de mélanges dilués : l'une avec ajout initial de  $U_3O_8$  ex-oxalique dans le mélange mère et l'autre sans  $U_3O_8$ , faisant office de référence.

Chaque échantillon a alors été enrobé, découpé de manière transversale, poli, décontaminé et métallisé avant analyse (voir Annexes, § 3.7, p. 222). Sur chaque pastille, 4 zones d'environ 1 mm<sup>2</sup> ont été cartographiées afin d'identifier les phases uranifère, plutonifère et d'enrobage (seulement 3 zones se sont révélées exploitables pour l'échantillon avec  $U_3O_8$  ex-oxalique). Pour chaque champ, des cartographies en électrons secondaires (SE), oxygène (raie O  $K\alpha$ ), uranium (raie U  $M\alpha$ ) et plutonium (raie Pu  $M\beta$ ) ont été acquises. Les cartographies collectées en uranium et en plutonium pour un champ de chacun des échantillons, sont présentées en Figure 82.

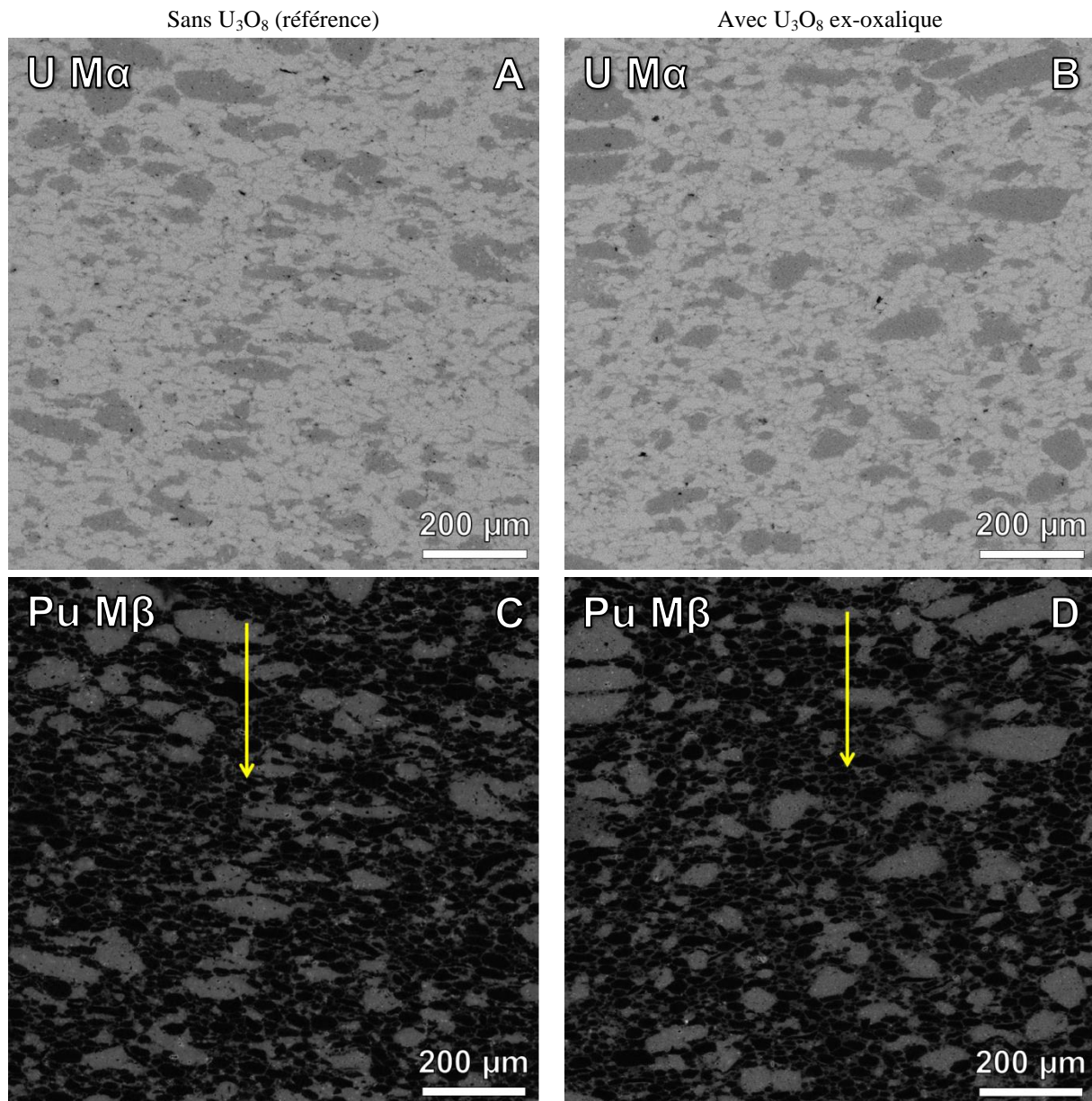


Figure 82. Cartographies réalisées à 20 kV de l'uranium (raie U M $\alpha$ ) sur les échantillons A) sans U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> et B) avec U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ex-oxalique et du plutonium (raie Pu M $\beta$ ) sur les échantillons C) sans U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> et D) avec U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ex-oxalique, échelles en niveaux de gris arbitraires ; en jaune la position des profils quantitatifs

Les cartographies de l'uranium et du plutonium mettent en évidence la présence d'amas uranifères (en gris clair sur les cartographies de l'uranium et en noir sur celles du plutonium), plutonifères (en gris foncé sur les cartographies de l'uranium et en gris clair sur celles du plutonium) ainsi que des phases d'enrobage (de niveaux de gris intermédiaires entre les phases uranifères et plutonifères). Pour les deux échantillons, la phase uranifère est principalement composée d'amas de diamètres de l'ordre de 25  $\mu\text{m}$  ainsi que de quelques amas de tailles plus importantes. La phase plutonifère est composée d'amas de tailles supérieures, de longueurs maximales majoritairement comprises entre 50 et 200  $\mu\text{m}$ . Des sous- et surconcentrations locales en plutonium sont également observées dans les amas plutonifères (points plus claires et sombres dans les amas). Les clichés bruts ne permettent pas de relever une différence significative entre ces deux échantillons. C'est pourquoi ils ont été par la suite analysés et comparés de manière plus précise par l'utilisation des méthodes *LANTINUM* et *ANACONDA*.

Afin d'apporter des informations plus précises concernant les teneurs en uranium et en plutonium, au moins un profil de mesures quantitatives est réalisé sur chaque champ cartographié. Celui-ci est tracé de manière à traverser au minimum un amas uranifère, un amas plutonifère et de la phase d'enrobage. Les profils réalisés sont représentés par une flèche jaune sur la Figure 82 C et D pour les échantillons sans  $U_3O_8$  et avec  $U_3O_8$  ex-oxalique, respectivement. Les fractions massiques obtenues le long de ces deux profils sont présentées en Figure 83 A et B, respectivement.

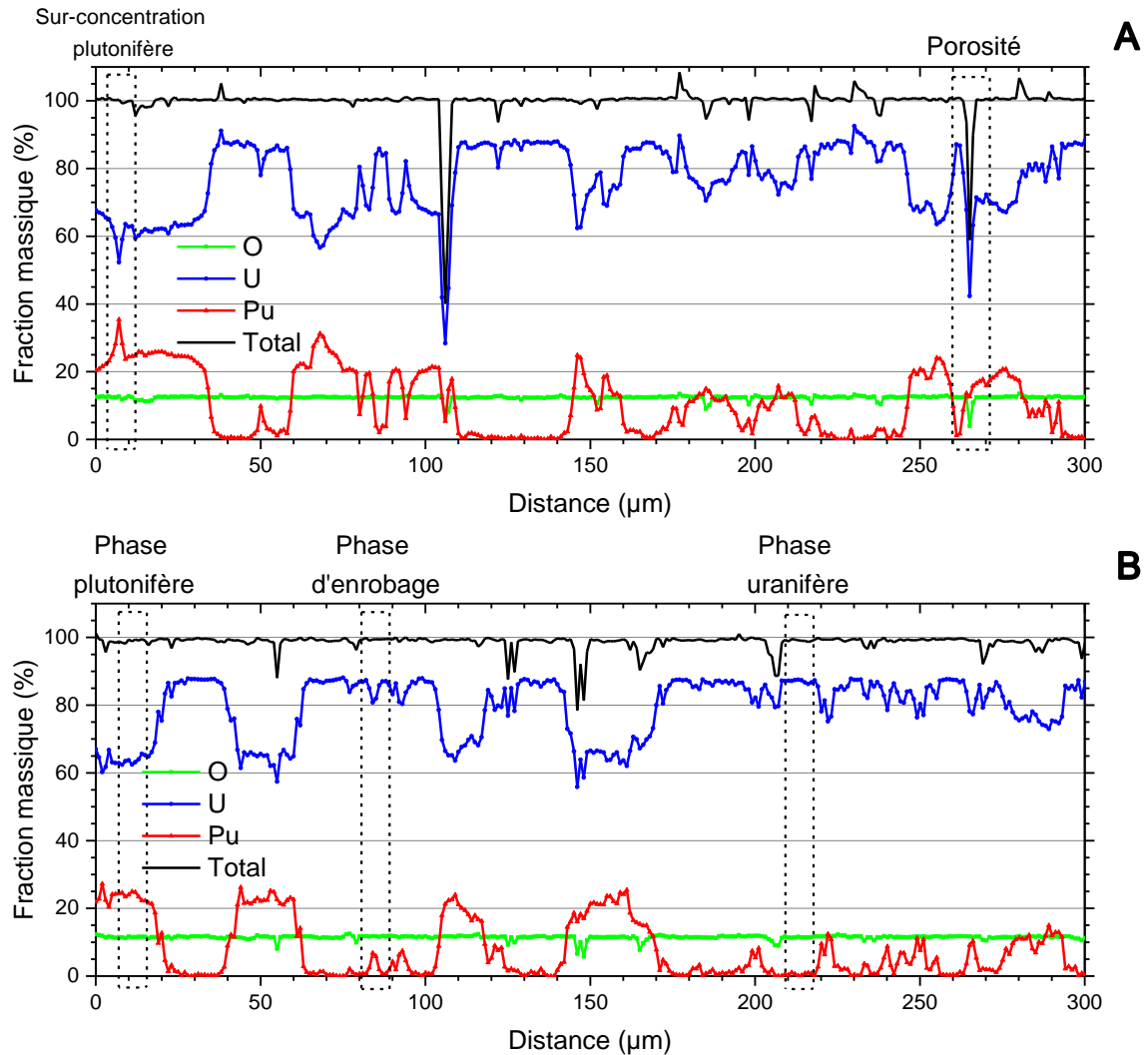


Figure 83. Fractions massiques en uranium, plutonium, oxygène et totales déterminées par mesures quantitatives le long d'un profil pour un échantillon A) sans  $U_3O_8$  et B) avec  $U_3O_8$  ex-oxalique

Les résultats des mesures quantitatives réalisées le long des profils sont similaires pour les deux échantillons et en accord avec les conditions de fabrication ainsi qu'avec les zones traversées identifiées sur les cartographies. Pour chacun des échantillons, la teneur en plutonium dans les amas uranifères est proche de 0 %<sub>mas</sub>, et est comprise entre 20 et 25 %<sub>mas</sub> pour la plupart des phases plutonifères (rapports Pu/(U+Pu) entre 23 et 29 %<sub>mas</sub>). Les sous- et surconcentrations en plutonium observées dans les amas plutonifères des cartographies sont également retrouvées dans les profils. Les teneurs en plutonium déterminées dans les surconcentrations ne dépassent pas 50 %<sub>mas</sub> (rapports Pu/(U+Pu) de l'ordre de 57 %<sub>mas</sub>), ce qui n'exclut pas totalement la présence de teneurs en plutonium plus importantes en dehors de ces profils.

A partir de ces données, les cartographies sont semi-quantifiées par la méthode *LANTINUM* (voir Annexes, § 3.7.1, p. 223 et Figure 84). Dans ces cartographies, les amas uranifères apparaissent en bleu (teneur en plutonium proche de 0 %<sub>mas</sub>), les phases plutonifères en orange-rouge (teneur en plutonium de l'ordre de 25 %<sub>mas</sub>), et la phase d'enrobage en vert (teneur en plutonium de l'ordre de 10 %<sub>mas</sub>). Des zones d'enrobage étendues sont présentes dans certaines cartographies, notamment autour de ce qui apparaît comme des amas plutonifères résiduels de teneur en plutonium de l'ordre de 20 %<sub>mas</sub> (apparaissant en jaune).

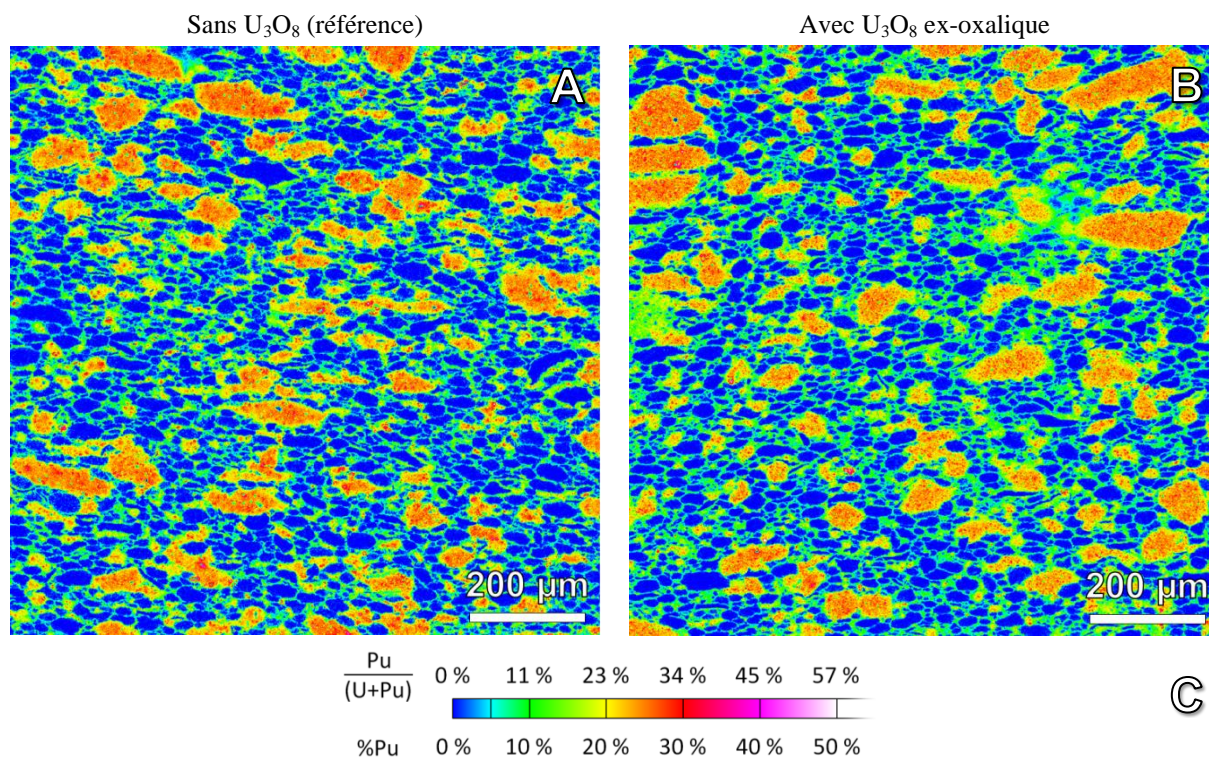


Figure 84. Cartographies semi-quantifiées par la méthode *LANTINUM* pour les échantillons A) sans U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> et B) avec U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ex-oxalique ; C) représente l'échelle colorimétrique utilisée

Les cartographies sont segmentées par la méthode *ANACONDA* en trois phases : la phase uranifère en bleu, la phase d'enrobage en vert ainsi que la phase plutonifère en rouge (voir Annexes, § 3.7.2, p. 224 et Figure 85).

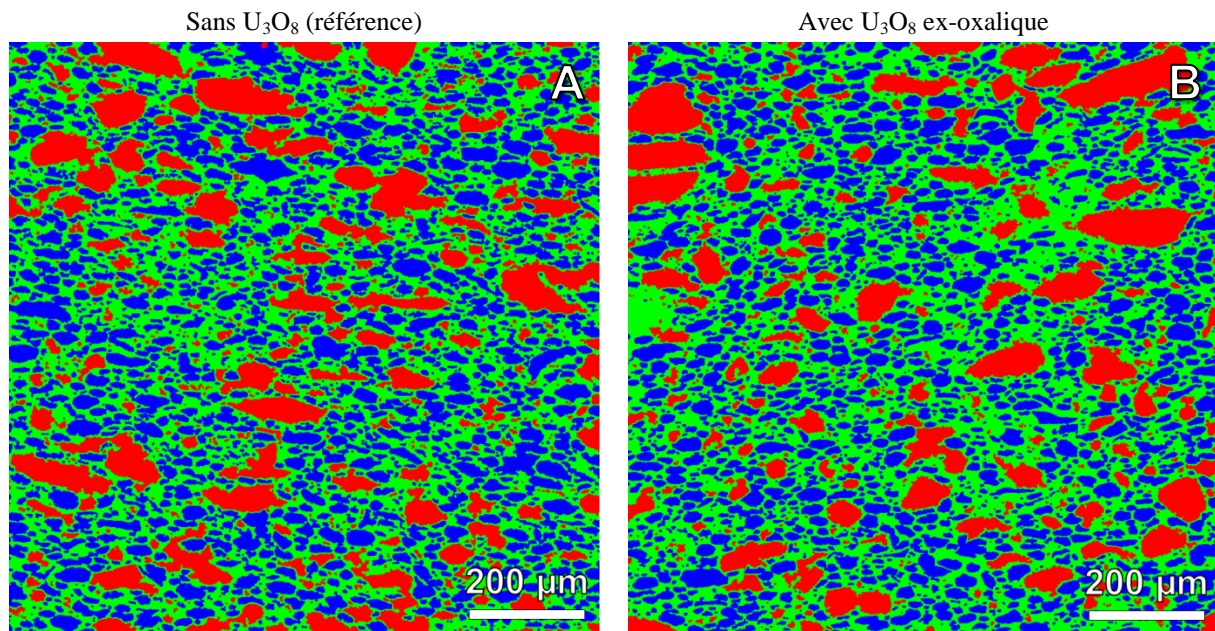


Figure 85. Cartographies avec séparation de phases par la méthode ANACONDA pour les échantillons issus de mélanges dilués A) sans  $U_3O_8$  et B) avec  $U_3O_8$  ex-oxalique ; en bleu la phase uranifère, en vert la phase d'enrobage et en rouge la phase plutonifère

Comme l'illustre la Figure 85, les répartitions des phases uranifères et plutonifères dans les échantillons avec et sans  $U_3O_8$  semblent similaires. Toutefois, la phase d'enrobage paraît plus importante pour l'échantillon avec ajout de  $U_3O_8$ . Cette apparente différence, visible sur la zone cartographiée, n'est toutefois pas représentative de l'échantillon. En effet, les caractéristiques des trois phases moyennées par le nombre de champs analysés (4 pour l'échantillon sans  $U_3O_8$  et 3 pour l'échantillon avec  $U_3O_8$ ) pour chacun des échantillons sont synthétisées dans le Tableau 37.

Tableau 37. Synthèse des résultats du traitement ANACONDA des échantillons avec et sans  $U_3O_8$  ex-oxalique

Echantillon		Sans $U_3O_8$	Avec $U_3O_8$ ex-oxalique
Phase plutonifère	Fraction surfacique (%)	$20 \pm 1$	$20 \pm 2$
	Teneur massique Pu/(U+Pu) (%)	$26,3 \pm 0,2$	$26,2 \pm 0,3$
	Fraction Pu/Pu <sub>total</sub> (%)	$53 \pm 2$	$51 \pm 5$
Phase enrobage	Fraction surfacique (%)	$45 \pm 2$	$46 \pm 3$
	Teneur massique Pu/(U+Pu) (%)	$9,8 \pm 0,1$	$10,5 \pm 0,3$
	Fraction Pu/Pu <sub>total</sub> (%)	$44 \pm 2$	$47 \pm 5$
Phase uranifère	Fraction surfacique (%)	$35 \pm 1$	$34,2 \pm 0,7$
	Teneur massique Pu/(U+Pu) (%)	$0,7 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,1$
	Fraction Pu/Pu <sub>total</sub> (%)	$2,7 \pm 0,2$	$1,9 \pm 0,3$
Teneur Pu/(U+Pu) globale (%)		$9,8 \pm 0,1$	$10,2 \pm 0,3$

Les incertitudes données correspondent aux dispersions entre les valeurs obtenues pour chaque champ (écart-type des valeurs divisé par la racine du nombre de champs, donnée avec un facteur d'élargissement  $k = 2$ ).

Les caractéristiques en termes de fraction surfacique, teneur massique en plutonium et fraction du plutonium total des phases plutonifères et uranifères sont globalement similaires pour les deux échantillons. Les rapports Pu/(U+Pu) moyens des phases plutonifères :  $26,3 \pm 0,2$  et  $26,2 \pm 0,3$  %<sub>mas</sub> pour les échantillons sans  $U_3O_8$  et avec  $U_3O_8$  ex-oxalique, respectivement, sont inférieurs à ceux visés pour les mélanges mères (29 %<sub>at</sub>). Ceci semble

indiquer qu'il n'y a pas de différence notable entre les deux échantillons concernant l'interdiffusion U/Pu entre les amas plutonifères et la phase d'enrobage.

Les deux échantillons présentent des fractions surfaciques de phase d'enrobage similaires mais de teneurs en plutonium différentes :  $9,8 \pm 0,1 \%$   $\%_{\text{mas}}$  pour l'échantillon sans  $\text{U}_3\text{O}_8$  contre  $10,5 \pm 0,3 \%$   $\%_{\text{mas}}$  pour l'échantillon avec  $\text{U}_3\text{O}_8$  ex-oxalique. Cette teneur en plutonium de phase d'enrobage plus importante pour l'échantillon avec  $\text{U}_3\text{O}_8$  est ainsi responsable de la teneur en plutonium globale plus importante de cet échantillon :  $10,2 \pm 0,3 \%$   $\%_{\text{mas}}$  contre  $9,8 \pm 0,1 \%$   $\%_{\text{mas}}$  pour l'échantillon sans  $\text{U}_3\text{O}_8$ . L'origine de ces distributions en plutonium différentes ne peut être identifiée avec certitude du fait de l'absence d'effets visibles sur les autres caractéristiques de l'échantillon : fractions surfaciques des trois phases et distribution en plutonium dans la phase plutonifère.

Les distributions en taille des amas uranifères et plutonifères ont également été extraites du traitement ANACONDA pour ces deux échantillons et sont présentées sur la Figure 86.

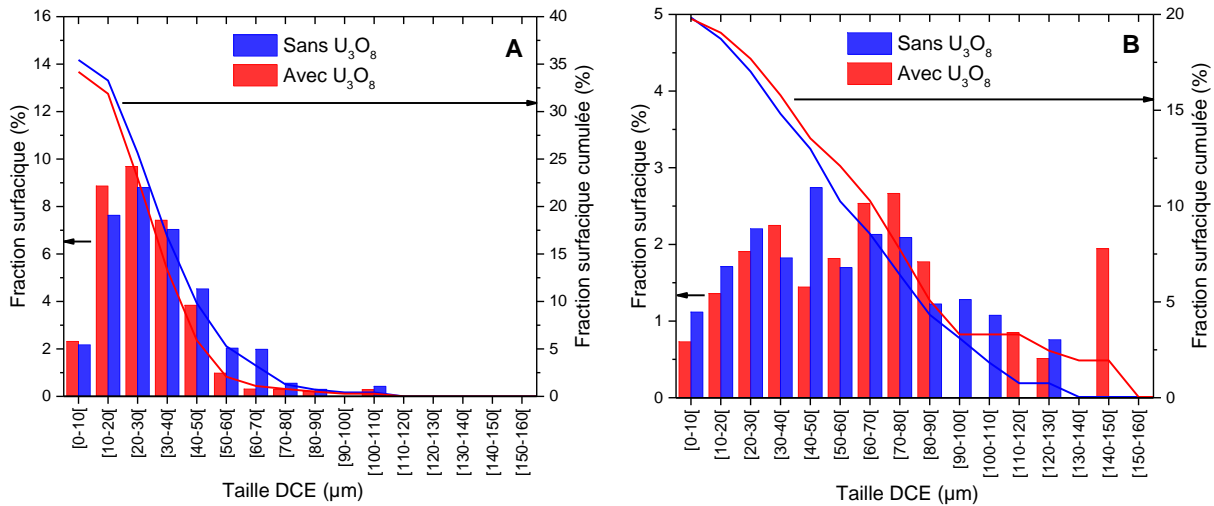


Figure 86. Distribution en fractions surfaciques et fraction surfacique cumulée des tailles d'amas de phase A) uranifère et B) plutonifère en diamètre de cercle équivalent (DCE) des échantillons issus de mélanges dilués avec et sans  $\text{U}_3\text{O}_8$  ex-oxalique

Avec et sans ajout de  $\text{U}_3\text{O}_8$  ex-oxalique, la distribution en fraction surfacique des amas de phase uranifère présente majoritairement des tailles en diamètre de cercle équivalent (DCE) comprises entre 10 et 50  $\mu\text{m}$ , seuls quelques amas dépassent 100  $\mu\text{m}$  pour chaque échantillon. La courbe représentant la fraction surfacique cumulée des amas uranifères possède la même allure pour chacun des échantillons. La distribution en fraction surfacique des amas plutonifères, quant à elle, présente de légères différences, notamment un amas plutonifère de taille importante, de DCE compris entre 140 et 150  $\mu\text{m}$  pour l'échantillon avec  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Cet amas est aussi responsable du décalage entre les courbes de fraction surfacique cumulée des amas plutonifères au-delà de 90  $\mu\text{m}$ . Cet amas n'est pas forcément pertinent compte tenu du fait qu'il est dû au regroupement d'amas individuels proches par le traitement ANACONDA. En conséquence, il ne peut pas être interprété comme relevant d'une différence entre ces deux échantillons.

**L'analyse par microsonde révèle bien une répartition en trois phases (uranifère, plutonifère et enrobage) avec des caractéristiques conformes à celles qui étaient**



**attendues pour ce type de procédé de fabrication [166]. Cette analyse ne met pas en évidence d'influence de l'ajout de  $U_3O_8$  dans le mélange mère sur la répartition du plutonium dans le matériau dilué fritté. La distribution en taille des amas plutonifères et uranifères et l'interdiffusion U/Pu entre les amas plutonifères et la phase d'enrobage semblent similaires que l'échantillon contienne ou non  $U_3O_8$ .**

## 6 Bilan

Ce chapitre a permis d'appréhender l'impact de différentes poudres de  $U_3O_8$  à différentes teneurs sur le procédé de fabrication du combustible nucléaire. Le cycle de frittage retenu pour cette étude consiste en une montée à  $120^\circ\text{C/h}$  jusqu'à  $1700^\circ\text{C}$  durant 4 heures et une descente en température à  $360^\circ\text{C/h}$  jusqu'à la température ambiante sous  $\text{Ar} / 4\% \text{H}_2 + 1200 \text{ vpm de H}_2\text{O}$ .

Il ressort de cette étude que :

- L'obtention de pastilles intègres constituées à 100 % de  $U_3O_8$  dans ces conditions de mise en œuvre n'a pas été possible. Ceci étant vérifié pour les 3 poudres utilisées, il semblerait que la variation de volume brutale engendrée par la réduction de  $U_3O_8$  entre  $400$  et  $600^\circ\text{C}$  provoque une fracturation des pastilles.
- L'incorporation de  $35,5 \text{ \%}_{\text{at}}$  de  $U_3O_8$  issu d'une synthèse oxalique dans un mélange de  $35,5 \text{ \%}_{\text{at}}$  de  $UO_2$  et de  $29 \text{ \%}_{\text{at}}$  de  $PuO_2$  provoque un phénomène de dé-densification lors du test de stabilité thermique et diminue la densité frittée. Ce comportement atypique, non observé lors de la mise en œuvre de  $U_3O_8$  ex- $UO_2$  semble donc lié à la synthèse oxalique et non à l'incorporation d'une nouvelle phase,  $U_3O_8$ . Le même constat a été effectué sur des échantillons dilués, dont la teneur en  $U_3O_8$  n'est alors que de  $12,2 \text{ \%}_{\text{at}}$ .
- Le carbone résiduel de la synthèse oxalique pourrait être responsable de ce comportement atypique de la même manière que cela a été mis en évidence dans le chapitre précédent sur l'étude du frittage de l'oxyde de cérium yttré. De plus, cela est cohérent avec l'exacerbation du phénomène de dé-densification et la diminution de densité frittée lorsque la teneur en carbone est augmentée par l'ajout de  $U_3O_8$  ex-oxalique carbone.
- Les pastilles présentant un phénomène de dé-densification ne sont pas associées à une microstructure particulière contrairement à ce que Huet [15] a observé dans le cas d'un frittage sous atmosphère oxydante. Le grossissement granulaire n'a, dans ce cas, pas de lien direct avec le phénomène de dé-densification comme pouvait le laisser supposer la loi de Hall-Petch. En effet, un mélange sans  $U_3O_8$ , ne dé-densifiant pas lors de la stabilité thermique, présente une croissance granulaire plus importante qu'un échantillon avec  $U_3O_8$  ex-oxalique présentant une diminution de la densité frittée de  $-4,7 \text{ \%}_{\text{d}_{\text{th}}}$ .
- Le dioxyde de plutonium seul ( $100 \text{ \%}_{\text{at}}$ ) ou en mélange à  $29 \text{ \%}_{\text{at}}$  engendre de la dé-densification. Cependant, celle-ci demeure négligeable par rapport à celle provoquée par l'ajout de  $35,5 \text{ \%}_{\text{at}}$  de  $U_3O_8$  ex-oxalique carbone. En effet, les mélanges contenant

cette teneur de  $U_3O_8$  ex-oxalique carbone avec 29 %<sub>at</sub> de  $PuO_2$  et  $UO_2$  ou avec 64,5 %<sub>at</sub> de  $UO_2$  présentent les mêmes densités frittées et la même amplitude de dé-densification lors du test de stabilité thermique, aux incertitudes de mesure près. Ainsi, le phénomène de dé-densification provoqué par l'ajout de  $U_3O_8$  ne peut pas être en lien avec la réduction de  $PuO_2$ , la formation de la solution solide ou encore un effet Kirkendall.

- L'homogénéité de répartition uranium–plutonium étudiée sur des mélanges dilués constitués de 10 %<sub>at</sub> de  $PuO_2$  et de 90 %<sub>at</sub> de  $UO_2$  d'une part et de 10 %<sub>at</sub> de  $PuO_2$ , 12,2 %<sub>at</sub> de  $U_3O_8$  ex-oxalique et de 77,8 %<sub>at</sub> de  $UO_2$  d'autre part ne révèle pas de différence significative. Ainsi la présence de 12,2 %<sub>at</sub> de  $U_3O_8$  ne semble pas affecter l'homogénéité de la répartition uranium–plutonium ni l'interdiffusion U–Pu.

Tous les éléments présentés dans ce chapitre tendent à corroborer l'hypothèse selon laquelle le phénomène de dé-densification est provoqué par l'oxydation et le piégeage d'espèces insolubles dans la matrice, telles que des espèces carbonées. L'augmentation du nombre de moles de gaz à l'intérieur de la porosité engendre alors un accroissement de la pression conduisant à l'augmentation du volume de la porosité fermée et donc à de la dé-densification. Le chapitre suivant a pour vocation de valider ce mécanisme à travers une étude théorique et expérimentale.



# CHAPITRE IV :

## Mécanisme de dé-densification

*Ce quatrième et dernier chapitre est consacré au mécanisme à l'origine du phénomène de dé-densification identifié sur le combustible MOX incorporant la poudre  $U_3O_8$  provenant d'une synthèse oxalique. L'interprétation de ce mécanisme, issu des travaux présentés dans les chapitres précédents, se base sur le dégagement d'espèces gazeuses insolubles dans le matériau ; ici des espèces carbonées, ainsi qu'à leur piégeage au sein de la porosité fermée lors du frittage. L'augmentation du nombre de moles d'espèces gazeuses à l'intérieur des pores engendre un accroissement de la pression ; lorsque celle-ci est suffisamment importante, elle induit alors une augmentation du volume de la porosité fermée par déformation du matériau. L'objectif de ce chapitre est donc de consolider ce scénario.*

1	Analyse des gaz piégés à l'intérieur des porosités .....	139
1.1	Présentation du dispositif expérimental.....	139
1.2	Analyses réalisées.....	140
2	Calcul de la contrainte nécessaire à la dé-densification.....	143
2.1	Analogie mécanique .....	143
2.2	Application à la dé-densification lors du frittage .....	149
2.3	Application à la dé-densification lors de la stabilité thermique .....	156
3	Observation du phénomène de dé-densification par micro-tomographie X <i>in situ</i> lors du frittage .....	159
3.1	Définition et principe de la tomographie aux rayons X.....	159
3.2	Dispositif expérimental et méthode.....	160
3.3	Résultats expérimentaux.....	163
4	Inhibition du phénomène de dé-densification .....	171
4.1	Étude du dégagement des espèces carbonées .....	173
4.2	Étude de la densité frittée et de la stabilité thermique.....	175
5	Bilan .....	176



## 1 Analyse des gaz piégés à l'intérieur des porosités

Le mécanisme de dé-densification proposé ici repose sur la présence d'espèces carbonées au sein de la porosité fermée. Pour consolider ce mécanisme, la première étape consiste à identifier la nature de ces gaz. Pour y parvenir, un dispositif spécifique a été mis au point et optimisé afin d'extraire et d'analyser les gaz occlus dans la porosité fermée des matériaux frittés.

### 1.1 Présentation du dispositif expérimental

Le dispositif consiste à broyer une pastille frittée ayant présenté un phénomène de dé-densification à l'intérieur d'un broyeur étanche et d'analyser les gaz libérés. Le schéma de fonctionnement et une photo du dispositif sont présentés respectivement en Figure 87 A) et B).

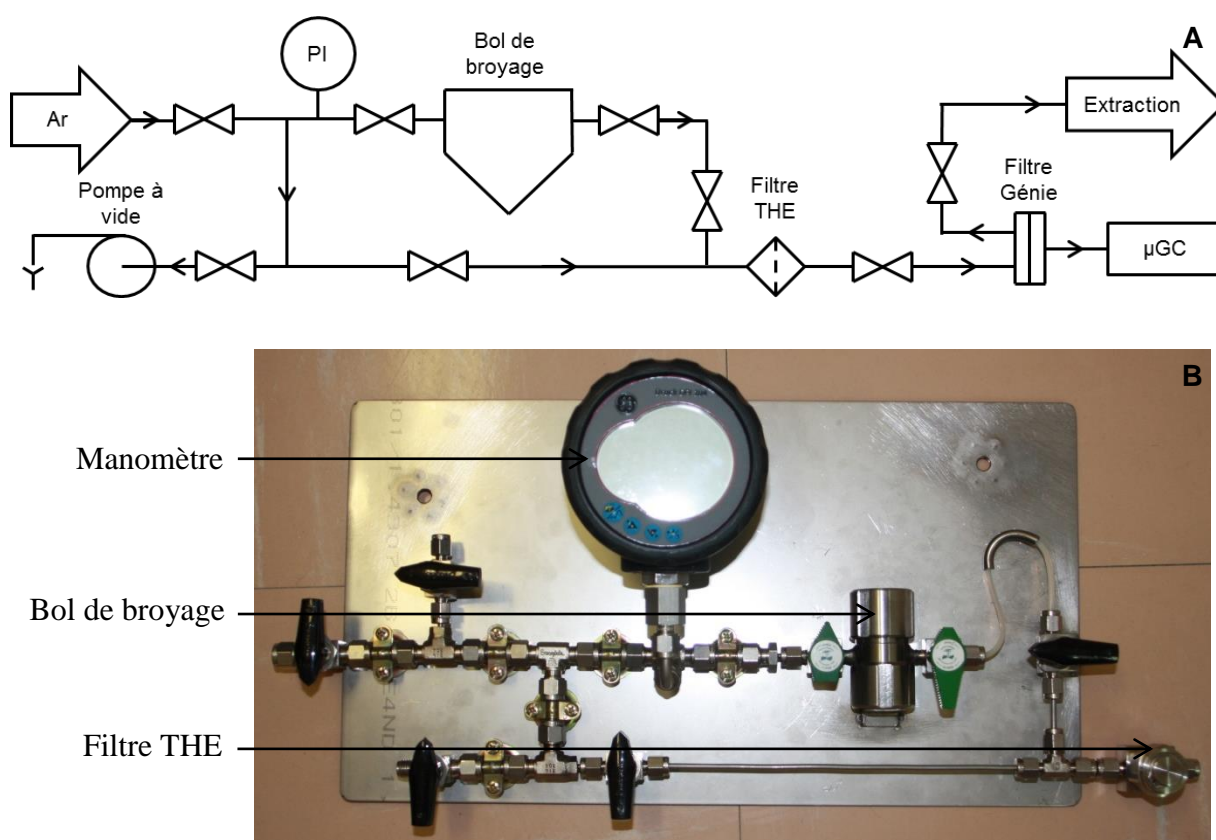


Figure 87. A) Schéma et B) photo du dispositif expérimental d'analyse des gaz occlus

Le montage présenté en Figure 87 est constitué de :

- un bol de broyage étanche relié à une entrée et une sortie de gaz, munies de filtres papier et de vannes afin de conserver les gaz occlus avant analyse,
- une bouteille d'argon, dans le but de mettre sous balayage le montage expérimental et de mettre le bol de broyage sous pression de gaz neutre (afin de pouvoir ensuite véhiculer les gaz extraits),
- un manomètre de précision  $10^{-3}$  bars permettant de vérifier systématiquement l'étanchéité du montage,
- une pompe à vide pour purger le dispositif expérimental et éviter toute pollution

- un filtre THE dans le but de retenir les particules solides résiduelles de l'étape de broyage et un filtre génie protégeant l'analyseur  $\mu\text{GC}$  des impuretés liquides et solides,
- un micro-chromatographe phase gaz (SRA Instruments, R3000) permettant d'analyser les gaz relâchés,
- une extraction pour évacuer les gaz après analyse.

Afin d'analyser les gaz occlus, le protocole qui suit a été mis en place et optimisé sur simulant avant d'être transposé sur des matériaux plutonifères.

La pastille frittée et les corps broyants (galets en zircone) sont introduits dans le bol de broyage après vérification de l'étanchéité du montage. Le dispositif est mis sous vide puis balayé plusieurs minutes sous argon jusqu'à l'obtention d'une analyse de gaz sans impuretés (en oxygène et en azote notamment) faite par  $\mu\text{GC}$ . Le bol de broyage est mis sous pression d'argon afin de véhiculer les gaz extraits jusqu'à l'analyseur après l'étape de broyage. Le bol de broyage est ensuite dissocié du dispositif pour être agité dans un vibrobroyeur de laboratoire (Retsch, MM200). Après sa reconnexion au montage, l'étanchéité est vérifiée. Le dispositif est mis sous vide et balayé sous argon pendant plusieurs minutes afin d'assurer l'absence d'impuretés gazeuses, confirmée par analyse  $\mu\text{GC}$ . Le montage est mis sous vide et le gaz contenu dans le bol de broyage est libéré. Le gaz est ensuite analysé par micro-chromatographie phase gaz afin d'identifier la nature et la prépondérance des espèces gazeuses en présence sachant que leur quantité n'a pas pu être déterminée par notre protocole. Après chaque expérimentation, nous procédons au lavage du bol de broyage et des boulets à l'éthanol dans un bac à ultrasons.

Un cycle de broyage à vide a été réalisé dans les mêmes conditions que lorsqu'un échantillon est analysé. Les valeurs obtenues lors de ce cycle à blanc par analyse  $\mu\text{GC}$  sont systématiquement soustraites des mesures avec échantillon. De plus, l'étalonnage du micro-chromatographe est vérifié, et réalisé si nécessaire, avant chaque expérimentation et les temps de rétention des différents composés sont ajustés.

L'utilisation d'un tel dispositif afin d'extraire les gaz occlus présente l'avantage de limiter la création de nouvelles espèces gazeuses comme cela peut être le cas lors d'une analyse réalisée par la méthode d'extraction sous vide à  $2000^\circ\text{C}$  [121]. Les résultats tirés de ces essais correspondent à un équilibre gazeux à température ambiante dans les conditions d'analyses ; cet équilibre est différent lors du frittage en température à l'intérieur de la porosité pouvant être sous pression.

## 1.2 Analyses réalisées

### 1.2.1 Sur simulant

Une pastille de  $\text{CeYO}_{2-x}$  ayant présenté un phénomène de dé-densification lors du frittage a été sélectionnée afin d'être broyée pour extraire les gaz occlus. L'échantillon choisi correspond à une pastille incorporant initialement 5000 ppm de carbone graphite et frittée sous  $\text{Ar} / 5\% \text{H}_2 + 5800 \text{ vpm de H}_2\text{O}$ . Le comportement au frittage de cet échantillon est décrit dans le Chapitre II, § 4.2, p. 72.

Après frittage, la pastille est immédiatement introduite dans le bol de broyage et mise sous atmosphère neutre d'argon afin de limiter sa ré-oxydation avant l'analyse des gaz occlus. En effet, comme mentionné précédemment, la ré-oxydation de la pastille sous air peut provoquer des fissures au sein du matériau et ainsi libérer une partie des gaz occlus. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 88.

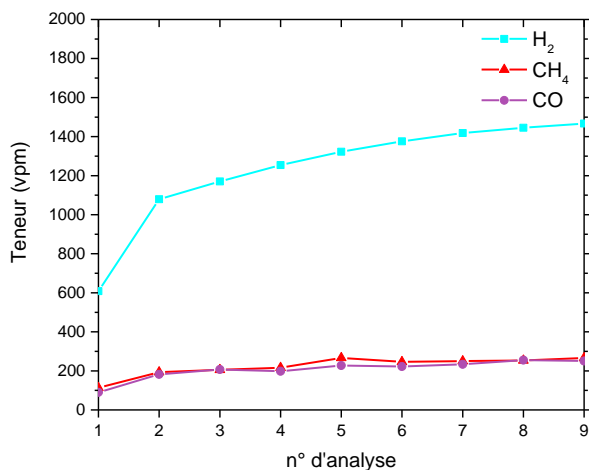


Figure 88. Résultats de l'analyse des gaz piégés dans les pores d'un échantillon de  $CeYO_{2-x}$  lot 1 + 5000 ppm de carbone fritté sous Ar / 5 %H<sub>2</sub> + 5800 vpm de H<sub>2</sub>O

Comme l'illustre la Figure 88, la courbe des différents gaz analysés présente une allure asymptotique en fonction du nombre d'analyses effectués, du fait de la dilution des gaz occlus dans la ligne de gaz avant l'analyseur  $\mu$ GC. La dernière analyse (analyse n°9) est la plus représentative de la répartition entre les différents gaz occlus. Les mesures réalisées au-delà de ce nombre d'analyses ne sont pas présentées ici car non représentatives de l'échantillon. En effet, passé un certain seuil (ici, l'analyse n°9), la pression à l'intérieur du dispositif n'est plus suffisante pour permettre une analyse rigoureuse des gaz : les analyses sont alors réalisées sous vide et la quantité des différents gaz analysés diminue.

La teneur des gaz en présence, exprimée en vpm, est donnée à titre indicatif, mais est difficilement fiable à une quantité de gaz présent dans les pores du fait du volume de porosité initialement présent non connu, tout comme celui ouvert par le broyage. La hiérarchisation de la quantité des gaz est, quant à elle, représentative des différents gaz piégés à l'intérieur de la porosité.

Les différents gaz identifiés à l'intérieur de la porosité fermée sont :

- du dihydrogène, gaz constituant 5 % de l'atmosphère de frittage qui a pu être piégé à l'intérieur de la porosité fermée,
- du méthane. Ce gaz n'a pas été observé lors du cycle de frittage et sa présence pourrait provenir d'une réaction à l'intérieur des pores,
- du monoxyde de carbone. Des dépôts de CO ont été observés à plusieurs reprises au cours du cycle de frittage et ce gaz pourrait alors avoir été piégé au sein de la céramique lors de la fermeture de la porosité.

La présence d'argon au sein de la porosité ne peut être mise en évidence du fait de son utilisation en tant que gaz vecteur du micro-chromatographe. Le remplacement du gaz vecteur n'a malheureusement pas pu être réalisé lors de ces travaux.



**Un dispositif de mesure de gaz occlus a été mis au point et optimisé sur un matériau simulant le combustible nucléaire. L'analyse présentée ici permet de révéler la présence, par ordre de quantité décroissante de H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et CO, ces deux derniers ayant une teneur similaire. La présence de gaz carbonés à l'intérieur de la porosité fermée sur de l'oxyde de cérium yttré avec ajout de carbone graphite a pu être prouvée expérimentalement. Ces gaz peuvent alors contribuer au phénomène de dé-densification.**

### 1.2.2 Sur matériaux plutonifères

Dans le cadre de ces travaux, ce dispositif d'analyse des gaz occlus a été nucléarisé (implémenté en boîte-à-gants) après validation du dossier de sûreté auprès de l'installation et optimisation du poste de travail. Une attention particulière a été donnée afin de limiter les risques de rupture de confinement. La boîte-à-gants accueillant ce dispositif est équipée d'une pompe à vide et d'un micro-chromatographe phase gaz. Le vibrobroyeur de laboratoire (Retsch, MM200) étant dans une autre boîte-à-gants, des entrées et sorties du bol de broyage contenant la matière nucléaire sont réalisées lors de chaque expérimentation.

Une phase d'optimisation de la sensibilité des mesures s'en est suivie ; les principaux paramètres qui ont été modifiés sont les suivants :

- la réduction du volume mort entre l'analyseur et le bol de broyage par la mise en place d'une nouvelle ligne de gaz. Cette opération a permis d'obtenir une diminution de plus de 70 % du volume mort,
- l'augmentation de la pression d'argon à l'intérieur du bol de broyage,
- l'augmentation de la quantité de matière broyée et l'adaptation du temps de broyage afin de favoriser l'ouverture de la porosité fermée sur une quantité de matière plus importante. La durée du broyage a été augmentée à 10 minutes pour une fréquence de 15 Hz,
- l'optimisation de la méthode d'analyse afin d'augmenter la quantité de gaz pompée et ainsi réduire le nombre d'analyses effectuées pour obtenir une composition représentative de l'échantillon.

Plusieurs fragments de pastilles uniquement constituées de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ex-oxalique carbone après un cycle de frittage à 1700°C sous Ar / 4 %H<sub>2</sub> + 1200 vpm de H<sub>2</sub>O ont été analysés afin d'obtenir une masse d'échantillon de l'ordre de 4 g. Cet échantillon a été sélectionné car il présente un phénomène de dé-densification lors du test de stabilité thermique (- 3,8 %<sub>d<sub>th</sub></sub>). Les gaz contenus dans les porosités, après soustraction du blanc, sont présentés en Figure 89.

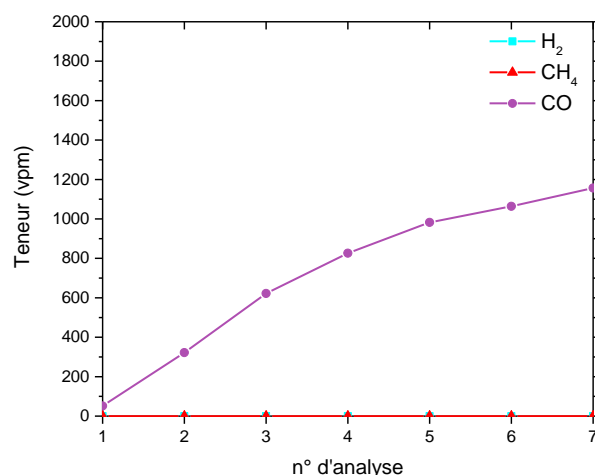


Figure 89. Résultats de l'analyse des gaz piégés dans les pores d'un échantillon de  $U_3O_8$  ex-oxalique carbone fritté sous Ar / 4 %H<sub>2</sub> + 1200 vpm de H<sub>2</sub>O

Les remarques réalisées lors de l'étude sur simulant concernant l'allure de la courbe et la teneur exprimée en vpm sont également valables pour cette expérimentation. Cette analyse a permis de révéler la présence de monoxyde de carbone à l'intérieur de la porosité fermée tout comme cela a été mis en évidence sur l'échantillon d'oxyde de cérium yttré. Ce gaz a également été observé par d'autres auteurs sur du combustible  $UO_2$  [121,167,168] ou encore sur du combustible d'oxyde mixte [169] par chauffage de l'échantillon sous vide et analyse des gaz relâchés par spectrométrie de masse ou chromatographie. La présence d'autres gaz, tels que du dihydrogène, du méthane ou encore du dioxyde de carbone est envisageable, mais en quantité nettement inférieure au monoxyde de carbone.

**La présence de monoxyde de carbone a été mise en évidence à l'intérieur de la porosité d'un échantillon de  $U_3O_8$  ex-oxalique carbone, présentant un phénomène de dé-densification. Ceci est en accord avec les travaux de thèse de François [121] qui mettent en évidence la présence de ce gaz dans un échantillon de  $UO_2$  présentant une inhibition à la densification.**

## 2 Calcul de la contrainte nécessaire à la dé-densification

Afin de valider le mécanisme de dé-densification, nous devons déterminer si la quantité de carbone présente dans les matières premières utilisées est suffisante pour provoquer le gonflement de l'échantillon. C'est pourquoi la pression (contrainte) nécessaire à l'intérieur de la porosité pour produire un phénomène de dé-densification (déformation) a été calculée. Cette valeur a ensuite été transposée en termes de quantité de carbone.

### 2.1 Analogie mécanique

#### 2.1.1 Dé-densification microscopique : gonflement d'un pore

Le comportement d'un pore pressurisé, représenté par une sphère au sein d'une matrice constituée de dioxydes d'uranium et de plutonium a été étudié. La Figure 90 précise les notations utilisées.

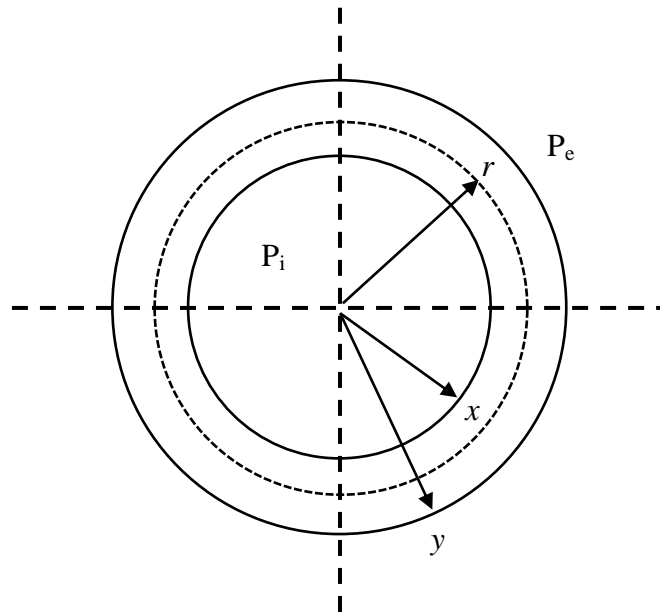


Figure 90. Schéma du gonflement d'un pore rempli de gaz

Avec :

$x$  : rayon initial du pore

$r$  : rayon du pore après dé-densification

$y$  : rayon total du système (pore + matériau)

$P_i$  : pression à l'intérieur du pore

$P_e$  : pression à l'extérieur de la pastille = pression de l'atmosphère de frittage

La pression contenue dans le pore s'exerce de manière homogène sur toute la surface de la porosité. Le problème est donc isotrope et est décrit dans une base sphérique.

En utilisant les coordonnées sphériques avec  $u$  le déplacement radial d'un point de la structure, la relation entre le déplacement et la déformation  $\underline{\underline{\varepsilon}}$  est :

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = \begin{bmatrix} \frac{\partial u}{\partial r} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{u}{r} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{u}{r} \end{bmatrix} \quad (39)$$

D'où :  $\varepsilon_r = \frac{\partial u}{\partial r}$  et  $\varepsilon_\theta = \varepsilon_\varphi = \frac{u}{r}$  (40)

La notation avec  $\underline{\underline{\varepsilon}}$  représente un tenseur d'ordre deux. La déformation radiale en  $r$  est notée  $\varepsilon_r$ , la déformation angulaire est notée  $\varepsilon_\theta$  en thêta et  $\varepsilon_\varphi$  en phi.

Pour des raisons de symétrie, la contrainte en thêta, notée  $\sigma_\theta$  est supposée égale à la contrainte en phi,  $\sigma_\varphi$ . Ainsi, la contrainte hydrostatique  $\sigma_m$  est définie par :

$$\sigma_m = \frac{1}{3} \text{tr} \underline{\underline{\sigma}} = \frac{1}{3} (\sigma_r + 2\sigma_\theta) \quad (41)$$

Avec  $\text{tr}$  pour la trace du tenseur. L'équilibre local de la structure s'écrit par :

$$\operatorname{div} \underline{\underline{\sigma}} = 0 \quad (42)$$

$$\text{D'où :} \quad \frac{\partial(\sigma_r)}{\partial r} = \frac{2(\sigma_\theta - \sigma_r)}{r} \quad (43)$$

La notation avec  $\underline{\underline{\sigma}}$  représente un tenseur d'ordre un et  $\operatorname{div}$  représente l'opérateur divergence.

Le phénomène de dé-densification durant le palier à 1700°C prend place à une température supérieure au quart de la température absolue de fusion ( $\frac{1}{4}$  de 3138 K  $\approx$  785 K), pour laquelle un état visqueux de la matière peut être considéré. De plus, la déformation engendrée est irréversible et correspond donc à de la plasticité. Pour toutes ces raisons, la contrainte nécessaire pour obtenir un tel gonflement est estimée en utilisant une loi de comportement viscoplastique du matériau. En effet, le comportement élastique à haute température devient très petit et est négligé ici. La matrice poreuse est supposée suivre la loi de comportement d'Odqvist s'écrivant [170] :

$$\begin{cases} \dot{\varepsilon}_r = \frac{3}{2} K_N \sigma_{eq}^{N^*} \frac{s_r}{\sigma_{eq}} \\ \dot{\varepsilon}_\theta = \dot{\varepsilon}_\varphi = \frac{3}{2} K_N \sigma_{eq}^{N^*} \frac{s_\theta}{\sigma_{eq}} \end{cases} \quad (44)$$

La notation avec  $\dot{\phantom{x}}$  représente la dérivée d'une grandeur par rapport au temps.  $K_N$  et  $N^*$  sont deux paramètres matériaux,  $\sigma_{eq}$  est la contrainte équivalente de Von Mises et  $s$  est la partie déviatorique du tenseur des contraintes définie par :

$$\begin{cases} s_r = \sigma_r - \sigma_m = \frac{2}{3}(\sigma_r - \sigma_\theta) \\ s_\theta = \sigma_\theta - \sigma_m = \frac{1}{3}(\sigma_\theta - \sigma_r) \end{cases} \quad (45)$$

L'incompressibilité du milieu donne :

$$\operatorname{tr} \underline{\underline{\varepsilon}} = \varepsilon_r + 2\varepsilon_\theta = 0 \quad (46)$$

A partir des équations (39) et (46), l'équation différentielle suivante est obtenue :

$$\frac{\partial u}{\partial r} + 2 \frac{u}{r} = 0 \quad (47)$$

$$\text{D'où} \quad \frac{\partial}{\partial r}(r^2 u) = 0 \quad (48)$$

Cela implique que la fonction  $r^2 u$  est une constante, notée ici  $F$  :

$$u = \frac{F}{r^2} \quad (49)$$

Ainsi, la déformation s'exprime en fonction de  $F$  par :

$$\begin{cases} \varepsilon_r = \frac{-2F}{r^3} \\ \varepsilon_\theta = \frac{F}{r^3} \end{cases} \quad (50)$$

La déformation équivalente s'écrit donc de la manière suivante :

$$\dot{\varepsilon}_{eq} = \sqrt{\frac{2}{3}(\dot{\varepsilon}_r^2 + 2\dot{\varepsilon}_\theta^2)} = \sqrt{\frac{2}{3}\left(\frac{4\dot{F}^2}{r^6} + \frac{2\dot{F}^2}{r^6}\right)} = \frac{2|\dot{F}|}{r^3} = K_N \sigma_{eq}^{N^*} \quad (51)$$

En conséquence :

$$\sigma_{eq} = \left(\frac{2|\dot{F}|}{K_N r^3}\right)^{\frac{1}{N^*}} \quad (52)$$

A partir des équations (44) et (52), l'équation suivante est obtenue :

$$\begin{cases} s_r = \frac{2}{3} \frac{\dot{\varepsilon}_r \sigma_{eq}}{\dot{\varepsilon}_{eq}} \\ s_\theta = \frac{2}{3} \frac{\dot{\varepsilon}_\theta \sigma_{eq}}{\dot{\varepsilon}_{eq}} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} s_r = \frac{2}{3} \left[ \frac{-2\dot{F}}{r^3} \left(\frac{2|\dot{F}|}{K_N r^3}\right)^{\frac{1}{N^*}} \frac{r^3}{2\dot{F}} \right] \\ s_\theta = \frac{1}{3} \left[ \frac{\dot{F}}{r^3} \left(\frac{2|\dot{F}|}{K_N r^3}\right)^{\frac{1}{N^*}} \frac{r^3}{2\dot{F}} \right] \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} s_r = -\frac{2}{3} Sg(\dot{F}) \left(\frac{2|\dot{F}|}{K_N r^3}\right)^{\frac{1}{N^*}} = \frac{2}{3}(\sigma_r - \sigma_\theta) \\ s_\theta = \frac{1}{3} Sg(\dot{F}) \left(\frac{2|\dot{F}|}{K_N r^3}\right)^{\frac{1}{N^*}} = -\frac{1}{3}(\sigma_r - \sigma_\theta) \end{cases} \quad (53)$$

En posant  $Sg(\dot{F})$  comme le signe de  $\dot{F}$  :  $Sg(\dot{F}) = \frac{\dot{F}}{|\dot{F}|}$ , l'équation (53) donne :

$$\sigma_\theta - \sigma_r = Sg(\dot{F}) \left(\frac{2|\dot{F}|}{K_N r^3}\right)^{\frac{1}{N^*}} \quad (54)$$

Avec les équations (42) et (54), on a :

$$\frac{\partial(\sigma_r)}{\partial r} = \frac{2}{r} Sg(\dot{F}) \left(\frac{2|\dot{F}|}{K_N r^3}\right)^{\frac{1}{N^*}} = 2Sg(\dot{F}) \left(\frac{2|\dot{F}|}{K_N}\right)^{\frac{1}{N^*}} r^{-\frac{3}{N^*}-1} \quad (55)$$

Par intégration entre l'état initial ( $x$  sur la Figure 90) et l'état après gonflement ( $r$  sur la Figure 90), l'équation (55) devient :

$$\sigma_r(r) - \sigma_r(x) = \frac{2N^*}{3} Sg(\dot{F}) \left(\frac{2|\dot{F}|}{K_N}\right)^{\frac{1}{N^*}} \left(x^{-\frac{3}{N^*}} - r^{-\frac{3}{N^*}}\right) \quad (56)$$

Les conditions aux limites du problème sont :

- la contrainte au bord du pore correspond à l'opposé de la pression interne  $P_i$ .
- la contrainte au bord de la matrice correspond à l'opposé de la pression externe  $P_e$ .

Cela se traduit mathématiquement par :

$$\begin{cases} \sigma_r(x) = -P_i \\ \sigma_r(y) = -P_e \end{cases} \quad (57)$$

En appliquant ces conditions, l'équation (56) devient :

$$-P_e + P_i = \frac{2N^*}{3} Sg(\dot{F}) \left(\frac{2|\dot{F}|}{K_N}\right)^{\frac{1}{N^*}} \left(x^{-\frac{3}{N^*}} - y^{-\frac{3}{N^*}}\right) \quad (58)$$

En définissant la porosité du système par  $f = \left(\frac{x}{y}\right)^3$ , l'équation (58) donne :

$$-P_e + P_i = \frac{2N^*}{3y^{\frac{3}{N^*}}} Sg(\dot{F}) \left(\frac{2|\dot{F}|}{K_N}\right)^{\frac{1}{N^*}} \left(f^{-\frac{1}{N^*}} - 1\right) \quad (59)$$

D'après l'équation (59) :

$$Sg(\dot{F}) = Sg(P_i - P_e) = 1 \quad (60)$$

En effet,  $P_i$  est supérieur à  $P_e$  dans le cas d'un pore pressurisé ; d'où :

$$\left(\frac{2|\dot{F}|}{K_N}\right)^{\frac{1}{N^*}} = Sg(\dot{F}) \frac{3y^{\frac{3}{N^*}} (P_i - P_e)}{2N^* \left(f^{-\frac{1}{N^*}} - 1\right)} \quad (61)$$

Et donc,

$$|\dot{F}| = \frac{K_N}{2} \left(\frac{3}{2N^*}\right)^{N^*} \frac{y^3}{\left(f^{-\frac{1}{N^*}} - 1\right)^{N^*}} |P_i - P_e|^{N^*} \quad (62)$$

En utilisant l'équation (60), il peut être écrit :

$$|\dot{F}| = Sg(\dot{F}) \frac{K_N}{2} \left(\frac{3}{2N^*}\right)^{N^*} \frac{y^3}{\left(f^{-\frac{1}{N^*}} - 1\right)^{N^*}} |P_i - P_e|^{N^*} \quad (63)$$

### 2.1.2 Dé-densification macroscopique : gonflement de plusieurs pores

Dans cette partie, les pores sont supposés être suffisamment éloignés les uns des autres afin qu'il n'y ait pas d'interaction entre eux.

Afin d'évaluer les composantes du tenseur de déformation macroscopique  $\tilde{\epsilon}$ , la variation de volume macroscopique  $\frac{\dot{V}}{V}$  est tout d'abord calculée. Avec la notation  $\sim$  pour l'échelle macroscopique.

En connaissant le volume élémentaire représentatif  $V$  et la variation de volume  $\dot{V}$ , la variation de volume macroscopique est donc :

$$tr\tilde{\epsilon} = \frac{\dot{V}}{V} = \frac{4\pi y^2 \dot{u}}{\frac{4}{3}\pi y^3} = \frac{3\dot{F}}{y^3} \quad (64)$$

Les composantes du tenseur des déformations macroscopiques s'expriment par :

$$\begin{cases} \dot{\tilde{\epsilon}}_\theta = \dot{\tilde{\epsilon}}_\varphi = \frac{\dot{u}(d)}{y} = \frac{\dot{F}}{y^3} \\ \dot{\tilde{\epsilon}}_r = tr\tilde{\epsilon} - 2\dot{\tilde{\epsilon}}_\theta \end{cases} \quad (65)$$

En utilisant l'équation (63) :

$$\dot{\tilde{\epsilon}}_r = \dot{\tilde{\epsilon}}_\theta = \dot{\tilde{\epsilon}}_\varphi = Sg(\dot{F}) \frac{K_N}{2} \left(\frac{3}{2N^*}\right)^{N^*} \frac{1}{\left(f^{-\frac{1}{N^*}} - 1\right)^{N^*}} |P_i - P_e|^{N^*} \quad (66)$$

Et donc, à partir de l'équation (51), la déformation macroscopique équivalente devient :

$$\dot{\tilde{\epsilon}}_{eq} = \sqrt{2} |\dot{\tilde{\epsilon}}_r| \quad (67)$$

Ainsi, l'évolution macroscopique du pore est purement sphérique :

$$tr\dot{\epsilon} = Sg(\dot{F}) \frac{3K_N}{2} \left(\frac{3}{2N^*}\right)^{N^*} \frac{1}{\left(f^{-\frac{1}{N^*}} - 1\right)^{N^*}} |P_i - P_e|^{N^*} \quad (68)$$

Les coefficients  $N^*$  et  $K_N$  sont calculés à partir de la relation liant la vitesse de déformation à la contrainte qui est de la forme :  $\dot{\epsilon} = K_N \sigma^{N^*}$  et du modèle fourni par Monerie et Gatt sur  $UO_2$  [171] avec de nouveaux coefficients. En effet, Gatt a ajusté les paramètres mécaniques du modèle en se basant sur un calcul en éléments finis. Les coefficients utilisés dans cette étude sont présentés dans le Tableau 38.

Tableau 38. Paramètres mécaniques du modèle, extraction et ajustement d'après Gatt de [171]

<b>Fluage par diffusion</b>			
$n_1$	$m_1$	$Q_1$	$\dot{\epsilon}_{01} / (\sigma_{01})^{n_1}$
1	- 2	$377 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$	$7,42 \times 10^{-14} \text{ s}^{-1} \text{ N}^{-n_1} \text{ m}^{2n_1-m_1}$
<b>Fluage par dislocation</b>			
$n_2$	$m_2$	$Q_2$	$\dot{\epsilon}_{02} / (\sigma_{02})^{n_2}$
8	2	$462 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$	$4,00 \times 10^{-43} \text{ s}^{-1} \text{ N}^{-n_2} \text{ m}^{2n_2-m_2}$
<b>Température de transition</b>			
$h$	$\omega$	$q$	
600 K	$47350,4 \text{ K N}^{-q} \text{ m}^{2q}$	- 0,189	

Avec  $n_i$  et  $m_i$ , l'exposant de Norton et l'exposant de taille des grains, respectivement ;  $Q_i$  est l'énergie d'activation et  $\dot{\epsilon}_{0i} / (\sigma_{0i})^{n_i}$  une constante multiplicative ( $i = 1$  ou  $2$ ). Ces paramètres sont définis à partir d'essais réalisés dans les domaines d'identification présentés dans le Tableau 39.

Tableau 39. Domaines d'identification des paramètres mécaniques du modèle [171]

<b>Charge</b>	
$20 \text{ MPa} \leq P \leq 100 \text{ MPa}$	$1570 \text{ K} \leq T \leq 1950 \text{ K}$
<b>Paramètres microstructuraux</b>	
$0,81 \% \leq f \leq 7 \%$	$4,5 \mu\text{m} \leq d \leq 26 \mu\text{m}$

Avec  $P$ , la pression,  $T$ , la température absolue,  $f$  la porosité et  $d$  la taille des grains. Une fois les coefficients  $N^*$  et  $K_N$  obtenus, ils sont intégrés dans l'équation (68). La pression à l'extérieur de la pastille est proche de la pression atmosphérique lors des expérimentations réalisées. Ainsi, la pression relative à l'extérieur de la pastille est proche de 0 et est nettement inférieure à la pression à l'intérieur de la bulle de gaz  $P_i$ . Pour toutes ces raisons,  $P_e$  est considérée comme nulle. En intégrant l'équation (68) entre un instant  $t_1$  et un autre instant  $t_2$ , celle-ci devient :

$$V_2 = \frac{3K_N}{2} \left(\frac{3}{2N^*}\right)^{N^*} \frac{1}{\left(f_1^{-\frac{1}{N^*}} - 1\right)^{N^*}} |P_1|^{N^*} (t_2 - t_1) V_1 + V_1 \quad (69)$$

Ainsi, le volume  $V_2$  à un instant  $t_2$  peut être calculé en connaissant les conditions initiales à un instant  $t_1$  ( $V_1$ ,  $P_1$ ,  $f_1$ ), les coefficients  $N^*$  et  $K_N$  étant déjà connus. Ensuite, les autres paramètres sont calculés à l'instant  $t_2$  pour pouvoir intégrer la formule (68) entre  $t_2$  et  $t_3$  et ainsi de suite.

De cette manière, la porosité  $f_2$  à l'instant  $t_2$  est calculée à l'aide de l'équation (70) :

$$f_2 = 1 - \left[ (1 - f_1) \frac{V_1}{V_2} \right] \quad (70)$$

La pression est calculée en supposant que les gaz suivent l'équation d'état approchée d'un gaz réel de Van der Waals, donnée par l'équation (71) [172] et en prenant en compte la tension de surface  $\gamma$ , donnant ainsi l'équation (73).

$$\left( P + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT \quad (71)$$

$$P_2 = \frac{nRT}{V_2 f_2 - nb} - \frac{an^2}{(V_2 f_2)^2} - \frac{2\gamma}{r_2} \quad (72)$$

Avec  $n$  le nombre de mole de gaz,  $R$  la constante universelle des gaz parfaits,  $T$  la température absolue,  $a$  le terme de cohésion et  $b$  le covolume molaire. Le gaz réel considéré ici est du monoxyde de carbone car c'est le seul gaz identifié à l'intérieur de la porosité d'un échantillon de  $U_3O_8$  ex-oxalique carbone dans la partie précédente. Les coefficients  $a$  et  $b$  sont respectivement égaux à  $1,472 \text{ barL}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$  et  $0,0395 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$  pour CO [173]. Le rayon de pore  $r_2$  à l'instant  $t_2$  est alors calculé avec le nombre de pores  $N_{\text{pores}}$ , constante déterminée à l'instant  $t_1$ .

$$r_2 = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \frac{V_2 f_2}{N_{\text{pores}}}} \quad (73)$$

$$N_{\text{pores}} = \frac{V_{\text{porosité}}}{V_{\text{pore}}} = \frac{V_1 f_1}{\frac{4}{3} \pi r_1^3} \quad (74)$$

Dans une première approche et de façon empirique, les conditions initiales (rayon du pore et porosité) ont été identifiées simultanément à la pression à partir des données finales.

## 2.2 Application à la dé-densification lors du frittage

Afin d'estimer la pression à l'intérieur de la porosité, l'identification des paramètres suivants s'avère nécessaire :

- Variation de volume de la pastille (déformation) :  $\frac{\Delta V}{V}$
- Fraction de porosité :  $f$
- Rayon du pore :  $r$
- Taille de grains :  $d$

Le phénomène de dé-densification est étudié ici sur l'échantillon présentant la plus forte amplitude de gonflement lors du frittage. Celui-ci correspond à un mélange mère constitué de 35,5 %<sub>at</sub> de  $UO_2$ , 35,5 %<sub>at</sub> de  $U_3O_8$  ex-oxalique carbone et 29 %<sub>at</sub> de  $PuO_2$  fritté sous Ar / 4 %  $H_2$  + 1200 vpm de  $H_2O$ . Le cycle de frittage consiste en une montée en température à  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  jusqu'à  $1700^\circ\text{C}$  pendant 4 heures puis à une descente en température à  $6^\circ\text{C}/\text{min}$  jusqu'au retour à la température ambiante.



## 2.2.1 Estimation de la variation de volume

La variation de la longueur normalisée (en %) de l'échantillon ci-dessus a été mesurée tout au long du cycle de frittage et est présentée sur la Figure 91.

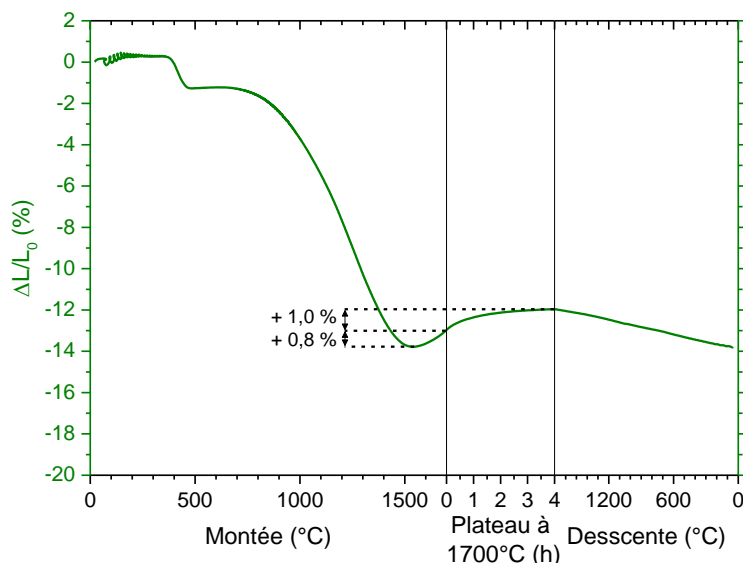


Figure 91. Variation du retrait au cours du frittage à 1700°C sous Ar / 4 %H<sub>2</sub> + 1200 vpm de H<sub>2</sub>O d'un mélange mère avec U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ex-oxalique carbone

Le comportement au frittage de cet échantillon a déjà été analysé dans le Chapitre III, § 3.1, p. 113. L'amplitude de dé-densification observée lors de la montée en température, entre 1540 et 1700°C, est de + 0,8 %. Cette variation géométrique peut être attribuée à plusieurs facteurs, en plus de la création d'espèces gazeuses : réduction de l'oxyde, dilatation du matériau et des gaz sous l'effet de la température. Le découplage de ces phénomènes n'étant pas chose aisée, il a été décidé d'étudier le gonflement en isotherme à 1700°C. La variation de la longueur de la pastille est de +1,0 % lors de cette étape. Afin d'estimer la variation de volume correspondante, il faudrait idéalement réaliser la même expérimentation en mesurant l'évolution du diamètre de la pastille comme cela a été fait sur l'oxyde de cérium yttrié (Chapitre II, § 3, p. 64).

Cette expérimentation avait alors révélé un phénomène de gonflement environ cinq fois moins important sur le diamètre que sur la hauteur de la pastille. Cette anisotropie observée durant le frittage a pu être traduite sous forme d'un coefficient d'anisotropie calculé à partir des variations de la longueur et du diamètre d'une pastille avant et après frittage, équation (75).

$$\text{Coefficient d'anisotropie} = \frac{\varnothing_f - \varnothing_0}{\varnothing_0} / \frac{L_f - L_0}{L_0} \quad (75)$$

Les coefficients d'anisotropie obtenus sur l'oxyde de cérium yttrié et sur le combustible d'oxyde mixtes sont présentés dans le Tableau 40.

Tableau 40. Coefficient d'anisotropie en fonction de l'amplitude de dé-densification pour différents échantillons

Echantillon	Amplitude de dé-densification mesurée sur la longueur (%)	Coefficient d'anisotropie
CeYO <sub>2-x</sub>	0	1,0 ± 0,1
CeYO <sub>2-x</sub> + C	5,3	1,7 ± 0,1
Mélange mère sans U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	0,6	1,1 ± 0,1
Mélange mère avec U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ex-oxalique carbone	1,8	1,3 ± 0,1

D'après ces données, le coefficient d'anisotropie augmente avec l'amplitude de dé-densification mesurée sur la longueur. Ce coefficient est égal à 1,0 lorsqu'il n'y a pas de dé-densification comme dans le cas de l'oxyde de cérium yttré. En revanche, lorsqu'il y a dé-densification, ce coefficient est supérieur à  $1,0 \pm 0,1$  : le retrait sur le diamètre est plus important que sur la longueur de la pastille. Cette observation est vérifiée autant sur simulant que sur du combustible nucléaire. En conséquence, cela pourrait signifier que le phénomène de gonflement sur du combustible nucléaire est de plus faible amplitude sur le diamètre que sur la longueur de la pastille.

Dans le but de calculer la contrainte nécessaire pour provoquer le phénomène de gonflement, il est préférable de maximiser la variation de volume afin d'obtenir une valeur de contrainte supérieure à celle réellement requise malgré les incertitudes engendrées par le calcul. De cette manière, la quantité de carbone nécessaire pour provoquer le phénomène de dé-densification est surestimée. Pour cela, l'amplitude de ce phénomène sur le diamètre de la pastille est considérée comme étant égale à celle mesurée sur la longueur. De cette manière, la variation du volume de la pastille peut être estimée tout au long du phénomène de dé-densification. Le phénomène de dé-densification correspond alors à une augmentation du volume de la pastille de + 3,2 % durant le palier de 4 heures à 1700°C. La vitesse de déformation est obtenue par dérivation du volume par rapport au temps, son évolution au cours du plateau à 1700°C est présentée sur la Figure 92.

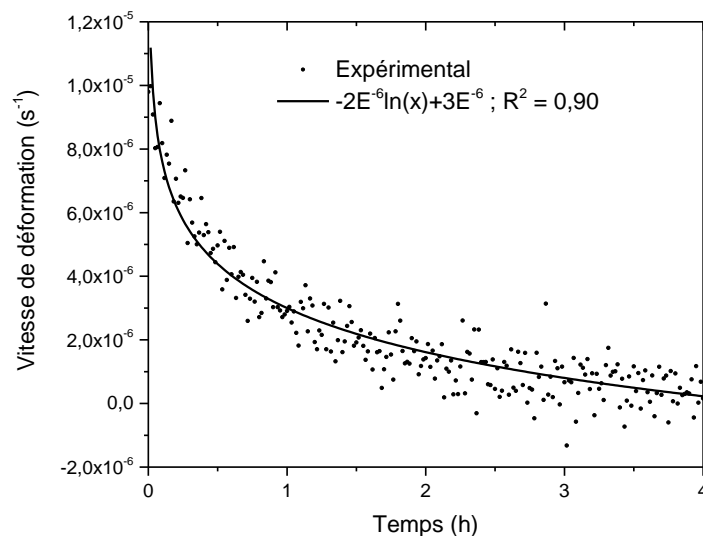


Figure 92. Évolution de la vitesse de déformation expérimentale au cours du palier de 4 heures à 1700°C

Lors du palier à 1700°C, la vitesse de déformation de l'échantillon peut être décrite par une fonction logarithmique décroissante avec le temps (Figure 92). La valeur du coefficient de corrélation peut apparaître faible ( $R^2 = 0,90$ ) mais cela est lié à la dispersion des points expérimentaux en raison des faibles variations de volume dans l'intervalle de temps considéré.

**La variation de volume due au phénomène de dé-densification est estimée en supposant le gonflement aussi important sur le diamètre que sur la longueur. Cette hypothèse maximise l'estimation de la contrainte ainsi que de la quantité de carbone nécessaire pour provoquer le phénomène de dé-densification. Cela conduirait alors à une augmentation du volume de la pastille de +3,2 % en 4 heures de palier à 1700°C. L'évolution de la vitesse de déformation expérimentale durant le palier à 1700°C pourra être comparée à celle obtenue par la modélisation mécanique.**

### 2.2.2 Caractérisation de l'échantillon

En plus de la variation de volume, il est nécessaire de connaître la fraction de porosité, la taille moyenne des pores ainsi que la taille des grains de l'échantillon afin d'effectuer les calculs présentés précédemment. La densité de la pastille, mesurée par densité hydrostatique après frittage (et donc après dé-densification) est donnée dans le Tableau 41.

Tableau 41. Densité hydrostatique de la pastille après frittage sous Ar / 4 %H<sub>2</sub> + 1200 vpm de H<sub>2</sub>O

Densité relative (%d <sub>th</sub> )	Porosité ouverte (%)	Porosité fermée (%)
88,4	1,1	10,5

La pastille présente une faible densité frittée égale à 88,4 % de la densité théorique, soit 11,6 % de porosité. La porosité pouvant contribuer au mécanisme de dé-densification par une augmentation de pression est uniquement la porosité fermée. Ainsi la fraction de porosité finale  $f$  (après dé-densification) est considérée comme égale à 10,5 %.

Afin d'estimer la taille moyenne de la porosité après dé-densification, la pastille frittée, a été enrobée, tronçonnée longitudinalement et polie miroir jusqu'au cœur avant d'être observée au microscope optique (protocole décrit en Annexes, § 3.4.2, p. 221). Un cliché obtenu par cette méthode d'analyse, également appelée céramographie est présenté en Figure 93.

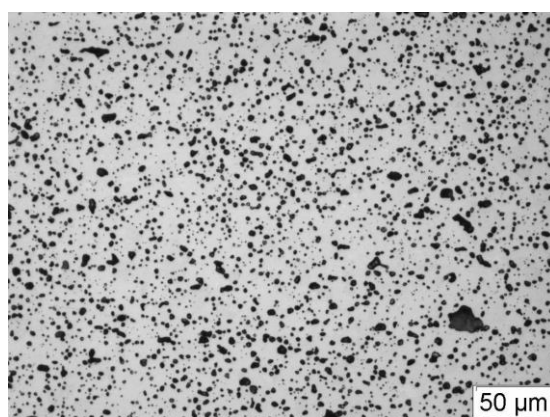


Figure 93. Céramographie de la pastille de mélange mère avec U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ex-oxalique carbone après frittage sous Ar / 4 %H<sub>2</sub> + 1200 vpm de H<sub>2</sub>O

Comme le montre la Figure 93, la porosité apparaît principalement sous forme de disques. Toutefois, cette image ne représente qu'une coupe de la pastille, la porosité peut correspondre à une toute autre forme projetant des disques sur un plan (sphérique, torique, cylindrique...). Toutefois, il est généralement admis que la porosité fermée lors du troisième stade du frittage, se présente généralement sous forme sphérique. C'est pourquoi, cette hypothèse de pores de géométrie sphérique est retenue. La distribution 2D en taille de cette porosité a alors été caractérisée par traitement d'image avec le logiciel ImageJ, (Annexes, § 6, p. 231) et est présentée en Figure 94.

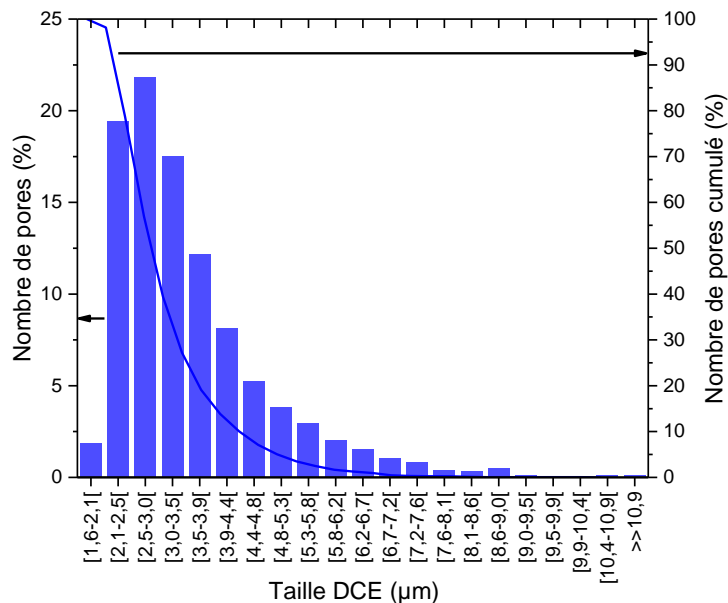


Figure 94. Distribution en nombre de la porosité et nombre de pores cumulé dans la pastille de mélange mère avec  $U_3O_8$  ex-oxalique carbone frittée sous Ar / 4 % $H_2$  + 1200 vpm de  $H_2O$

La distribution en taille des pores a un diamètre de cercle équivalent (DCE) compris entre 1,6 µm (limite de détection par le protocole utilisé comme mentionné en Annexes, § 6, p. 231) jusqu'à 11 µm. La présence de pores dont la taille est supérieure à 11 µm semble correspondre à la coalescence de pores plus petits comme cela est visible sur la micrographie de la Figure 93. Idéalement, il faudrait avoir recours à des modèles stéréologiques tels que la méthode de Schwartz-Saltykov [174,175] pour relier la distribution 2D à la distribution réelle 3D. Pour ce travail, nous avons décidé en première approximation de conserver la valeur moyenne 2D comme valeur de référence pour la détermination de la taille des pores, comme cela est usuellement fait pour la mesure de la taille des grains à partir de mesures 2D. Le diamètre de cercle équivalent moyen obtenu par analyse d'images est égal à 3,1 µm ; ce qui correspond alors à un rayon de pore  $r$  égal à 1,55 µm après dé-densification.

La taille moyenne des grains a été estimée par la méthode des intercepts, car c'est en se basant sur cette méthode que la fonction de couplage de Monerie et Gatt [171] a été mise au point. L'analyse a été effectuée sur un échantillon similaire (mélange mère avec  $U_3O_8$  ex-oxalique) après un cycle de frittage identique (voir Annexes, § 5, p. 228) ; la taille moyenne des grains  $d$  est alors de 4,5 µm.

Les données obtenues à partir de l'échantillon ayant subi le phénomène de dédensification et qui ont été introduites dans le modèle mécanique sont donc les suivantes :

- Fraction de porosité,  $f = 10,5 \%$
- Rayon des pores,  $r = 1,55 \mu\text{m}$
- Taille des grains,  $d = 4,5 \mu\text{m}$

### 2.2.3 Détermination de la pression nécessaire au gonflement

Les coefficients  $N^*$  et  $K_N$  sont obtenus à partir du modèle de couplage de Monerie et Gatt [171], qui a été extrapolé pour une température de  $1700^\circ\text{C}$ , des pressions comprises entre 30 et 100 MPa, une taille des grains de  $4,5 \mu\text{m}$  et une porosité initiale de  $7,7 \%$ , déterminée par le calcul mécanique en même temps que la pression. Ils sont égaux à  $7,661$  et  $2,020 \cdot 10^{-63}$  pour  $N^*$  et  $K_N$ , respectivement.

Sur la base du modèle décrit dans le paragraphe 2.1, p. 143, il faudrait une porosité initiale de  $7,7 \%$ , un rayon de pore initial de  $1,38 \mu\text{m}$  et une pression initiale de  $63 \text{ MPa}$  au début du palier à  $1700^\circ\text{C}$ , afin d'obtenir une augmentation du volume de la pastille de  $+3,2 \%$  en 4 heures. A la fin du cycle de frittage, il persisterait une pression de  $42 \text{ MPa}$  au sein de la porosité.

La valeur de pression obtenue par le calcul mécanique afin de provoquer le phénomène de dédensification semble en accord avec différents essais de fluage réalisés en compression uniaxiale sur  $\text{UO}_2$  [176–179]. En effet, le fluage par dislocation de ce combustible a été obtenu pour une pression de  $70 \text{ MPa}$  à  $1500^\circ\text{C}$ . Cet échantillon, préalablement fritté à  $1700^\circ\text{C}$  pendant 4 heures sous  $\text{Ar} / 5 \% \text{H}_2$ , présentait une taille de grains de  $10 \mu\text{m}$  et une densité de  $96,3 \%$   $d_{\text{th}}$  au début du test de fluage [176]. L'essai présenté ici, bien que réalisé dans des conditions différentes, montre que le fluage du combustible peut être obtenu pour une pression de  $70 \text{ MPa}$ . Ce résultat conforte l'ordre de grandeur de la pression obtenue par le calcul ( $63 \text{ MPa}$ ).

L'évolution de la vitesse de déformation lors du palier de 4 heures à  $1700^\circ\text{C}$  obtenue par notre modélisation est présentée sur la Figure 95 et est comparée à celle obtenue expérimentalement.

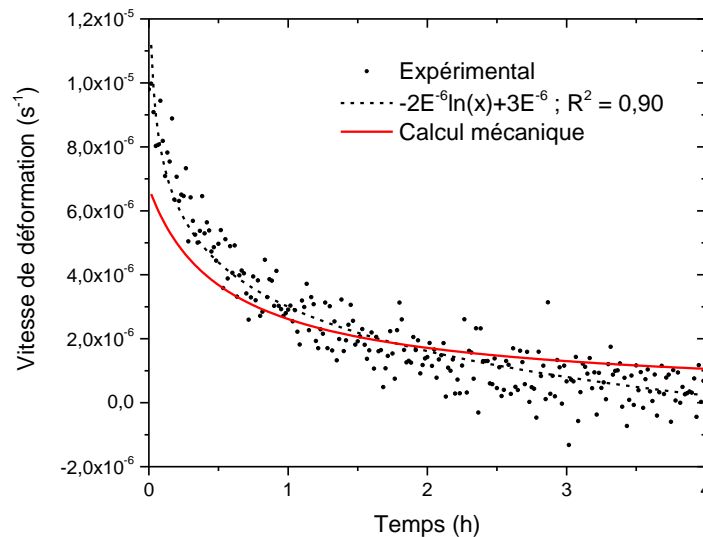


Figure 95. Évolution de la vitesse de déformation expérimentale et calculée au cours du palier de 4 heures à 1700°C

L'évolution de la vitesse de déformation calculée tout au long du palier à 1700°C présente une allure décroissante asymptotique proche de celle expérimentale. Ceci est en accord avec la diminution de pression au sein de la porosité par l'expansion de son volume (gonflement) jusqu'à atteindre un état d'équilibre.

La pression estimée par le calcul mécanique donne un ordre de grandeur de la pression nécessaire au phénomène de dé-densification. En effet, les données sur lesquelles sont basées le modèle de Monerie et Gatt correspondent à un combustible  $\text{UO}_2$  et non à un mélange de  $\text{UO}_2$  et de  $\text{PuO}_2$ . Cette première limitation n'est cependant pas rédhibitoire étant donné les similitudes constatées expérimentalement au Chapitre III, § 3.2.3, p. 124 entre les densités frittées et le phénomène de dé-densification lors de la stabilité thermique pour des échantillons sans  $\text{PuO}_2$  et avec  $\text{PuO}_2$ . De plus, l'oxyde  $\text{U}_3\text{O}_8$  initialement incorporé dans la poudre est réduit en  $\text{UO}_2$  entre 400 et 600°C et donc seul le dioxyde d'uranium  $\text{UO}_2$  peut être considéré lors de l'étude du phénomène de dé-densification à 1700°C. La seconde limitation concerne les coefficients  $N^*$  et  $K_N$ , déterminés à partir du modèle de Monerie et Gatt, appliqués dans un domaine de température et de porosité extrapolé. La fraction de porosité utilisée ici est de 7,7 % et la température est de 1700°C, alors que le modèle considère une fraction de porosité comprise entre 0,81 et 7 % et des températures comprises entre 1300 et 1680°C. Cette extrapolation du modèle reste tout de même proche de la zone d'identification sans prendre en compte les incertitudes associées ; à titre d'exemple, l'incertitude de la mesure en température pour le four batch (Chapitre III, § 1.5.3, p. 102) est de  $\pm 20^\circ\text{C}$ . Enfin, la dernière limitation de notre modèle concerne l'utilisation, pour la taille des pores, de grandeurs issues de mesures bidimensionnelles alors que les calculs sont réalisés en volume. Rigoureusement, il faudrait estimer la valeur 3D de  $r$  à partir de traitements stéréologiques des observations de microscopies électroniques. Toutefois, les grandeurs 2D calculées ici sont vraisemblablement proches des valeurs réelles. On peut définir la relation entre tailles moyennes mesurées en 2D et 3D par la relation suivante :  $r_{3D} = K.r_{2D}$  avec  $K$  coefficient qui dépend de la forme des objets et de la distribution en tailles de ceux-ci [180].  $K > 1$  pour une distribution monomodale de sphères dans une matrice mais  $K$  peut devenir inférieur à 1

lorsque la largeur de la distribution augmente fortement. Pour nos échantillons, cette largeur de distribution existe mais est peu étendue (de 1,6 à 9  $\mu\text{m}$ ), ce qui donnerait une valeur de  $K \approx 1$ . Notre approche reste donc valide en termes d'évolution de la vitesse de déformation et de détermination de l'ordre de grandeur des pressions générées au sein des pores.

#### 2.2.4 Calcul de la quantité de carbone correspondante

En utilisant l'équation d'état approchée d'un gaz réel de Van der Waals (équation (71), p. 149), il est possible d'exprimer la quantité de gaz ( $n$ ) en fonction des autres paramètres, équation (76). De cette manière, la quantité de gaz générant une pression de 63 MPa dans un pore dont le rayon est de 1,38  $\mu\text{m}$  à 1700°C peut être connue. Le gaz considéré ici est du monoxyde de carbone. Par conséquent la quantité de carbone  $n_{\text{Carbone}}$  nécessaire pour obtenir cette quantité de gaz est égale à la quantité de gaz elle-même ( $n$ ), soit  $3,77 \cdot 10^{-14}$  mol.

$$n = n_{\text{Carbone}} = \left( \frac{-9bRTV^3 + 18b^2PV^3 + 2aV^3}{54ab^3} + \sqrt{\frac{4bR^3T^3 + (12b^2P - a)R^2T^2 + (12b^3P^2 - 20abP)RT + 4b^4P^3 + 8ab^2P^2 + 4a^2P}{a}} V^3 \right)^{1/3} + \frac{(-3bRTV^2 - 3b^2PV^2 + aV^2)/}{(9ab^2 \left( \frac{-9bRTV^3 + 18b^2PV^3 + 2aV^3}{54ab^3} + \sqrt{\frac{4bR^3T^3 + (12b^2P - a)R^2T^2 + (12b^3P^2 - 20abP)RT + 4b^4P^3 + 8ab^2P^2 + 4a^2P}{a}} V^3 \right)^{1/3}} + \frac{V}{3b} \quad (76)$$

Ainsi, la teneur en carbone présente à 1700°C et nécessaire pour provoquer un tel phénomène de dé-densification à l'échelle de la pastille peut être calculée.

$$Teneur_c = \frac{n_c M_c}{m_{\text{pastille}}} \times N_b \quad (77)$$

Notre calcul donne alors une valeur de 340 ppm de carbone, sachant que le phénomène de dé-densification a été surestimé. Expérimentalement, la teneur en carbone présente dans cette poudre, estimée par une loi de mélange est d'environ 610 ppm (quantité obtenue par analyse carbone sur les différentes poudres et calculée par pondération de leur pourcentage massique).

**La teneur en carbone, nécessaire pour provoquer le phénomène de dé-densification, qui a été déterminée par le calcul apparaît cohérente avec celle présente initialement dans la poudre. Ces calculs confirment donc l'hypothèse émise selon laquelle le piégeage de gaz à l'intérieur de la porosité fermée peut conduire au gonflement de la pastille.**

### 2.3 Application à la dé-densification lors de la stabilité thermique

#### 2.3.1 Caractérisation des échantillons

Le phénomène de dé-densification observé lors du frittage (§ 2.2, p. 149) peut également se produire lors du test de stabilité thermique (ST). Celui-ci consiste à chauffer une pastille déjà frittée sous argon sec pendant 24 heures à 1700°C afin de s'assurer que la densité de la pastille reste stable pendant ce traitement supplémentaire en température.

Une pastille frittée issue du même lot que celui présenté ci-dessus (ayant dé-densifié lors du frittage au four) a également subi un phénomène de dé-densification lors de ce test. Les caractéristiques de cette pastille avant et après stabilité thermique sont présentées dans le Tableau 42.

Tableau 42. Caractéristiques de la pastille de mélange mère avec  $U_3O_8$  ex-oxalique carbone avant et après le test de stabilité thermique (ST)

	Densité (%)	Porosité ouverte (%)	Porosité fermée (%)	Volume géométrique (cm <sup>3</sup> )
Avant ST	86,6 ± 0,4	0,9 ± 0,2	12,5 ± 0,2	147,8
Après ST	82,0 ± 0,4	1,3 ± 0,2	16,7 ± 0,2	155,1
Différence avant et après ST	- 4,6 ± 0,8 %	+ 0,4 ± 0,4 %	+ 4,2 ± 0,4 %	+ 4,9 %

D'après ces valeurs, l'augmentation du volume macroscopique de + 4,9 % mesuré géométriquement, est liée à l'augmentation de la porosité totale de la pastille de + 4,6 % aux incertitudes de mesure près. Afin de calculer la contrainte nécessaire pour obtenir une telle dé-densification, cette porosité a été caractérisée après stabilité thermique par analyse d'image. La distribution des pores est comparée à celle existante avant le test de stabilité thermique (après frittage) et elle est présentée sur la Figure 96.

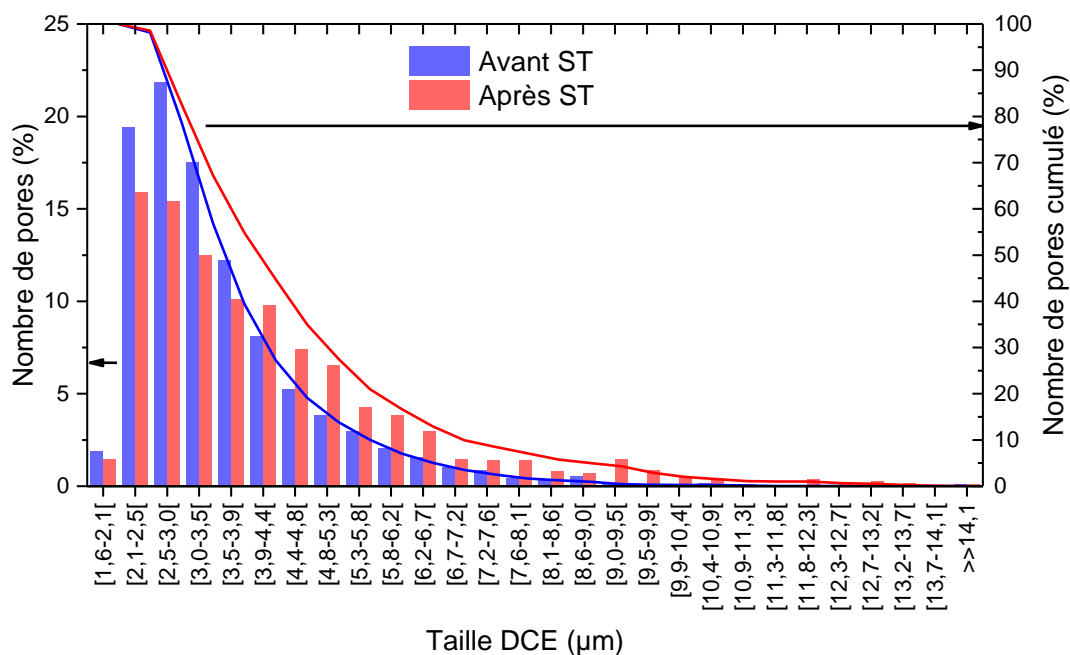


Figure 96. Distribution de la taille de la porosité et nombre de pores cumulé dans une pastille de mélange mère avec  $U_3O_8$  ex-oxalique carbone, frittée sous Ar / 4 % $H_2$  + 1200 vpm de  $H_2O$  avant et après le test de stabilité thermique

La Figure 96 révèle que le test de stabilité thermique provoque une modification de la distribution de la taille des pores. Une diminution du nombre de pores dont le diamètre de cercle équivalent est inférieur à 3,9 µm est observée au profit des pores de diamètre plus important après le test de stabilité thermique. Ainsi, le DCE moyen après stabilité thermique est égal à 3,8 µm contre 3,1 µm avant ST.



La taille moyenne des grains  $a$ , elle aussi, été estimée sur un échantillon similaire (mélange mère avec  $U_3O_8$  ex-oxalique) après un cycle de frittage et de stabilité thermique identiques (Annexes, § 5, p. 228). La taille moyenne des grains  $d$  est alors de  $12,7 \mu\text{m}$ .

**Tous les paramètres nécessaires au calcul permettant d'estimer la pression à l'intérieur de la porosité ont été identifiés :**

- **Augmentation du volume de la pastille,  $\frac{\Delta V}{V} = + 4,9 \%$  (en 24 heures à  $1700^\circ\text{C}$ )**
- **Fraction de porosité,  $f = 16,7 \%$**
- **Rayon des pores,  $r = 1,95 \mu\text{m}$**
- **Taille des grains,  $d = 12,7 \mu\text{m}$**

### 2.3.2 Détermination de la pression nécessaire au gonflement

Les coefficients  $N^*$  et  $K_N$  ont été obtenus à partir du modèle de couplage de Monerie et Gatt [171], extrapolés pour une température de  $1700^\circ\text{C}$ , des pressions comprises entre 30 et 100 MPa, une taille de grain de  $12,7 \mu\text{m}$  et une porosité initiale de 12,5 %, déterminée par le calcul en même temps que la pression. Ils valent  $8,222$  et  $1,063 \cdot 10^{-66}$  pour  $N^*$  et  $K_N$ , respectivement.

D'après le calcul, les paramètres initiaux correspondant aux données finales sont :

- Une porosité fermée de 12,5 % ; la valeur trouvée par le calcul est égale à la valeur de porosité fermée déterminée expérimentalement avant stabilité thermique.
- Un rayon de pore de  $1,70 \mu\text{m}$  ; cette valeur est légèrement supérieure à celle déterminée par analyse d'image qui est de  $1,55 \mu\text{m}$ . Le fait que le calcul ne prenne pas en compte la migration et la coalescence des pores se produisant lors de la stabilité thermique est cohérent avec une telle observation.
- Une pression initiale de 32 MPa ; cette pression est du même ordre de grandeur que celle déterminée par le calcul précédent (§ 2.2.3, p. 154) sur une pastille du même lot frittée dans des conditions similaires. D'après ce calcul, une pression résiduelle de 42 MPa persiste post frittage à l'intérieur des pores de  $1,55 \mu\text{m}$ . Le rayon des pores trouvé par le calcul étant ici plus élevé ( $1,70 \mu\text{m}$ ), la pression à l'intérieur de ces pores est donc diminuée.

### 2.3.3 Calcul de la quantité de carbone correspondante

La quantité de carbone correspondant à une pression de 32 MPa, générée uniquement par du monoxyde de carbone dans un pore de rayon  $1,70 \mu\text{m}$  à  $1700^\circ\text{C}$  est de  $3,79 \cdot 10^{-14}$  mol, en utilisant l'équation d'état approché d'un gaz réel de Van der Waals. La teneur en carbone résiduelle à  $1700^\circ\text{C}$ , nécessaire pour provoquer un tel phénomène de dé-densification lors du test de stabilité thermique, est estimée de la même manière qu'au § 2.2.4, p. 156 et est égale à 300 ppm.

Par ailleurs, des calculs thermodynamiques ont été réalisés à l'aide du logiciel Thermo-Calc et de la base de données TAF-ID afin d'estimer la quantité de carbone pouvant être soluble dans

le matériau dans les conditions de dé-densification. Ceux-ci ont révélé l'absence de carbone en phase solide (pas de présence de la phase FCC\_A1 de composition (U,Pu)(C,O)) pour un mélange de  $(U_{0,71}Pu_{0,29})O_2$  contenant 600 ppm de carbone à 1700°C et une pression de 65 et de 35 MPa dans la porosité. Cette observation est vérifiée pour une atmosphère constituée d'Ar / 4 %H<sub>2</sub> + 1200 vpm de H<sub>2</sub>O ainsi que pour Ar + 50 vpm de H<sub>2</sub>O, respectivement.

**Pour un mélange mère incorporant une poudre d'U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ex-oxalique carbone, la teneur en carbone calculée susceptible de provoquer le phénomène de dé-densification survenant lors de la stabilité thermique est du même ordre de grandeur que celle estimée lors du frittage : 300 et 340 ppm, respectivement. Le phénomène de dé-densification identifié lors du test de stabilité thermique pourrait alors correspondre à la poursuite du même phénomène se produisant lors du frittage. Ceci expliquerait le phénomène de dé-densification obtenu sur un morceau de pastille de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ex-oxalique et U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ex-oxalique carbone lors du test de stabilité thermique (phénomène non observé lors du frittage à cause, probablement, de la multifissuration et de la rupture de l'échantillon). Cela est également en accord avec la présence de CO au sein de morceaux de pastilles frittées de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ex-oxalique carbone.**

### 3 Observation du phénomène de dé-densification par micro-tomographie X *in situ* lors du frittage

#### 3.1 Définition et principe de la tomographie aux rayons X

La tomographie aux rayons X est une technique d'analyse non destructive permettant d'obtenir des informations microstructurales sur un objet en trois dimensions. L'échantillon est placé entre une source de rayons X (faisceau) et un détecteur (caméra). Des radiographies en deux dimensions sont prises à différentes positions angulaires de l'échantillon autour d'un axe perpendiculaire à l'axe des rayons X. Un algorithme permet de calculer les coupes virtuelles de l'échantillon à partir des radiographies, qui une fois assemblées forment une image de l'échantillon en trois dimensions (3D) [181].

La tomographie est fondée sur le principe de la radiographie, dont la technique la plus classique utilise l'absorption des rayons X par les différentes phases constitutives du matériau. Lorsqu'un faisceau de rayons X pénètre dans un milieu matériel, son intensité est diminuée. Cette atténuation du faisceau est due essentiellement à l'interaction des photons avec les électrons du matériau traversé. Quand un faisceau incident d'intensité  $I_0$  traverse un matériau d'épaisseur  $x$ , l'intensité du faisceau est atténuée et sa valeur  $I_x$  est donnée par la loi de Beer [181] :

$$I_x = I_0 e^{-\mu x} \quad (78)$$

Avec  $\mu$  le coefficient linéaire d'absorption. Celui-ci dépend de l'énergie des photons incidents, du milieu et il varie fortement en fonction de ces derniers. De manière générale (en excluant notamment les seuils d'absorption), il croît en fonction du numéro atomique du milieu et décroît en fonction de l'énergie du rayonnement. Ainsi, pour une même énergie de rayonnement, il est possible d'observer différentes phases dans une radiographie X d'un

matériau [181]. Par exemple, la différence entre le coefficient d'atténuation d'une phase gazeuse et d'une phase solide permet d'observer les porosités à l'intérieur d'un matériau.

Plusieurs centaines, voire milliers, de radiographies sont collectées à différentes positions angulaires de l'échantillon, par rotation continue de celui-ci autour de son axe vertical entre 0 et 180°. Une rotation de 180° est suffisante car en rayonnement synchrotron, le faisceau est supposé parallèle. L'image 3D est ensuite construite grâce à un algorithme de rétroprojection filtrée, déterminant la valeur du coefficient d'absorption associé à chaque voxel (équivalent à un pixel en 3D, soit un pixel au cube) de l'échantillon à partir des différentes radiographies. Pour rendre ce type de reconstruction possible, il est nécessaire que l'angle entre chaque radiographie soit faible et pour que l'échantillonnage soit satisfaisant, le nombre minimum de radiographies  $N_R$  est donné par l'équation :

$$N_R = N_P \frac{\pi}{2} \quad (79)$$

$N_P$  correspond au nombre de pixels donné par la caméra dans la direction perpendiculaire à l'axe de rotation. Le nombre de radiographies est généralement augmenté par rapport à cette valeur minimale afin d'obtenir une meilleure résolution des images et d'augmenter le rapport signal sur bruit [182]. Cependant, dans le cas d'une expérimentation durant laquelle l'échantillon évolue, il est nécessaire d'optimiser ce nombre afin de minimiser le temps d'acquisition et ainsi éviter l'apparition de discontinuité(s) entre les différentes radiographies et d'éventuels artefacts liés aux mouvements de l'échantillon.

## 3.2 Dispositif expérimental et méthode

La réalisation d'une analyse tomographique, *in situ*, au cours d'un cycle de frittage à température élevée (1450°C), sous atmosphère contrôlée, à haute énergie (170 keV nécessaire pour traverser les échantillons utilisés lors de cette étude) avec contraste de phase et une résolution élevée (taille de pixel de 4,4  $\mu\text{m}$ ) est seulement possible sur la ligne ID19 de l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) localisé à Grenoble. Les expérimentations ont pu être réalisées suite à l'acceptation d'un projet de recherche (proposal) et elles sont présentées dans la suite du chapitre.

### 3.2.1 Principe de fonctionnement d'un synchrotron

L'utilisation d'un synchrotron permet d'obtenir des images de résolution élevée grâce au bon rapport signal/bruit fourni par le faisceau de haute brillance (grand nombre de photons par unité de surface irradiée). Les électrons sont émis par un canon, accélérés dans un accélérateur linéaire (linac) puis envoyés vers un accélérateur circulaire (booster) jusqu'à ce qu'ils atteignent une énergie proche de 6 GeV. Ce sont alors des électrons ultra relativistes. Ils sont ensuite transférés dans un anneau de stockage dans lequel ils tournent, quasiment à la vitesse de la lumière, sous ultravide, à énergie maintenue constante pendant plusieurs heures. L'anneau de stockage de l'ESRF mesure 844 m de circonférence. La trajectoire des électrons est guidée par des aimants de focalisation et ce sont les éléments d'insertion et leurs champs magnétiques, qui créent ainsi l'émission d'un faisceau de photons, tangentiellement à la

trajectoire suivie par les électrons. C'est pourquoi les lignes de lumière sont disposées tangentiellement à l'anneau de stockage (Figure 97) [183].

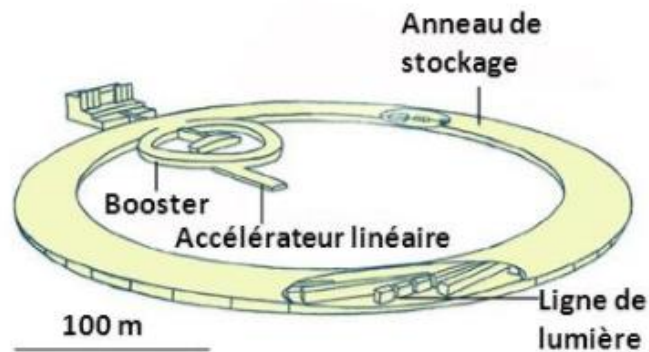


Figure 97. Schéma de fonctionnement du synchrotron de l'ESRF [184]

La brillance des faisceaux produits par le synchrotron assure des temps d'acquisition très courts, de l'ordre de 10 ms pour une radiographie. Les principaux paramètres affectant l'acquisition des données tomographiques sont le flux de photons, l'efficacité du détecteur et l'architecture du système d'acquisition des données. Cette technique est appropriée pour l'étude de la dé-densification : les évolutions de microstructure se produisant lors de ce phénomène étant relativement rapides, il est important de réduire les temps d'acquisition d'une tomographie.

### 3.2.2 Présentation du dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est schématisé en Figure 98. Les différents éléments le constituant sont :

- une bouteille de He / 4 %H<sub>2</sub>, gaz utilisé comme atmosphère de frittage, l'utilisation d'un mélange à 5 %H<sub>2</sub> n'a pas été autorisé par la sécurité du fait de son classement comme gaz extrêmement inflammable,
- un dispositif de contrôle de la pression partielle d'oxygène (Setnag, Gen'air), permettant l'humidification du gaz de frittage,
- un four à induction muni d'une cloche en quartz afin de réaliser un cycle de frittage sous atmosphère contrôlée, tout en permettant l'observation de l'échantillon pendant sa rotation,
- un débitmètre afin d'obtenir le débit désiré par l'ajustement de la pression à l'aide du détendeur en sortie de la bouteille de gaz.

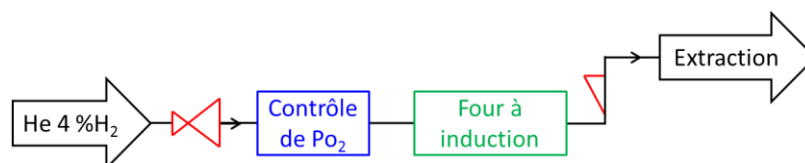


Figure 98. Schéma du dispositif de frittage

Les échantillons d'oxyde de cérium yttré ne couplant pas avec le champ électromagnétique du chauffage par induction, il a été nécessaire de fabriquer un porte échantillon jouant le rôle de suscepteur. Afin d'être compatible avec les conditions réductrices du frittage réalisé à

1450°C, celui-ci a été réalisé en molybdène. Le laboratoire "Sample Environment" de l'ESRF a apporté une forte contribution à la conception du porte échantillon afin de permettre un chauffage homogène de la pastille sans pour autant faire écran aux échanges solide-gaz entre l'échantillon et l'atmosphère de frittage (Figure 99 A). De plus, l'épaisseur du porte échantillon a été minimisée afin de favoriser la transmission des rayons X, et donc l'observation de l'échantillon par tomographie. Un thermocouple a été placé dans la partie inférieure du porte échantillon en molybdène, au plus proche de l'échantillon.

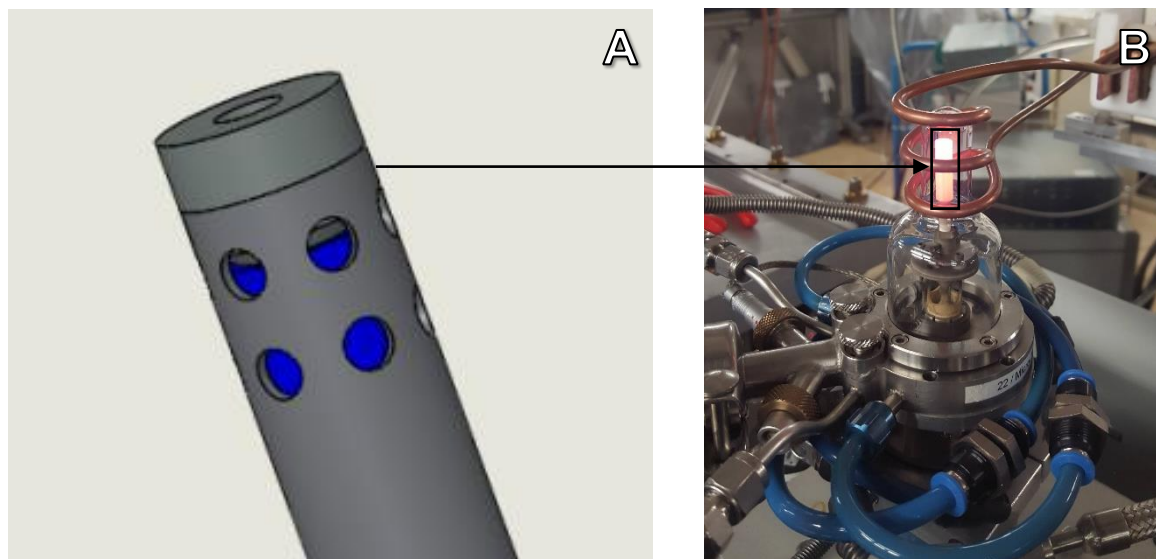


Figure 99. A) Schéma du porte échantillon en molybdène ; en bleu l'échantillon et B) Photo du four à induction avec atmosphère contrôlée

Le four de frittage (Figure 99 B) est monté sur un support tournant pour fluides, support commercial adapté sur un des microtomographes de la ligne ID19, permettant des rotations continues de l'échantillon (afin de réaliser les radiographies) sans faire tourner les différentes tuyauteries associées au dispositif (eau de refroidissement de la base du four et gaz de frittage).

La taille des échantillons a été adaptée afin de trouver un compromis entre une résolution élevée et l'observation du phénomène de dé-densification. En effet, ce phénomène se produisant au cœur de la pastille, il est nécessaire que l'échantillon soit suffisamment massif. *A contrario*, pour obtenir la plus grande résolution possible, il est nécessaire que l'échantillon soit le plus petit possible. Une taille d'échantillon de diamètre et de hauteur d'environ 4,5 mm a été choisie.

Les images ont été acquises à l'aide d'une caméra PCO Edge 5.5 de 2560 x 2160 pixels couplée à une optique 3x pour obtenir une taille de pixel de 2,2  $\mu\text{m}$ . Cela permet d'obtenir un champ de vue de 5,6 par 4,7 mm permettant l'observation complète d'une pastille dont la taille initiale est d'environ 4,6 par 4,6 mm. Par ailleurs, il a été nécessaire de réaliser un regroupement deux à deux des pixels (binning) des données afin de réduire le temps d'acquisition et ainsi pouvoir réaliser un scan toutes les 2 minutes et 54 secondes lors de l'étude du phénomène de dé-densification. La taille calculée d'un pixel est alors de 4,4  $\mu\text{m}$  et a été mesurée expérimentalement à 4,56  $\mu\text{m}$ .

### 3.2.3 Conditions opératoires

Comme indiqué ci-dessus, les conditions opératoires sont sensiblement différentes de celles utilisées lors de l'étude sur simulant présentée au Chapitre II. La taille des échantillons utilisée, la composition de l'atmosphère de frittage, la géométrie du four, du porte échantillon, le mode de chauffage... sont autant de nouveaux paramètres qui peuvent affecter le comportement des échantillons lors du frittage et *a fortiori* lors de la dé-densification.

Afin de caractériser le phénomène de dé-densification, il faut que celui-ci se produise et que la résolution utilisée de 4,56  $\mu\text{m}$  par pixel permette de l'observer. C'est pourquoi, tous les paramètres identifiés comme exacerbant le phénomène de dé-densification (Chapitre II) ont ici été mis en œuvre :

- l'échantillon étudié est  $\text{CeYO}_{2-x}$  lot 2 car celui-ci peut présenter un phénomène de dé-densification naturellement, sans ajout de carbone graphite,
- 5000 ppm de carbone graphite sont ajoutés à la poudre de manière à amplifier le phénomène de dé-densification. Celui-ci est tamisé à 50  $\mu\text{m}$  pour limiter la taille maximale des particules, facilitant ainsi l'identification de l'origine des macropores,
- la mise en forme de la poudre est réalisée sous une pression de 700 MPa, l'augmentation de la densité crue de 350 à 700 MPa favorisant le phénomène de dé-densification,
- l'atmosphère de frittage mise en œuvre ici ( $\text{He} / 4\% \text{H}_2$ ) est humidifié à hauteur de 17300 vpm de  $\text{H}_2\text{O}$  (contre 5800 vpm lors de l'étude menée au Chapitre II), soit une pression partielle de  $9,9 \cdot 10^{-24}$  atm à 650°C, valeur maximale atteinte avec l'équipement (Setnag, Gen'air) utilisé ici. L'augmentation de la  $\text{Po}_2$  favorise alors l'oxydation du carbone et la fermeture précoce de la porosité,
- la température de frittage est augmentée à 1550°C (contre 1450°C lors de l'étude menée au Chapitre II), le phénomène de dé-densification étant lié à la température.

La durée du cycle de frittage est diminuée de manière à optimiser le temps de faisceau octroyé. Afin que cette modification ne perturbe pas l'observation du phénomène de dé-densification, celle-ci est effectuée lors de la descente en température ; la rampe utilisée ici est de 1200°C/h. La rampe de montée en température et la durée du palier sont analogues à celles utilisées au Chapitre II, soit 300°C/h et 1 h, respectivement. Le débit du gaz de frittage a été ajusté à 0,60 L/h de façon à obtenir un renouvellement du volume du four de l'ordre de 15 fois par heure, comme cela était le cas lors des expérimentations dilatométriques réalisées au Chapitre II.

## 3.3 Résultats expérimentaux

### 3.3.1 Analyse des résultats en 2D

Le cycle de frittage précédemment décrit a été réalisé sur un échantillon de  $\text{CeYO}_{2-x}$  lot 2 contenant 5000 ppm de carbone graphite et sur un échantillon témoin de  $\text{CeYO}_{2-x}$  lot 2, servant de référence. Les radiographies acquises permettent d'obtenir une coupe virtuelle de l'échantillon (ainsi que du porte échantillon), comme cela est présenté sur la Figure 100.

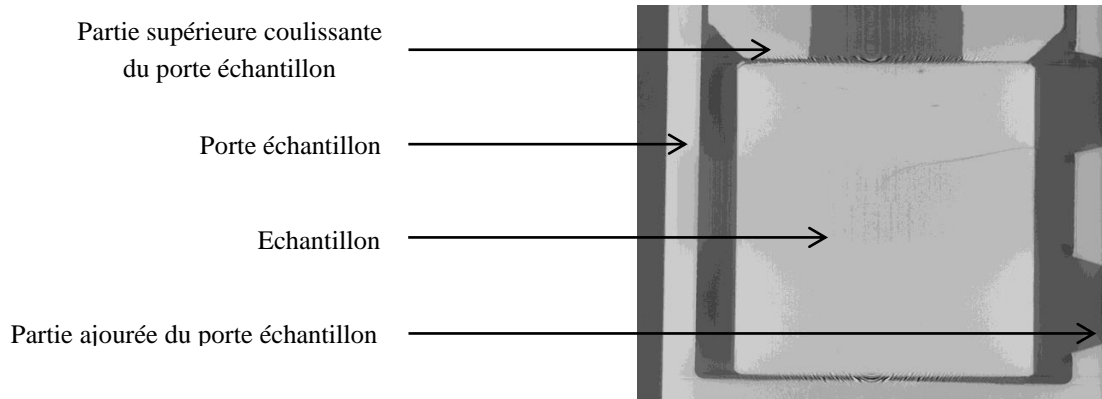


Figure 100. Exemple de coupe longitudinale d'un échantillon de  $CeYO_{2-x}$  lot 2 inséré dans son porte échantillon, obtenue par microtomographie X sur la ligne ID19

A partir des coupes longitudinales, la hauteur et le diamètre de la pastille sont mesurés tout au long du cycle de frittage. Cela permet d'obtenir des courbes similaires à celles obtenues par analyse dilatométrique pour chacun des échantillons (Figure 101).

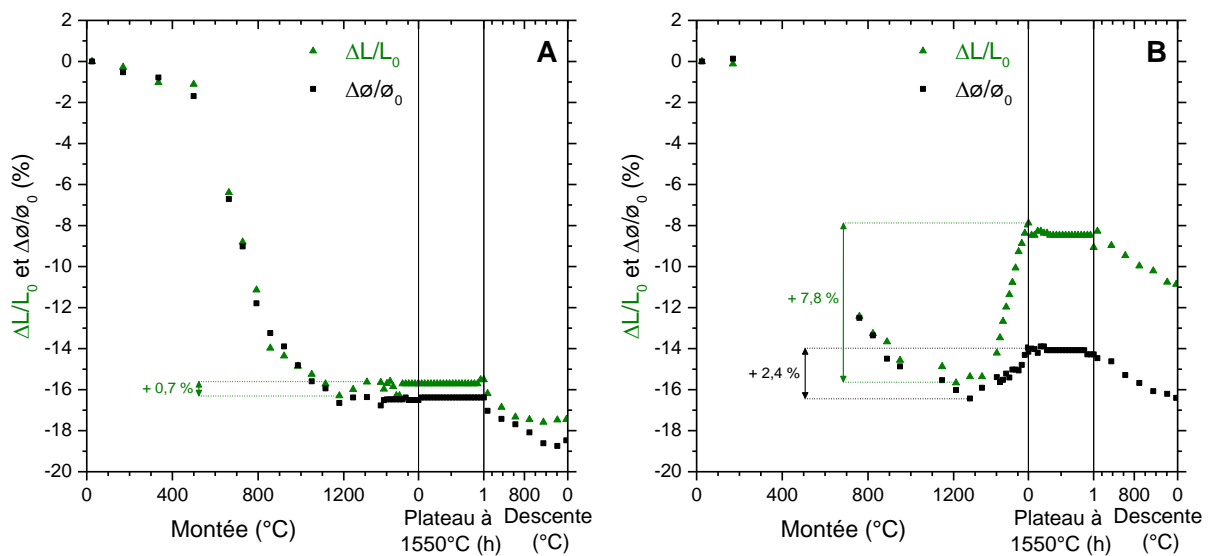


Figure 101. Variation du retrait mesuré sur la longueur et le diamètre à partir des coupes longitudinales obtenues par microtomographie X au cours du frittage sous  $He / 4 \%H_2 + 17300 \text{ vpm}$  de  $H_2O$  de A)  $CeYO_{2-x}$  lot 2 et B)  $CeYO_{2-x}$  lot 2 + C

D'après la Figure 101 A, la pastille de référence ( $CeYO_{2-x}$  lot 2) présente un léger phénomène de dé-densification sur la longueur d'une amplitude de +0,7 % ; ce phénomène n'a pas pu être mis en évidence sur la variation du diamètre de l'échantillon. Ce comportement est similaire à celui observé par dilatométrie lors du frittage du même lot à  $1450^\circ\text{C}$  sous  $Ar / 5 \%H_2 + 50 \text{ vpm}$  de  $H_2O$  (Chapitre II, § 6.2, p. 81). Lors du frittage du même échantillon avec ajout de carbone graphite (Figure 101 B), un important phénomène de dé-densification se produit au-delà de  $1200^\circ\text{C}$  avec une amplitude de +7,8 % sur la longueur et de +2,4 % sur le diamètre. Ce phénomène est anisotrope comme cela avait été observé lors de l'étude de  $CeYO_{2-x}$  lot 1 + C sous  $Ar / 5 \%H_2 + 50 \text{ vpm}$  de  $H_2O$ . Ainsi, les conditions opératoires mises en œuvre ici ont permis d'observer le phénomène de dé-densification. L'évolution de la microstructure au cœur de ces échantillons est présentée au travers des coupes longitudinales obtenues par microtomographie X lors du frittage d'un échantillon de référence :  $CeYO_{2-x}$  lot 2 en comparaison à un échantillon avec ajout de carbone :  $CeYO_{2-x}$  lot 2 + C (Figure 102).

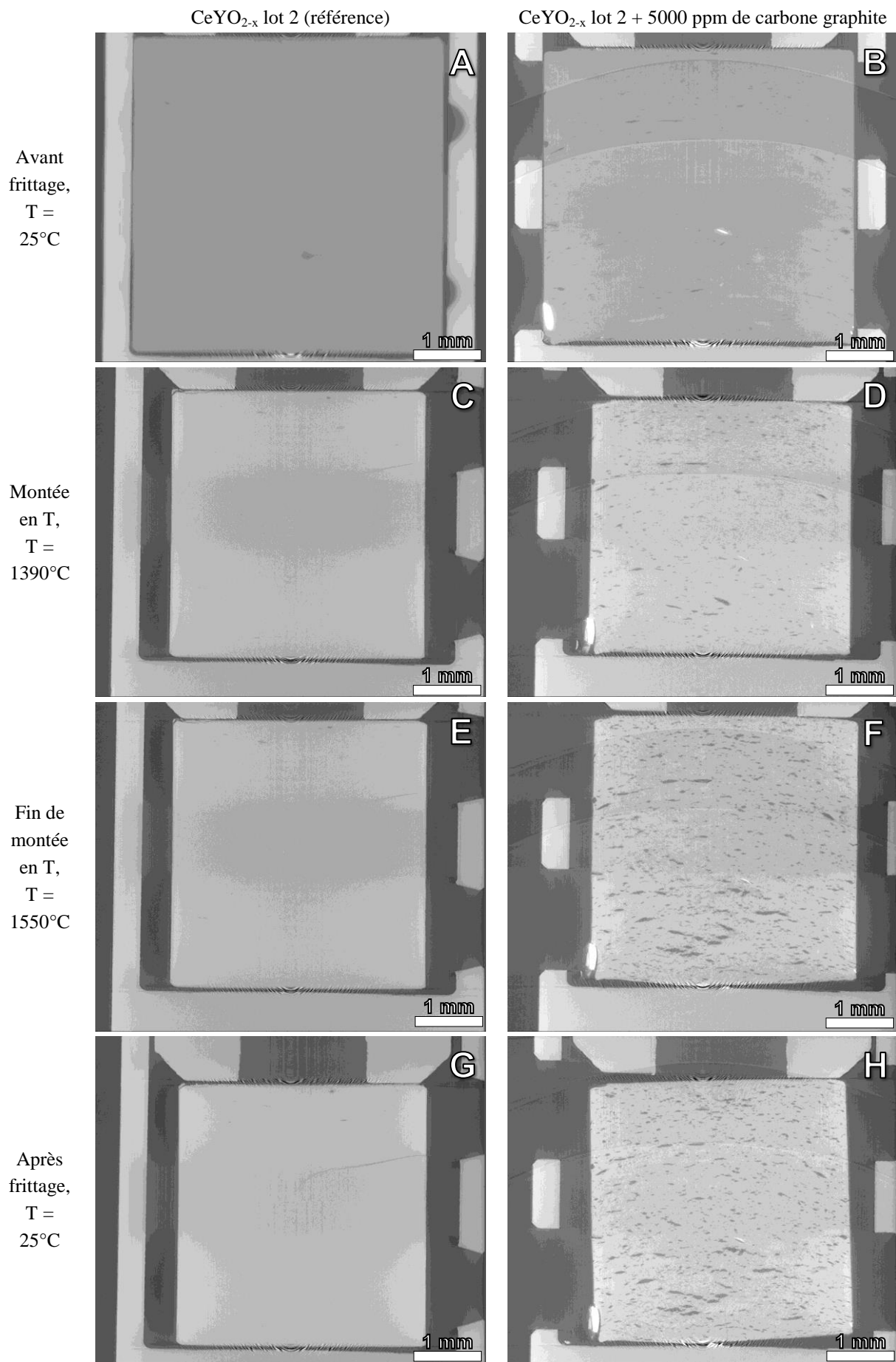


Figure 102. Coupes longitudinales obtenues par microtomographie X au cœur de pastilles lors du frittage sous He / 4 %H<sub>2</sub> + 17300 vpm de H<sub>2</sub>O pour CeYO<sub>2-x</sub> lot 2 à A) 25°C, C) 1390°C, E) 1550°C, G) après frittage à 25°C et pour CeYO<sub>2-x</sub> lot 2 + C à B) 25°C, D) 1390°C, F) 1550°C et H) après frittage à 25°C



Avant frittage, à température ambiante, l'échantillon de référence ne semble pas présenter de porosités contrairement à celui incorporant du carbone graphite. En fait, il ne s'agit pas de pores mais de carbone, car celui-ci peut être assimilé à un pore par observation tomographique dans ces conditions opératoires, à ce niveau d'énergie (170 keV) en raison de son faible numéro atomique.

Les clichés à 1390°C mettent en évidence une diminution de la hauteur et du diamètre de la pastille associée à la densification de ces deux échantillons. Quelques défauts sont à noter sur l'échantillon de référence : la présence d'une fissure, de quelques porosités et de l'endommagement du coin supérieur gauche de la pastille. L'échantillon contenant du carbone présente de nombreuses zones sombres (carbone et/ou pores), dont certaines ont manifestement grossies par rapport à l'état initial.

A 1550°C, l'échantillon de référence semble présenter peu d'évolution par rapport au cliché obtenu à 1390°C. L'échantillon avec ajout de carbone présente maintenant de très larges inclusions sombres et la partie basse de la pastille s'est déformée suite à l'augmentation du volume de porosité : celle-ci est bombée. Cette déformation du matériau sous l'effet de la contrainte générée par la pression gazeuse à l'intérieur de la porosité conforte le mécanisme de dé-densification suggéré lors de cette étude.

Après le cycle de frittage et à température ambiante, les deux échantillons présentent peu d'évolution par rapport à leurs clichés respectifs au début du palier à 1550°C, la diminution des dimensions géométriques étant induite par la dilatation thermique du matériau. L'agrandissement de la fissure observée sur l'échantillon de référence est très certainement lié à l'existence d'un gradient thermique au sein de la pastille du fait de la rampe de descente en température utilisée, soit 1200°C/h.

### 3.3.2 Analyse des résultats en 3D

Les volumes en 3D ont été retravaillés par la société Novitom [185] de manière à éliminer le porte échantillon et à sélectionner uniquement l'échantillon sur chacun des volumes. Cette opération est réalisée manuellement du fait du déplacement de l'échantillon au sein du porte échantillon et de la dilatation thermique du porte échantillon principalement. Un seuillage de l'image a été réalisé afin de remplir la porosité fermée pour déterminer le volume total de la pastille (volume du matériau + volume des pores). Le volume mesuré de cette manière tient compte de toutes les imperfections qui font que la pastille n'est pas un cylindre parfait. Ce traitement a été réalisé sur la majorité des scans durant le phénomène de dé-densification de l'échantillon incorporant du carbone ( $\text{CeYO}_{2-x}$  lot 2 + C) et permet d'obtenir une variation du volume aussi proche que possible de la valeur réelle.

La variation de volume est également calculée par la mesure du diamètre et de la longueur de la pastille en supposant un cylindre parfait (ici,  $\Delta L \neq \Delta \varnothing$  ; mesures présentées en Figure 101 B, p. 164). Enfin, la variation de volume est calculée en considérant le phénomène de gonflement aussi important sur le diamètre que sur la hauteur de la pastille, hypothèse prise comme majorant le phénomène de dé-densification lors des calculs mécaniques (ici  $\Delta L = \Delta \varnothing$ ).

La variation de volume durant ce phénomène est calculée et normalisée non pas par rapport au volume à température ambiante avant frittage ( $V_0$ ), mais par rapport au premier volume calculé lors du phénomène de dé-densification à 1270°C, nommé  $V_{02}$ . Les variations volumiques obtenues par ces trois méthodes de calcul lors du phénomène de dé-densification se produisant pendant la montée en température sont présentées en Figure 103.

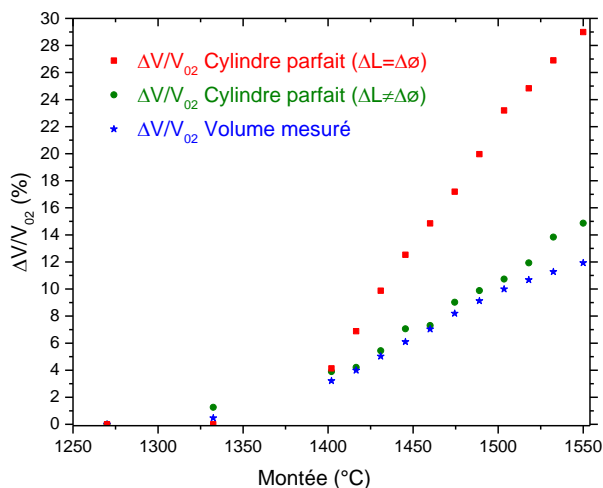


Figure 103. Variation volumique de  $CeYO_{2-x}$  lot 2 + C lors du phénomène de dé-densification au cours du frittage sous  $He / 4 \%H_2 + 17300$  vpm de  $H_2O$  entre 1250 et 1550°C lors de la montée en température

La variation volumique obtenue en considérant un cylindre parfait pour lequel la variation du diamètre est égale à la variation de longueur est nettement supérieure aux deux autres variations de volumes calculées ; celle-ci est égale à +29,0 % à 1550°C. A la même température, la variation de volume calculée pour un cylindre parfait à partir de la mesure de la longueur et du diamètre est de +14,9 % et enfin, celle obtenue à partir du volume calculé par analyse d'image 3D est égal à +11,9 %. Cet écart significatif de variation volumique entre les différentes méthodes de calcul ici utilisées souligne l'importance des hypothèses émises lors de la caractérisation du phénomène de dé-densification. En outre, cela confirme le fait que l'hypothèse formulée pour le calcul mécanique est majorante. Dans ce cas, la variation de volume estimée en considérant le gonflement aussi important sur le diamètre que sur la longueur de l'échantillon ( $\Delta L = \Delta \phi$ ) est plus de deux fois supérieure à celle estimée par la mesure du volume de l'échantillon en 3D, +29,0 % et +11,9 %, respectivement.

Par ailleurs, la variation volumique calculée à partir de la mesure du diamètre et de la hauteur de la pastille est supérieure à celle obtenue à partir du volume calculé par analyse d'image 3D tout au long du phénomène de dé-densification dans la mesure où la pastille n'est pas un cylindre parfait. L'écart entre ces deux méthodes est plus marqué pour une température supérieure à 1500°C du fait de la déformation importante observée sur le cliché en Figure 102 F, p. 165 : une des faces de la pastille présente un aspect bombé.

Une autre analyse a été réalisée en seillant les volumes 3D de manière à extraire uniquement le volume des zones sombres, soit les pores et les particules de carbone pour l'échantillon  $CeYO_{2-x}$  lot 2 + C. Pour des raisons de simplification d'écriture, ces zones sont dénommées "pores" dans la suite de ce chapitre. Cette méthode considère donc des porosités pour un volume minimal de 4 voxels, ce qui correspond à un diamètre de cercle équivalent minimal de

9  $\mu\text{m}$ . Ces traitements d'images étant particulièrement chronophages, ils n'ont pu être réalisés que sur quelques volumes judicieusement sélectionnés. Les taux de porosité calculés pour chacun des deux échantillons sont présentés dans le Tableau 43.

Tableau 43. Taux de porosité pour des DCE  $> 9 \mu\text{m}$  de  $\text{CeYO}_{2-x}$  lot 2 et  $\text{CeYO}_{2-x}$  lot 2 + C à différentes températures au cours du frittage sous  $\text{He} / 4 \% \text{H}_2 + 17300 \text{ vpm de H}_2\text{O}$

Echantillon	Taux de porosité (%) à			
	25°C avant frittage	1270°C (montée en température)	1550°C (montée en température)	25°C après frittage
$\text{CeYO}_{2-x}$ lot 2	$0,0 \pm 0,5$	$0,2 \pm 0,5$	$0,2 \pm 0,5$	$0,3 \pm 0,5$
$\text{CeYO}_{2-x}$ lot 2 + C	$0,4 \pm 0,5$	$0,7 \pm 0,5$	$6,0 \pm 0,5$	$6,0 \pm 0,5$

Pour l'échantillon de référence,  $\text{CeYO}_{2-x}$  lot 2, le taux de porosité dont le diamètre de cercle équivalent est supérieur à 9  $\mu\text{m}$ , est inférieur à 0,5 % tout au long du cycle de frittage, ce qui constitue l'incertitude de la mesure. Concernant l'échantillon contenant du carbone, le taux de porosité est également faible, de l'ordre de 0,5 % jusqu'à 1270°C. Ce taux augmente considérablement entre 1270 et 1550°C, simultanément au phénomène de dé-densification pour atteindre 6,0 % à 1550°C. Il peut être noté que le taux de porosité à 25°C après frittage de cet échantillon est égal à 6,0 %, ce qui suggère que l'évolution du volume de porosité après le phénomène de dé-densification reste faible. Ceci est en accord avec les observations réalisées sur les clichés F et H présentés en Figure 102, p. 165.

Les volumes des pores déterminés par cette analyse sont assimilés à des sphères et leur diamètre de cercle équivalent est calculé. La répartition de la porosité est tracée en termes de fréquence normalisée, pondérée par le volume des pores et divisée par la porosité afin de permettre l'intercomparaison d'échantillons possédant des volumes poreux significativement différents (Figure 104).

A 1270°C (Figure 104 A), les deux échantillons présentent une distribution de la porosité s'étalant jusqu'à un DCE d'environ 200  $\mu\text{m}$  (excepté deux valeurs de pores à 210 et 240  $\mu\text{m}$  pour l'échantillon contenant du carbone). La porosité étant plus importante pour l'échantillon contenant du carbone, celui-ci dispose d'une importante fraction de pores dont le DCE avoisine 40  $\mu\text{m}$ . Cette contribution correspond très certainement aux particules de carbone tamisées à 50  $\mu\text{m}$  incorporés initialement dans la poudre et considérées comme des pores par cette analyse. De ce fait, il semble difficile de conclure sur une différence significative de la distribution de la porosité pour ces deux échantillons à 1270°C.

En revanche, la distribution de la porosité à 1550°C diffère d'un échantillon à l'autre. Pour l'échantillon de référence, la répartition de la porosité semble avoir peu évolué, celle-ci est préférentiellement comprise entre un DCE de 9 et de 150  $\mu\text{m}$  tout comme c'était le cas à 1270°C. Une légère augmentation du DCE maximal peut être notée pour cet échantillon, celui-ci est passé de 170  $\mu\text{m}$  à 220  $\mu\text{m}$  lorsque la température est passée de 1270 à 1550°C lors du frittage. L'apparition de cette porosité n'est cependant pas significative à l'échelle de la pastille, le taux de porosité étant constant et égal à 0,2 % (Tableau 43, p. 168). La résolution de l'expérimentation ne permet pas d'apporter d'informations supplémentaires concernant le léger phénomène de dé-densification observé sur la longueur de la pastille en Figure 101 A, p. 164.

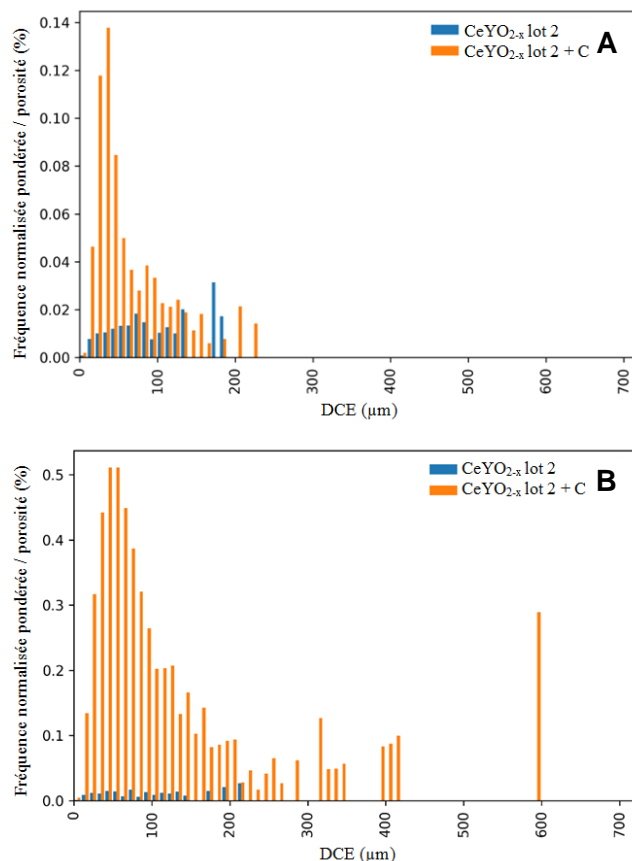


Figure 104. Fréquence pondérée normalisée divisée par la porosité en fonction du diamètre de cercle équivalent (DCE) des pores pour CeYO<sub>2-x</sub> lot 2 et CeYO<sub>2-x</sub> lot 2 + C au cours du frittage sous He / 4 %H<sub>2</sub> + 17300 vpm de H<sub>2</sub>O à A) 1270°C et B) 1550°C lors de la montée en température

L'échantillon contenant du carbone présente, quant à lui, une toute autre répartition de la porosité : de nombreux pores dont le DCE est compris entre 9 et 300 μm sont apparus, de même que quelques porosités avec un DCE de 350, 400 et même 600 μm. La taille des pores avoisinant 40 μm est nettement plus présente qu'à 1270°C : 0,51 % contre 0,14 % respectivement et elle ne peut pas être attribuée comme majoritairement due à des particules de carbone dans ce cas. Cette importante augmentation du volume poreux semble liée à l'oxydation du carbone se produisant dans ce domaine de température (Chapitre II, § 4.2, p. 72). Toutefois, la raison de l'arrêt du phénomène de dé-densification au début du palier à 1550°C n'est pas mise en évidence par cette analyse tomographique, la résolution des images obtenues de 4,56 μm par pixel ne permettant pas d'identifier de fissures.

L'évolution du volume de la zone poreuse la plus importante présente dans l'échantillon avec ajout de carbone a été suivie en température. Il s'agit de la zone dont le DCE est de 600 μm à 1550°C ; son évolution en 3D est présentée en Figure 105.

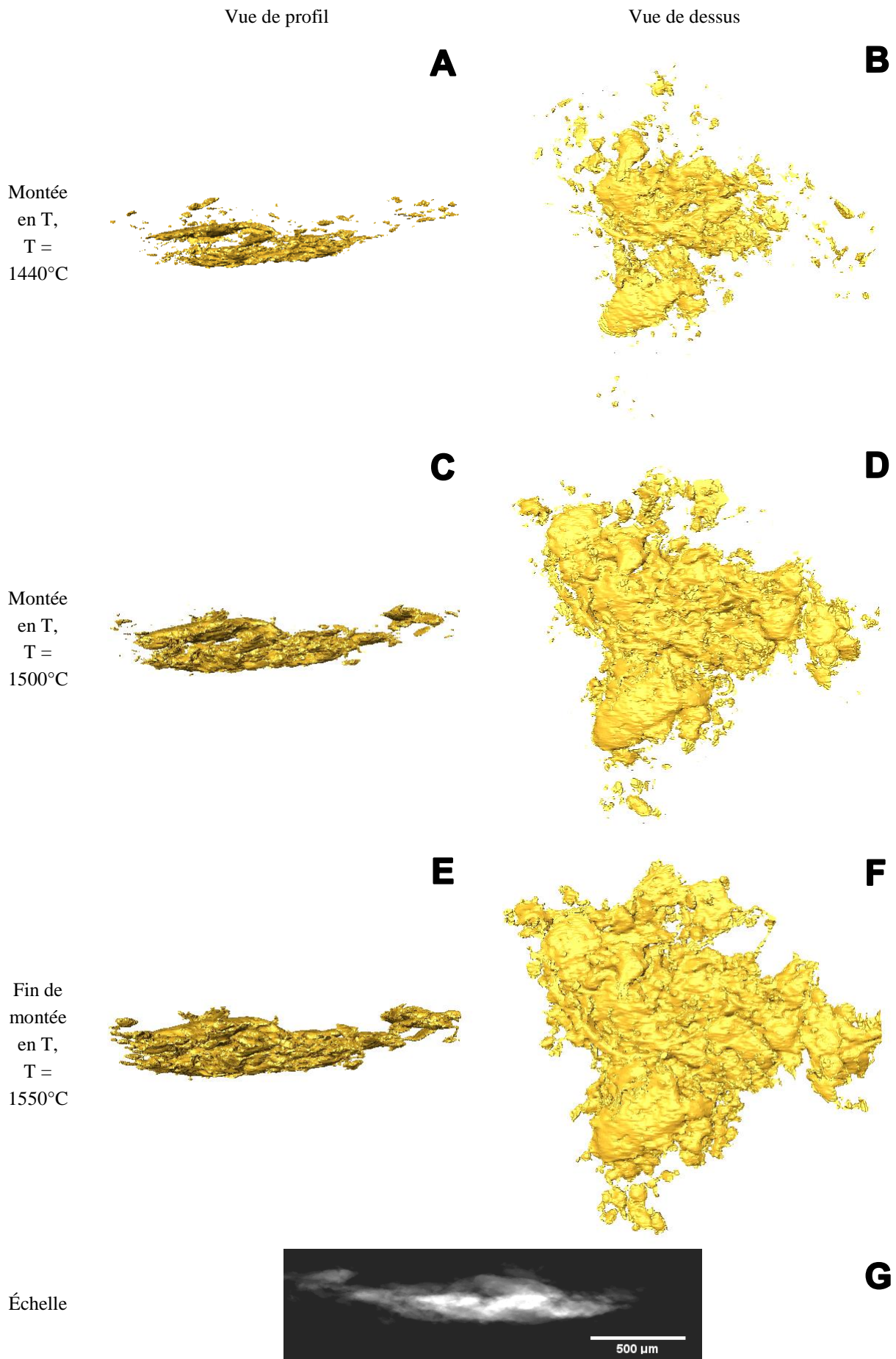


Figure 105. Évolution 3D d'une zone poreuse par tomographie lors du frittage sous He / 4 %H<sub>2</sub> + 17300 vpm de H<sub>2</sub>O de CeYO<sub>2-x</sub> lot 2 + C vue de profil à A) 1440°C, C) 1500°C, E) 1550°C et vue de dessus à B) 1440°C, D) 1500°C, F) 1550°C ; G) représente la barre d'échelle

D'après la Figure 105, cliché A, la zone poreuse se présente sous forme allongée, perpendiculairement à l'axe de pressage, à 1440°C. Elle peut contenir du carbone graphite, l'expérimentation ne permettant pas de différencier les particules de carbone graphite de la porosité. Elle est constituée d'un macropore dont la longueur avoisine 1500  $\mu\text{m}$  pour une hauteur de l'ordre de 200  $\mu\text{m}$  et de plusieurs porosités isolées à proximité de ce macropore. Cette zone poreuse vue de dessus (cliché B), montre que la surface du macropore présente un aspect boursoufflé pouvant témoigner d'une activité importante, telle que l'existence d'une pression gazeuse en son sein.

Lorsque la température augmente à 1500°C (cliché C), la zone poreuse conserve sa forme allongée, perpendiculairement à l'axe de pressage malgré son augmentation de volume. Cette augmentation de volume conduit à l'élongation du macropore mesurant alors 2000  $\mu\text{m}$ , soit une augmentation d'environ 33 % de la longueur. La hauteur de ce macropore augmente d'environ 75 % pour atteindre 350  $\mu\text{m}$ . L'anisotropie observée sur la variation de volume de l'échantillon semblerait donc issue d'une anisotropie liée à l'augmentation du volume de la porosité, comme cela avait été suggéré au Chapitre II, § 4.1, p. 69. Le cliché D, en comparaison au cliché B) permet d'observer la coalescence des pores sous l'effet de leur gonflement. En outre, la résolution de ces clichés ne permet pas d'observer la migration des pores. Ce gonflement semblerait provenir de l'oxydation du carbone graphite pouvant être présent à l'intérieur de ces porosités comme cela a été mis en évidence sur des échantillons similaires (Chapitre II, § 3, p. 64).

En fin de montée en température, alors que la température atteint 1550°C, les dimensions du macropore sont alors de 400  $\mu\text{m}$  de hauteur par 2050  $\mu\text{m}$  de longueur (cliché E), ce qui correspond à une augmentation de ces dimensions, respectivement de 100 % et 37 % par rapport aux dimensions mesurées à 1440°C. Le cliché F) permet d'observer la poursuite du phénomène de gonflement et la présence de boursoufflures en surface des pores pouvant témoigner de l'existence d'une pression gazeuse au sein de la porosité.

**L'observation du phénomène de dé-densification de manière *in situ* par microtomographie X a permis de confirmer le caractère anisotrope du phénomène de dé-densification. De plus, cette expérimentation a également mis en évidence la déformation du matériau sous l'effet du grossissement de la porosité fermée. Cette croissance exagérée de la porosité se produit uniquement lorsque du carbone est ajouté à la poudre et serait simultanée aux rejets de monoxyde de carbone observés au Chapitre II, § 4.2, p. 72. Le gonflement d'une zone poreuse a été observé en trois dimensions et ce en l'absence de migration des pores, d'après la résolution de l'expérimentation. Le mécanisme de dé-densification suggéré tout au long de cette étude est en accord avec les phénomènes observés ici.**

#### 4 Inhibition du phénomène de dé-densification

Cette étude a clairement révélé l'impact des espèces carbonées sur le phénomène de dé-densification. Or, l'obtention de poudres sans carbone résiduel après la synthèse oxalique semble être un objectif difficile à atteindre. De plus, le critère essentiel de tout procédé

industriel et *a fortiori* nucléaire est d'être robuste afin de pallier à diverses fluctuations, ici la présence d'impuretés carbonées dans les poudres mises en œuvre. C'est pourquoi, il est intéressant de mettre au point un cycle de frittage permettant de limiter le phénomène de dédensification.

D'après le mécanisme identifié dans cette étude, il est nécessaire que le dégagement d'espèces carbonées précède la fermeture de la porosité afin que celles-ci ne soient pas piégées dans les pores et ne contribuent donc pas à augmenter la pression au sein de la structure.

Le frittage est un procédé intéressant et versatile, en ce sens qu'il est possible d'intervenir sur une multitude de paramètres afin de modifier les températures caractéristiques des mécanismes impliqués. C'est d'ailleurs, aussi, ce qui rend ce procédé aussi complexe. Il est donc possible, pour un four de frittage donné, de modifier le débit affectant le renouvellement de l'atmosphère du four de frittage, l'environnement proche de l'échantillon associé à des pressions partielles d'oxygène locales, les rampes de montée et de descente en température, la présence de palier(s) à différente(s) température(s) ou encore l'atmosphère de frittage (pression partielle d'oxygène globale) pour modifier la température de fermeture de la porosité pour un mélange de poudres donné.

Lors de l'étude sur l'oxyde de cérium yttré, nous avons testé l'effet d'un changement de pression partielle d'oxygène (Chapitre II, § 4.2, p. 72). Celle-ci a révélé que l'augmentation de la  $P_{O_2}$  induit des dégagements d'espèces carbonées plus importants à haute température pouvant potentiellement conduire, par leur piégeage dans la porosité fermée, à la fracture de la pastille. Cette étude a également révélé que la diminution de la  $P_{O_2}$  pouvait conduire à une augmentation de la quantité d'espèces carbonées relâchées à basse température, probablement par la réduction de l'oxyde. Par ailleurs, les essais préliminaires menés sur du MOX incorporant ou non de l' $U_3O_8$  sous deux atmosphères différentes semblent indiquer une tendance similaire. Les pastilles frittées sous une atmosphère plus sèche (350 vpm de  $H_2O$ ) présentent une densité plus importante que celles frittées sous une atmosphère humidifiée à 1200 vpm de  $H_2O$  (Introduction, § 2, p. 4). Ainsi, tout comme sur simulant, il apparaît préférable pour du MOX de diminuer la  $P_{O_2}$  dans le but de favoriser l'oxydation du carbone à basse température (*i.e.* avant la fermeture de la porosité) par la réduction de l'oxyde.

En ce sens, des calculs thermodynamiques sur la variation du rapport O/M en fonction de la température et de l'atmosphère de frittage ont été effectués à l'aide du logiciel Thermo-Calc et de la base de données TAF-ID. Ceux-ci révèlent qu'un mélange constitué de 70 %<sub>at</sub> de  $UO_2$  et de 30 %<sub>at</sub> de  $PuO_2$  est réduit à plus basse température sous une atmosphère constituée de Ar / 4 % $H_2$  + 50 vpm de  $H_2O$  comparé à la même atmosphère humidifiée à 1200 vpm de  $H_2O$ , soit 800 et 1050°C, respectivement (Figure 106).

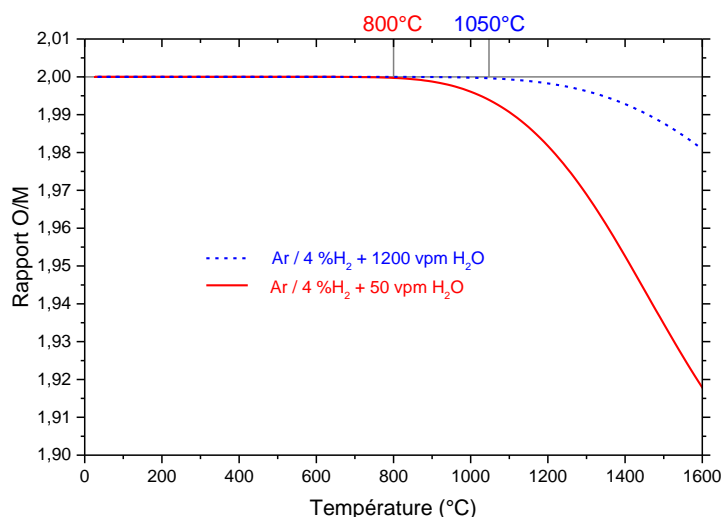


Figure 106. Variation du rapport O/M en fonction de la température pour un mélange constitué de 70 %<sub>at</sub> de UO<sub>2</sub> et de 30 %<sub>at</sub> de PuO<sub>2</sub> sous Ar / 4 %H<sub>2</sub> + 50 vpm de H<sub>2</sub>O et sous Ar / 4 %H<sub>2</sub> + 1200 vpm de H<sub>2</sub>O ; calculs réalisés à l'aide du logiciel Thermo-Calc et de la base de données TAF-ID

La solution proposée consiste donc à diminuer la Po<sub>2</sub> pendant la montée en température afin de retarder la fermeture de la porosité et de favoriser l'oxydation du carbone par la réduction de l'oxyde de plutonium. Lors du palier, l'atmosphère d'Ar / 4 %H<sub>2</sub> est humidifiée à hauteur de 1200 vpm de H<sub>2</sub>O afin de favoriser l'interdiffusion U-Pu à température élevée [6]. L'atmosphère reste humidifiée lors de la descente en température pour obtenir un combustible stœchiométrique (rapport O/M égal à 2,00).

#### 4.1 Étude du dégagement des espèces carbonées

Le comportement d'une pastille de MOX issue d'un mélange mère contenant 35,5 %<sub>at</sub> de UO<sub>2</sub>, 35,5 %<sub>at</sub> de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ex-oxalique 2<sup>3</sup> et 29 %<sub>at</sub> de PuO<sub>2</sub> est étudié au cours d'un cycle de frittage avancé, proposé ci-dessus. Celui-ci est comparé au cycle de frittage standard (sous Ar / 4 %H<sub>2</sub> + 1200 vpm de H<sub>2</sub>O). Les expérimentations sont portées sur la quantification du dégagement des espèces carbonées ainsi que sur la caractérisation des phénomènes d'oxydo-réduction se produisant lors de cette étape. Les analyses thermogravimétriques réalisées lors de ces deux cycles de frittage sont présentées sur la Figure 107.

<sup>3</sup> Le lot U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ex-oxalique 2 utilisé ici correspond à une partie du lot U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ex-oxalique stocké hors boîte-à-gants dans un autre laboratoire et rapatriée en fin d'étude afin de réaliser les expérimentations manquantes sur cette matière. Or, il s'est avéré que lorsque ce second lot est mis en œuvre dans des conditions strictement identiques à celles du lot U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ex-oxalique, il présente, après frittage et après stabilité thermique, des densités significativement différentes. Les deux lots présentent un phénomène de dé-densification, bien que celui-ci soit plus marqué sur U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ex-oxalique 2. Il semblerait que cette différence soit révélatrice d'une inhomogénéité au sein du lot initial ou encore d'une pollution du second lot réceptionné. Celui-ci n'a cependant pas pu être caractérisé car étant uniquement disponible à la fin de ces travaux de thèse.



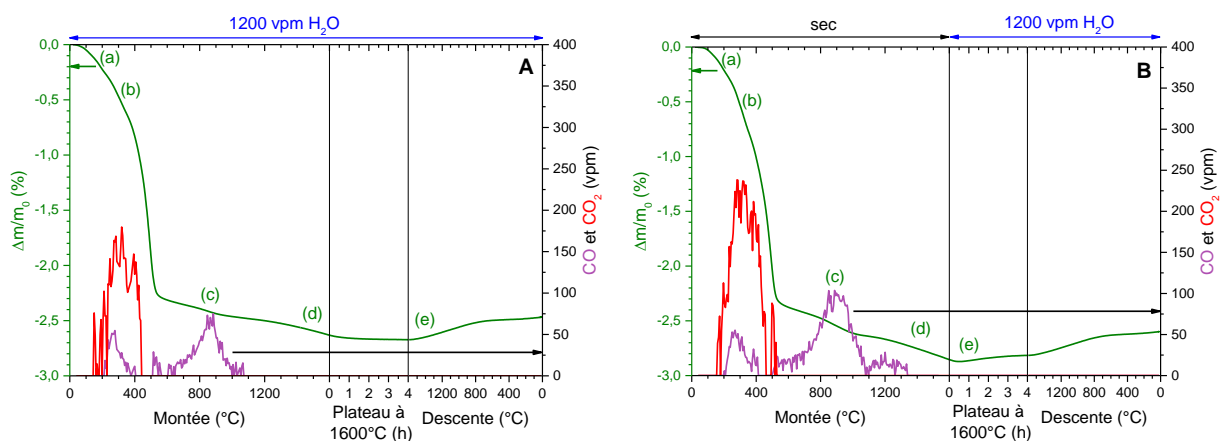


Figure 107. Variations de masse et des taux de CO et de CO<sub>2</sub> dégagés au cours du frittage A) standard sous Ar / 4 %H<sub>2</sub> + 1200 vpm de H<sub>2</sub>O et B) avancé sous Ar / 4 %H<sub>2</sub> + 50 vpm de H<sub>2</sub>O lors de la montée en température, puis sous Ar / 4 %H<sub>2</sub> + 1200 vpm de H<sub>2</sub>O à partir du palier à 1600°C pour un mélange mère avec U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ex-oxalique 2

Les phénomènes se produisant pour une température inférieure à 500°C (Figure 107, (a) et (b)), correspondent principalement à l'évacuation des impuretés adsorbées et à la réduction de UO<sub>2+x</sub>, respectivement. Ceux-ci se produisent simultanément à la décomposition du stéarate de zinc, résiduel de l'étape de pressage et dont la quantité n'est pas maîtrisée, et sont donc difficilement comparables. La perte de masse au-delà de 500°C (Figure 107, (c)), est plus importante pour l'échantillon fritté lors d'un cycle de frittage avancé que lors d'un cycle de frittage standard. Cette différence semble liée à une quantité plus importante de monoxyde de carbone relâché et à un nouveau dégagement de CO, se produisant entre 1100 et 1350°C (Figure 107 B).

Tableau 44. Quantité de carbone relâché au-delà de 500°C lors du frittage standard et avancé à 1600°C pour un mélange mère avec U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ex-oxalique 2

Cycle de frittage réalisé	Quantité de carbone relâché pour T > 500°C (ppm)
Standard : Ar / 4 %H <sub>2</sub> + 1200 vpm de H <sub>2</sub> O	300 ± 100
Avancé : Ar / 4 %H <sub>2</sub> sec puis humidifié à 1200 vpm de H <sub>2</sub> O	800 ± 100

En effet, pour un comprimé de mélange mère incorporant U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ex-oxalique 2, la quantité de carbone relâché au-delà de 500°C est supérieure de 500 ± 200 ppm au cours d'un cycle de frittage avancé en comparaison au cycle de frittage standard (Tableau 44). Cela confirme la pertinence du choix de ce cycle de frittage.

Il n'a malheureusement pas été possible de réaliser l'intégration de la pression partielle d'oxygène afin d'estimer la variation du rapport O/M pendant le cycle de frittage comme cela a pu être réalisé sur simulant. En revanche, cette estimation a pu être effectuée à partir de l'analyse thermogravimétrique. Pour ce faire, deux hypothèses sont émises. La première considère le combustible comme étant stœchiométrique en fin du cycle de frittage. Cela a pu être vérifié sur des échantillons similaires, frittés dans les mêmes conditions ainsi que sur ces échantillons frittés au four à 1700°C ; résultat présenté et discuté ci-après (Tableau 45, p. 176). La seconde hypothèse suppose que les variations de masse de l'échantillon correspondent uniquement à des phénomènes d'oxydo-réduction de l'oxyde mixte. Cette hypothèse est biaisée du fait de l'oxydation d'impuretés et notamment du carbone, identifié

ci-dessus. Cependant, la quantité de carbone dégagée dans cette gamme de température pourrait induire, au maximum, une variation du rapport O/M de  $\pm 0,005$ . Les variations de rapport O/M tout au long du cycle de frittage sont présentées en Figure 108.

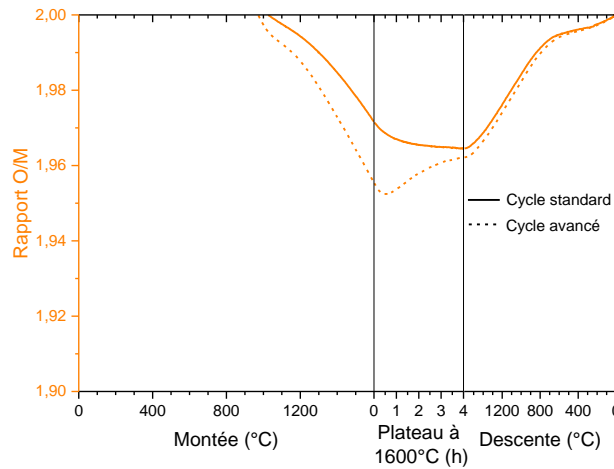


Figure 108. Variation du rapport O/M au cours d'un cycle de frittage standard et avancé pour un mélange mère avec  $U_3O_8$  ex-oxalique 2

La perte de masse (Figure 107, (d)), ici associée à une diminution du rapport O/M (Figure 108) débute à plus basse température et est plus importante lors d'un cycle de frittage avancé en comparaison à un cycle de frittage standard ; la valeur du rapport O/M à  $1600^\circ\text{C}$  est estimée, respectivement à 1,955 et 1,972. Ceci est très certainement lié à l'utilisation d'une atmosphère plus réductrice, contenant  $\approx 50$  vpm de  $H_2O$  contre 1200 vpm pour un cycle standard. De plus, l'augmentation de la variation de masse observée lors du palier pour un cycle de frittage avancé (Figure 107 B, (e)) se produit après l'humidification de l'atmosphère de frittage à 1200 vpm de  $H_2O$ . Cette variation massique pourrait correspondre à la ré-oxydation de  $PuO_{2-x}$  (Figure 108). La variation du rapport O/M estimée pendant la descente en température est semblable pour ces deux cycles de frittage. Ces différences de variations massiques, associées aux phénomènes d'oxydo-réduction pour un même échantillon en fonction de l'atmosphère de frittage sont en accord avec les tendances données par les équilibres thermodynamiques présentés en Figure 106, p. 173.

**Pour du MOX, le cycle de frittage avancé permet donc d'augmenter considérablement la quantité de carbone relâché à basse température, avant la fermeture de la porosité. Cet accroissement de la quantité de carbone rejeté semble être induit par la réduction, probablement plus importante de l'oxyde de plutonium fritté sous 50 vpm de  $H_2O$  en comparaison à 1200 vpm de  $H_2O$ . Cela pourrait être dû à une pression partielle d'oxygène locale supérieure dans le cas du frittage sous 50 vpm de  $H_2O$ . La partie suivante a pour but d'étudier l'impact de cette différence de teneur en carbone résiduel sur le phénomène de dé-densification lors du frittage à  $1700^\circ\text{C}$  et lors de la stabilité thermique.**

## 4.2 Étude de la densité frittée et de la stabilité thermique

Les cycles de frittage, standard et avancé, ont été réalisés sur le même lot dans le four batch "Prométée" à  $1700^\circ\text{C}$ . Les pastilles frittées ont ensuite subi un test de stabilité

thermique afin de comparer leur comportement à la dé-densification. Les densités résultantes de ces essais sont présentées dans le Tableau 45.

Tableau 45. Caractéristiques des pastilles issues du mélange mère avec  $U_3O_8$  ex-oxalique 2 après frittage standard et avancé et après stabilité thermique (ST)

Échantillon	Densité frittée hydrostatique (% $d_{th}$ )	Porosité ouverte (%)	Porosité fermée (%)	Rapport O/M	Variation de densité (% $d_{th}$ )
Après frittage standard	88,8 ± 0,4	2,3 ± 0,2	8,9 ± 0,2	2,00	- 2,8 ± 0,8
Standard après ST	86,0 ± 0,4	1,2 ± 0,2	12,8 ± 0,2	2,00	
Après frittage avancé	95,1 ± 0,4	0,7 ± 0,2	4,2 ± 0,2	2,00	- 0,1 ± 0,8
Avancé après ST	95,0 ± 0,4	0,7 ± 0,2	4,3 ± 0,2	2,00	

Quel que soit le cycle de frittage utilisé, les échantillons présentent tous un rapport O/M égal à 2,00 après frittage et après stabilité thermique. Le cycle de frittage avancé permet d'obtenir une densité frittée nettement supérieure à celle obtenue après un cycle de frittage standard : 95,1 % $d_{th}$  et 88,8 % $d_{th}$ , respectivement. De plus, la pastille issue d'un cycle de frittage avancé est quasiment stable lors du test de stabilité thermique : - 0,1 ± 0,8 % $d_{th}$  contrairement à celle provenant d'un cycle de frittage standard dont la densité frittée diminue de - 2,8 ± 0,8 % $d_{th}$ . Ainsi, l'augmentation de la quantité d'espèces carbonées rejetées à basse température semble être à l'origine de l'inhibition du phénomène de dé-densification.

**Le cycle de frittage avancé proposé lors de cette étude permet de limiter le phénomène de dé-densification et ainsi d'obtenir des pastilles conformes en termes de densité frittée (de l'ordre de 95 % $d_{th}$ ), de stœchiométrie et de stabilité thermique. Comme cela a été suggéré, l'augmentation de la quantité d'espèces carbonées éliminées avant la fermeture de la porosité permet effectivement d'inhiber la dé-densification. De plus, l'augmentation de la quantité de carbone relâché lors de ce cycle est de 500 ± 200 ppm, ce qui est en accord avec le résultat obtenu par la modélisation mécanique. Par ailleurs, un tel cycle de frittage a déjà fait l'objet d'un dépôt de brevet [186] et la présente étude a permis de l'expliquer.**

## 5 Bilan

Ce dernier chapitre a permis d'étudier la validité du mécanisme de dé-densification proposé à l'issue du chapitre III pour le combustible MOX. Ce mécanisme suppose que le phénomène de dé-densification est provoqué par l'oxydation et le piégeage d'espèces gazeuses insolubles dans le matériau et dans ce cas des espèces carbonées. L'augmentation du nombre de moles de gaz à l'intérieur de la porosité induit un accroissement de la pression générant une contrainte. Sous cette contrainte, le volume des pores augmente par déformation du matériau.

La validité de ce mécanisme repose en partie sur la présence de gaz carbonés à l'intérieur de la porosité fermée. Un dispositif dédié à l'analyse des gaz occlus a été mis au point, optimisé et nucléarisé (implémenté en boîte-à-gants) dans ce travail. Celui-ci a permis de confirmer expérimentalement la présence de ces gaz à l'intérieur d'échantillons présentant un

phénomène de dé-densification. Cela a été mis en évidence à la fois sur un matériau simulant :  $CeYO_{2-x}$  avec ajout de carbone graphite et sur un matériau "actif" :  $U_3O_8$  ex-oxalique carbone.

La seconde étape a consisté à vérifier, à l'aide d'un modèle mécanique, que la valeur de la pression nécessaire pour provoquer le phénomène de dé-densification est cohérente avec le niveau de pression qui pourrait être induit par la présence du monoxyde de carbone, gaz identifié au sein de la porosité fermée. Ce calcul a démontré qu'une quantité résiduelle de carbone au sein de la porosité à 1700°C de l'ordre de quelques centaines de ppm (340 ppm) pouvait provoquer un tel phénomène. Ceci est compatible avec la quantité de carbone présente initialement dans le lot étudié : 610 ppm (quantité obtenue par analyse carbone sur les différentes poudres et calculée par pondération de leur pourcentage massique). De plus, l'application de ce calcul au test de stabilité thermique a permis de suggérer que le phénomène de dé-densification constaté lors de cette étape peut correspondre à la continuité du même phénomène se produisant lors du frittage. En effet, la quantité de carbone nécessaire pour provoquer un tel phénomène, de l'ordre de 300 ppm, est en accord avec celle présente à l'issue du frittage, de la même manière que la pression résiduelle au sein de la porosité fermée.

En plus de cela, le phénomène de dé-densification a été observé *in situ* par analyse microtomographique X, lors du frittage de  $CeYO_{2-x}$  avec ajout de carbone graphite. La réalisation d'une telle expérience a permis de s'affranchir de nombreuses contraintes et doutes pouvant être associés à la réalisation d'analyses *ex situ* sur les échantillons. Cette analyse a permis de montrer l'accroissement du volume de la porosité en présence de carbone graphite. Cette augmentation du volume de la porosité a engendré l'augmentation du volume de la pastille. Celle-ci apparaît liée à la production de gaz carbonés, mise en évidence lors de l'étude menée sur ce type d'échantillons au Chapitre II. Par ailleurs, l'importance de cette augmentation du volume poreux a déformé la pastille, celle-ci présentant alors un aspect bombé sur une de ses faces.

Enfin, dans le but de proposer des procédés nucléaires de plus en plus robustes, pouvant dans ce cas encaisser une variation de la teneur en carbone au sein des matières premières utilisées et limiter ainsi les effets de la dé-densification, un cycle de frittage avancé a été proposé et mis en application avec succès. Celui-ci consiste à effectuer la rampe de montée en température sous une atmosphère hydrogénée sèche ( $\approx 50$  vpm de  $H_2O$ ) afin de favoriser l'oxydation des espèces carbonées par une réduction plus importante de l'oxyde de plutonium et aussi de retarder la fermeture de la porosité afin d'éviter le piégeage de ces espèces pouvant induire la dé-densification. Dès le début du palier, et ce jusqu'à la fin du cycle de frittage, l'atmosphère est ensuite humidifiée à 1200 vpm de  $H_2O$  afin de favoriser l'interdiffusion U-Pu et d'obtenir un combustible stœchiométrique (rapport O/M égal à 2,00). Ce cycle avancé a rempli ses objectifs : les pastilles qui en sont issues sont suffisamment denses ( $\approx 95 \% d_{th}$ ), stœchiométriques et stables thermiquement, alors qu'elles présentaient un phénomène de dé-densification lors d'un cycle de frittage standard.



**CONCLUSION -  
PERSPECTIVES**

**DIFFUSION RESTREINTE**

## 1 Conclusion générale

Dans le cadre de l'élaboration du combustible nucléaire pour les réacteurs du futur, l'emploi d'un nouvel intrant, l'octaoxyde de triuranium,  $U_3O_8$  a été étudié sur le comportement au frittage et la stabilité thermique du combustible. Cette étude porte sur le phénomène de dé-densification observé avec ajout de  $U_3O_8$ , lorsque le taux en impureté carbone de celui-ci, résiduel de la synthèse, est relativement élevé.

L'étude bibliographique menée dans le cadre de cette étude a notamment permis de caractériser les différentes variétés allotropiques de la phase  $U_3O_8$ . La plus commune, correspondant à celle mise en œuvre dans le cadre de ces travaux de thèse, est  $\alpha-U_3O_8$ , de structure orthorhombique et de groupe d'espace  $C2mm$ . Lors du frittage du MOX, habituellement réalisé sous atmosphère réductrice, cet oxyde est réduit en  $UO_2$ , de structure cubique à faces centrées et de groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ . En présence de dihydrogène, cette réduction se produit entre 400 et 600°C et s'accompagne d'une réduction du volume cristallographique de l'ordre de 23,6 %, induite par ce changement de phase. Cette variation de volume entraîne l'apparition d'une quantité importante de porosités, pouvant affecter la densité frittée du matériau si celle-ci n'est pas complètement résorbée par le traitement thermique de frittage.

Par ailleurs, l'analyse de la littérature a mis en évidence la complexité du phénomène de dé-densification pouvant résulter de la corrélation de différents facteurs. Ce phénomène indésirable correspond à l'augmentation des dimensions géométriques du matériau et provoque une diminution de la densité frittée. Il peut survenir lors du troisième stade de frittage, alors que la porosité est fermée et/ou se développer lors d'un test de stabilité thermique caractérisé par une chauffe de longue durée à haute température. Selon la théorie du frittage, la porosité de la céramique se ferme lorsque la densité du matériau est proche de 92 % $d_{th}$ . Parmi les différentes origines identifiées dans la littérature pour expliquer l'apparition d'une dé-densification, celle reposant sur l'augmentation de la pression au sein de la porosité par dégagements d'espèces gazeuses semble la plus pertinente pour le cas du MOX. En outre, deux autres pistes envisagées ont également été considérées. Il s'agit de la croissance granulaire exagérée et de la création d'une phase de plus grand volume spécifique.

Afin d'orienter les études à réaliser sur le combustible MOX et préparer les protocoles expérimentaux à réaliser en boîtes-à-gants, des essais préliminaires ont d'abord été effectués sur un simulant présentant des similitudes au frittage avec le MOX : l'oxyde de cérium yttré. Ceux-ci ont révélé le lien existant entre la présence d'impuretés carbonées et le phénomène de dé-densification. L'ajout de carbone graphite à la poudre de référence provoque un important phénomène de dé-densification. Cette étude souligne l'importance de la présence d'oxygène disponible, pouvant réagir avec le carbone pour former des espèces gazeuses afin d'observer le phénomène de gonflement.

Le mécanisme proposé pour l'interprétation de ce phénomène consiste en l'oxydation du carbone, par l'oxygène présent dans l'atmosphère de frittage et par celui libéré lors de la réduction de l'oxyde. Une partie des gaz carbonés ainsi formés est piégée lors de la fermeture de la porosité et la poursuite des réactions d'oxydo-réduction contribue à augmenter la



pression dans les pores. Cela conduit alors à l'augmentation du volume des pores par fluage du matériau.

Des mesures par spectroscopies Auger et XPS ont démontré la présence de carbone résiduel à l'intérieur de la céramique. De nouvelles espèces telles que des oxycarbures peuvent être formées et leur décomposition à plus haute température peut contribuer au mécanisme de dé-densification explicité ci-dessus. Par ailleurs, l'augmentation de la densité crue du compact de poudres exacerbe le phénomène de dé-densification. Cela peut être induit par une fermeture précoce de la porosité et donc par le piégeage à plus basse température des espèces carbonées.

L'étude a ensuite été transposée sur le combustible MOX en portant une attention particulière aux impuretés carbonées, aux phénomènes d'oxydo-réduction ainsi qu'aux phénomènes pouvant favoriser la fermeture précoce de la porosité.

Les expérimentations réalisées sur les pôles purs et sur les mélanges incorporant (ou non)  $U_3O_8$  de différentes natures ont permis d'étudier l'impact de ce nouvel intrant et les causes de la dé-densification. Par ailleurs, il s'est avéré que l'ajout de  $U_3O_8$  ne semble pas affecter l'homogénéité de la répartition uranium-plutonium pour un mélange dilué dont les teneurs en  $UO_2$ ,  $U_3O_8$  et en  $PuO_2$  sont respectivement de 77,8 ; 12,2 et 10,0 %<sub>at</sub>.

Le phénomène de dé-densification est identifié sur tous les mélanges contenant  $U_3O_8$  ex-oxalique lors du test de stabilité thermique et a également été observé au cours du frittage. Ce comportement apparaît inhérent à l' $U_3O_8$  issu d'une synthèse oxalique, dont la teneur en impureté carbone est relativement élevée (ici supérieure à 700 ppm) par comparaison avec un autre sesquioxyde synthétisé par voie ADU humide pour lequel ce phénomène n'est pas rencontré (teneur en carbone inférieure à 140 ppm). Il semblerait que le carbone soit bien responsable du phénomène de dé-densification de la même manière que cela a été suggéré lors de l'étude sur simulant.

Les deux autres pistes identifiées lors de l'étude bibliographique comme pouvant contribuer à ce phénomène ont été écartées. En effet, les échantillons ayant dé-densifié ne présentent pas de croissance exagérée des grains et la création d'une nouvelle phase de plus grand volume spécifique n'a pas été identifiée par DRX-HT. Cela confirme la présence d'un autre phénomène provoquant la dé-densification, qui peut être identique à celui suggéré sur l'oxyde de cérium.

La démonstration de la pertinence de ce mécanisme repose sur la vérification de la présence de gaz carbonés piégés à l'intérieur de la porosité fermée. A cet effet, un dispositif d'analyse des gaz occlus a été mis au point et optimisé sur simulant avant d'être nucléarisé. Ce dispositif a permis de démontrer expérimentalement la présence de gaz carbonés (majoritairement CO) à l'intérieur d'échantillons sensibles à la dé-densification. Cela a été démontré sur un matériau simulant avec ajout de carbone graphite et sur une céramique uniquement constituée de  $U_3O_8$  ex-oxalique carbone.

Ensuite, la pression nécessaire au développement de la dé-densification a été estimée à partir d'une modélisation du comportement mécanique de la céramique. Celle-ci révèle qu'une pression de l'ordre de 63 MPa de monoxyde de carbone (gaz identifié à l'intérieur de la céramique  $U_3O_8$  ex-oxalique carbone) serait suffisante pour provoquer ce phénomène lors du

frittage. Cela correspondrait alors à une quantité de carbone de quelques centaines de ppm (340 ppm calculé) présente dans la porosité fermée à 1700°C. Ce résultat est cohérent avec la teneur en carbone initiale présente dans la poudre, estimée à 610 ppm, et confirme la pertinence du mécanisme suggéré.

Appliqué au test de stabilité thermique, ce modèle permet d'estimer que la quantité de carbone nécessaire à la dé-densification est de l'ordre de 300 ppm, ce qui est en accord avec la quantité de carbone identifiée lors de l'étape de frittage. Ainsi le phénomène de dé-densification observé lors du test de stabilité thermique pourrait correspondre à la poursuite du phénomène se produisant lors de l'étape de frittage.

Enfin, la dé-densification a été observée *in situ* lors du frittage du simulant avec ajout de carbone graphite par analyse microtomographique. Celle-ci a permis de mettre en évidence l'accroissement du volume de la porosité en présence de carbone graphite. Le gonflement du volume de la porosité a engendré l'augmentation du volume de la pastille allant jusqu'à déformer celle-ci ; elle présente alors un aspect bombé sur une de ses faces. Cette expérimentation prouve que le gonflement du volume poreux est susceptible d'induire une déformation de la céramique.

Le mécanisme de production des gaz conduisant au gonflement du combustible a été étudié un matériau simulant le MOX ainsi que sur ce dernier. L'oxydation du carbone conduisant majoritairement à la formation de CO semble montrer la contribution importante de la réduction du cérium et du plutonium au cours du frittage. Cette réaction libère au sein du matériau l'oxygène nécessaire à l'oxydation de l'impureté carbone. Dans la plage de  $P_{O_2}$  testée sur du MOX, cette contribution pourrait être prépondérante par rapport à celle de l'oxygène apporté par le gaz de frittage lors des échanges solide/gaz.

Afin de proposer des procédés nucléaires de plus en plus robustes, un cycle de frittage avancé a été proposé et mis en application avec succès. Celui-ci permet de limiter les effets de la dé-densification et ainsi d'absorber une éventuelle variation de la teneur en carbone au sein des matières premières. Le cycle de frittage proposé consiste à effectuer la rampe de montée en température sous une atmosphère hydrogénée sèche ( $\approx 50$  vpm de  $H_2O$ ). Ceci dans le but de favoriser l'oxydation des espèces carbonées par la réduction de l'oxyde de plutonium et de retarder la fermeture de la porosité. Dès le début du palier, et ce jusqu'à la fin du cycle de frittage, l'atmosphère est ensuite humidifiée à 1200 vpm de  $H_2O$  afin de favoriser l'interdiffusion et l'homogénéisation U-Pu et d'obtenir un combustible stœchiométrique (rapport O/M égal à 2,00). L'utilisation de ce cycle avancé a permis d'obtenir des pastilles conformes en terme de densité ( $\approx 95\% d_{th}$ ), de stœchiométrie (rapport O/M = 2,00) et de stabilité thermique, alors qu'elles présentaient un phénomène de dé-densification lors d'un cycle de frittage standard (atmosphère hydrogénée humidifiée à 1200 vpm de  $H_2O$  tout au long du traitement thermique).

Ces travaux ont prouvé la faisabilité d'obtenir un combustible MOX de densité proche de  $95\% d_{th}$  en incorporant  $35,5\%_{at}$  de  $U_3O_8$  (avec  $35,5\%_{at}$  de  $UO_2$  et  $29,0\%_{at}$  de  $PuO_2$ ). Un brevet a été déposé en ce sens.

Ils ouvrent également la perspective de la mise en œuvre des stocks d' $U_3O_8$  appauvri afin d'élaborer du combustible nucléaire pour les réacteurs du futur. Elle pourrait être envisagée soit en maîtrisant les espèces carbonées présentes dans la poudre (au travers des modes de synthèse ou de traitement des poudres avant mise en fabrication), soit en adaptant le procédé de fabrication et en particulier les conditions de frittage, comme le démontre l'efficacité d'un cycle optimisé.

## 2 Perspectives

Ces travaux ont clairement mis en évidence le rôle néfaste que peuvent jouer les impuretés lors du frittage et en particulier le carbone dans la présente étude. Il apparaît nécessaire d'orienter les analyses vers la spéciation de cette impureté pour mieux appréhender les mécanismes mis en jeu. En effet, le nombre et la nature des liaisons formées avec le carbone déterminent la température à laquelle celui-ci est susceptible d'être oxydé lors du frittage. Cette température permettra d'estimer la probabilité que le gaz carboné ainsi formé soit piégé au sein de la porosité fermée.

Pour compléter l'étude de l'oxydation du carbone en lien avec la réduction de l'oxyde et de l'atmosphère, il serait intéressant d'étudier l'effet de la pression partielle d'oxygène du gaz de frittage et de l'atmosphère du test de stabilité thermique sur la réponse du matériau en terme de relâchement d'espèces carbonées et d'amplitude du gonflement.

La détermination de la cinétique de fermeture de la porosité au cours du frittage serait un atout supplémentaire. L'influence de la vitesse de montée en température et celle de la pression partielle d'oxygène sur cette cinétique sont à étudier. Cela permettrait d'assoir le mécanisme de dé-densification et d'évaluer d'autres paramètres afin d'inhiber ce phénomène.

Il serait instructif de réaliser des bilans en espèces carbonées tout au long du procédé de fabrication sur la base d'analyses de carbone avant frittage, du suivi des pertes de carbone au cours du frittage et enfin de l'analyse du carbone après frittage et test de stabilité thermique. Cela nécessite d'abord de réaliser les mesures de carbone des combustibles avant traitement thermique en s'affranchissant du carbone adsorbé en surface des poudres, dont la quantité n'est pas maîtrisée et dépend de l'état de surface du matériau analysé ainsi que des conditions de stockage avant sa mise en œuvre. Ensuite, les différents résultats d'analyses devraient être harmonisés entre-eux, notamment la mesure du carbone résiduel par infra-rouge et du carbone relâché par micro-chromatographe en phase gazeuse obtenue *in operando* au cours du frittage. Pour boucler le bilan carbone, le dispositif d'analyse des gaz occlus mis en œuvre dans la présente étude peut également être optimisé de manière à estimer la quantité de gaz présente dans les échantillons. Pour cela, il faudrait pouvoir réaliser les analyses sous vide à l'aide d'un spectromètre de masse. Le bilan carbone ainsi obtenu permettrait d'estimer la part du carbone présent en phase gazeuse de celle sous forme solide suite à un cycle de frittage ou de stabilité thermique.

La réalisation de mesures de la pression partielle d'oxygène locale *in situ* entre 600 et 1200°C sous Ar / 4 %H<sub>2</sub> + 50 vpm de H<sub>2</sub>O et sous Ar / 4 %H<sub>2</sub> + 1200 vpm de H<sub>2</sub>O permettraient d'identifier laquelle est la plus importante. Cela conduirait alors à conclure sur l'hypothèse que la consommation du carbone sous atmosphère sèche est régie par une pression partielle d'oxygène locale bien plus importante que celle issue localement d'une atmosphère humidifiée à 1200 vpm.



**TABLE DES  
ILLUSTRATIONS**

**DIFFUSION RESTREINTE**

## 1 Index des figures

Figure 1. Procédé de fabrication du combustible MOX pour REL.....	15
Figure 2. Procédé de fabrication du combustible MOX pour RNR-Na.....	16
Figure 3. Mise en évidence des différentes étapes du frittage sur un empilement de billes de verre par tomographie X [3].....	17
Figure 4. Schéma des différents mécanismes de frittage [5].....	18
Figure 5. Variation du retrait au cours du frittage sous Ar / 5 %H <sub>2</sub> de UO <sub>2</sub> + 10 et 25 % <sub>mas</sub> de PuO <sub>2</sub> [7].....	19
Figure 6. Variation de la densité frittée en fonction de la teneur en Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> et de la teneur en U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> [14].....	20
Figure 7. Dépendance du coefficient de diffusion du plutonium dans (U <sub>0,8</sub> Pu <sub>0,2</sub> )O <sub>2+x</sub> en fonction de la pression partielle d'oxygène à 1500 et 1600°C [16].....	21
Figure 8. Variation de la pression partielle d'oxygène à 650°C en fonction de la teneur en eau pour un mélange gazeux de dihydrogène dilué à 5% <sub>vol</sub> et à 4% <sub>vol</sub> .....	23
Figure 9. Diagrammes de phases du binaire U-O pour des compositions en oxygène comprises entre A) 0 et 100 % <sub>at</sub> et B) 60 et 70 % <sub>at</sub> , calculés à partir du logiciel Thermo-Calc [23] ; les lignes en pointillés correspondent à l'ancienne représentation du diagramme de phases de [22], les points expérimentaux de couleur noire sont issus de [25], ceux de couleur rouge de [21] et ceux de couleur bleue de [26].....	25
Figure 10. Diagrammes de phases du binaire Pu-O pour des compositions en oxygène comprises entre A) 0 et 100 % <sub>at</sub> et B) 58 et 68 % <sub>at</sub> , calculés à partir du logiciel Thermo-Calc [23] ; les lignes en pointillés correspondent à l'ancienne représentation du diagramme de phases de [27] ; les points expérimentaux présentés dans la légende correspondent, de haut en bas, à [28], [29] [30] [31] [32] [33] [34] [35] [36] [37] [38] [39,40].....	26
Figure 11. Diagramme ternaire U-Pu-O à 25°C et pression atmosphérique pour un rapport O/M compris entre 1,5 et 2,7 proposé par Sari et al. [44] et retracé par Guéneau et al. [45] ..	27
Figure 12. Diagramme ternaire U-Pu-O calculé à 200°C et zoom sur la composition en oxygène comprise entre 60 et 70 % <sub>at</sub> [23] ; les données expérimentales de Sari et al. [44] sont représentées en bleu .....	29
Figure 13. Sections isothermes à 200, 400 et 600°C du diagramme de phases ternaire U-Pu-O pour un rapport O/M compris entre 1,5 et 2,0 [47] .....	29
Figure 14. Structure cristallographique des oxydes stœchiométriques MO <sub>2,00</sub> (avec M = U ou Pu) [6].....	30
Figure 15. Structure cristallographique d'une maille de la phase α-U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ; les anions d'oxygène sont représentés en rouge et les cations d'uranium en gris [73].....	33
Figure 16. Cycles de frittage en une, deux ou trois étapes sous différentes atmosphères [80]	37
Figure 17. Variation de la densité des pastilles de UO <sub>2+x</sub> en fonction du cycle de frittage et du temps de recuit à 1700°C sous H <sub>2</sub> humide [80] .....	37
Figure 18. Représentation schématique de l'effet Kirkendall lors du frittage du couple Ni-Cu [113] .....	41
Figure 19. Variation de la densité frittée en fonction de la température de frittage pour Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -NiCr [104] .....	42



Figure 20. Céramographies d'échantillons de $UO_2 + 5\%_{\text{mas}} CeO_2$ , contenant différents additifs à base de zinc et frittés sous $CO_2$ [88].....	44
Figure 21. Courbes de vaporisation du stéarate de zinc (StZn) et de l'oxyde de zinc (ZnO) [125] .....	45
Figure 22. Variation du retrait de pastilles de $(U,Pu)O_2$ (référence) et de $(U,Pu)O_2 + 6000$ ppm de carbone graphite (référence + C) lors du frittage sous Ar / $4\%H_2 + 1200$ vpm de $H_2O$ [86] .....	46
Figure 23. Diagramme d'Ellingham pour les oxydes de cérium et de carbone ainsi que les atmosphères de frittage utilisées .....	52
Figure 24. Cliché MEB de $CeYO_{2-x}$ lot 1.....	53
Figure 25. Cliché MET de $CeYO_{2-x}$ lot 1 .....	53
Figure 26. Diffractogramme de $CeYO_{2-x}$ lot 1 entre $20$ et $80^\circ$ avec un zoom sur la zone comprise entre $25$ et $35^\circ$ ; les astérisques (*) représentent les réflexions du ruban en Mo.....	54
Figure 27. Cliché MEB de $CeYO_{2-x}$ lot 2.....	54
Figure 28. Clichés MEB A) de l'alumine et B) du carbone graphite.....	55
Figure 29. Schéma de la matrice tri-coquilles.....	56
Figure 30. Variation de la densité frittée en fonction de la pression de compaction à froid pour $UO_2$ , $U_{0,92}Ce_{0,08}O_2$ et $U_{0,92}Pu_{0,08}O_2$ [128].....	56
Figure 31. Schéma du dispositif expérimental de frittage.....	57
Figure 32. Variations de la pression partielle d'oxygène pendant le cycle de frittage de $CeYO_{2-x}$ lot 1 sous Ar / $5\%H_2 + 50$ vpm de $H_2O$ .....	58
Figure 33. Variations du débit de gaz et du taux de CO dégagé au cours du cycle de frittage pour du carbone graphite sous Ar / $5\%H_2 + 50$ vpm de $H_2O$ et sous Ar / $5\%H_2 + 5800$ vpm de $H_2O$ .....	60
Figure 34. Schéma du bilan massique A) en four vide et B) au cours du frittage d'un échantillon .....	62
Figure 35. Variations du rapport O/M et de la $Po_2$ en fonction de la température et du temps de palier au cours d'un cycle de frittage sous Ar / $5\%H_2 + 50$ vpm de $H_2O$ de $CeYO_{2-x}$ lot 1 .....	64
Figure 36. Variations A) du retrait et de la $Po_2$ et B) du taux de CO et de $H_2$ dégagés au cours du frittage sous Ar / $5\%H_2 + 50$ vpm de $H_2O$ de $CeYO_{2-x}$ lot 1 et de $CeYO_{2-x}$ lot 1 + C.....	65
Figure 37. Variations du retrait et du taux de CO dégagé au cours du frittage sous Ar / $5\%H_2 + 50$ vpm de $H_2O$ de $CeYO_{2-x}$ lot 1 + C $\emptyset$ et de $CeYO_{2-x}$ lot 1 + C L.....	67
Figure 38. Clichés MEB de pastilles frittées sous Ar / $5\%H_2 + 50$ vpm de $H_2O$ de A) $CeYO_{2-x}$ lot 1 et B) $CeYO_{2-x}$ lot 1 + C.....	68
Figure 39. Variations du retrait et du taux de CO dégagé au cours du frittage sous Ar / $5\%H_2 + 50$ vpm de $H_2O$ de A) $Al_2O_3$ et $Al_2O_3 + C$ et B) $CeYO_{2-x}$ lot 1 + C et $Al_2O_3 + C$ .....	69
Figure 40. Clichés MEB de pastilles frittées sous Ar / $5\%H_2 + 50$ vpm de $H_2O$ de A) $Al_2O_3 + C$ et B) $CeYO_{2-x}$ lot 1 + C .....	70
Figure 41. Schéma de l'anisotropie du gonflement d'une pastille issue d'un pressage uniaxial .....	71
Figure 42. Variations A) du retrait et du taux de CO dégagé et B) du rapport O/M et de la $Po_2$ au cours du frittage de $CeYO_{2-x}$ lot 1 + C sous Ar / $5\%H_2$ sec ( $\approx 50$ vpm de $H_2O$ ) et humide ( $\approx 5800$ vpm de $H_2O$ ).....	72

Figure 43. Photos de pastilles de CeYO <sub>2-x</sub> lot 1 + C frittées A) sous atmosphère sèche (≈ 50 vpm de H <sub>2</sub> O) et B) sous atmosphère humide (≈ 5800 vpm de H <sub>2</sub> O) .....	74
Figure 44. A) Profil en ligne à partir d'une particule de carbone par spectroscopie Auger sur CeYO <sub>2-x</sub> lot 1 + C fritté sous Ar / 5 %H <sub>2</sub> sec et B) cliché MEB de cet échantillon ; le trait jaune illustre le profil en ligne.....	75
Figure 45. Spectres XPS des orbitales 3d de l'yttrium pour A) CeYO <sub>2-x</sub> lot 1 (ref) et B) CeYO <sub>2-x</sub> lot 1 + C en fonction du temps de décapage (l'épaisseur décapée est de l'ordre de 0,2 nm/s).....	76
Figure 46. Désommission des spectres XPS des orbitales 3d de l'yttrium pour A) CeYO <sub>2-x</sub> lot 1 (ref) et B) CeYO <sub>2-x</sub> lot 1 + C, après 720 s de décapage (une seule composante pour chaque pic).....	76
Figure 47. Désommission du spectre XPS des orbitales 3d de l'yttrium pour CeYO <sub>2-x</sub> lot 1 + C, avec ajout d'une composante de type carbonate, pour un temps de décapage égal à 720 s.....	77
Figure 48. Spectres XPS de l'orbitale 1s du carbone pour A) CeYO <sub>2-x</sub> lot 1 (ref) et B) CeYO <sub>2-x</sub> lot 1 + C en fonction du temps de décapage (l'épaisseur décapée est de l'ordre de 0,2 nm/s).	78
Figure 49. Désommission du spectre XPS de l'orbitale 1s du carbone pour A) CeYO <sub>2-x</sub> lot 1 (ref) et B) CeYO <sub>2-x</sub> lot 1 + C, pour un temps de décapage égal à 720s .....	78
Figure 50. Variations A) du retrait et du taux de CO dégagé et B) du rapport O/M et de la Po <sub>2</sub> au cours du frittage sous Ar / 5 %H <sub>2</sub> + 5800 vpm de H <sub>2</sub> O de CeYO <sub>2-x</sub> lot 1 + C pressé sous 350 et 700 MPa .....	80
Figure 51. Photos de pastilles de CeYO <sub>2-x</sub> lot 1 + C frittées sous Ar / 5 %H <sub>2</sub> + 5800 vpm de H <sub>2</sub> O et préalablement pressées sous A) 350 MPa et B) 700 MPa.....	81
Figure 52. Variations du retrait et du taux de CO dégagé au cours du frittage sous Ar / 5 %H <sub>2</sub> sec (50 vpm de H <sub>2</sub> O) de CeYO <sub>2-x</sub> lot 2 issu d'une poudre brute et broyée .....	82
Figure 53. Cliché MEB de la poudre UO <sub>2</sub> , lot TU2-48.....	90
Figure 54. Cliché MEB de la poudre PuO <sub>2</sub> , lot M401 .....	91
Figure 55. Diffractogrammes des différents U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> entre 20 et 80° ; les astérisques (*) représentent les réflexions du ruban en Pt.....	92
Figure 56. Cliché MEB de la poudre A) U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ex-oxalique et B) ex-oxalique carbone.....	93
Figure 57. Variation de masse de UO <sub>2</sub> au cours du cycle thermique d'oxydation sous N <sub>2</sub> / 20 %O <sub>2</sub> .....	94
Figure 58. Cliché MEB de la poudre U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ex-UO <sub>2</sub> .....	95
Figure 59. Photo du dispositif de broyage implémenté en boîte-à-gants .....	96
Figure 60. Clichés MEB des poudres broyées de A) UO <sub>2</sub> , B) PuO <sub>2</sub> , C) U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ex-oxalique, D) U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ex-oxalique carbone et E) U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ex-UO <sub>2</sub> ; les morceaux de plaquettes résiduels sont cerclés en jaune .....	97
Figure 61. Variation du rapport O/M en fonction de la température sous Ar / 4 %H <sub>2</sub> + 1200 vpm de H <sub>2</sub> O pour du combustible UO <sub>2,00</sub> ; PuO <sub>2,00</sub> et (U <sub>0,7</sub> Pu <sub>0,3</sub> )O <sub>2,00</sub> ; calculs réalisés à l'aide du logiciel Thermo-Calc et de la base de données TAF-ID.....	100
Figure 62. Schéma du dilatomètre / ATG instrumenté .....	100
Figure 63. Photo de l'intérieur du four batch "Prométée" .....	103
Figure 64. Profil en température et teneur en eau enregistrés lors d'un cycle de frittage dans le four batch "Prométée" .....	103

Figure 65. Variations A) du retrait et de la $Po_2$ et B) de la masse et du taux de CO et de $CO_2$ dégagés au cours du frittage sous Ar / 4 % $H_2$ + 1200 vpm de $H_2O$ de $UO_2$ .....	105
Figure 66. Clichés obtenus par céramographie au cœur d'une pastille de $UO_2$ frittée sous Ar / 4 % $H_2$ + 1200 vpm de $H_2O$ , A) avant attaque et C) après attaque $UO_2$ puis après le test de stabilité thermique, B) avant attaque et D) après attaque $UO_2$ .....	106
Figure 67. Variations A) du retrait et de la $Po_2$ et B) de la masse et du taux de CO et de $CO_2$ dégagés au cours du frittage sous Ar / 4 % $H_2$ + 1200 vpm de $H_2O$ de $PuO_2$ .....	107
Figure 68. Variation de masse du stéarate de zinc non irradié (NI), irradié à 1000 kGy et à 2000 kGy sous atmosphère inerte en fonction de la température [156].....	108
Figure 69. Variation du retrait au cours du frittage sous Ar / 4 % $H_2$ + 1200 vpm de $H_2O$ à 1700°C de $PuO_2$ .....	109
Figure 70. Clichés obtenus par céramographie au cœur d'une pastille de $PuO_2$ frittée sous Ar / 4 % $H_2$ + 1200 vpm de $H_2O$ , A) avant attaque et C) après attaque $PuO_2$ puis après le test de stabilité thermique, B) avant attaque et D) après attaque $PuO_2$ ; exemple de zone sombre encadrée en jaune .....	110
Figure 71. Variations A) du retrait et de la $Po_2$ et B) de la masse et du taux de CO et de $CO_2$ dégagés au cours du frittage sous Ar / 4 % $H_2$ + 1200 vpm de $H_2O$ de $U_3O_8$ ex-oxalique carbone .....	111
Figure 72. Variation du retrait au cours du frittage à 1700°C sous Ar / 4 % $H_2$ + 1200 vpm de $H_2O$ des différents échantillons de $U_3O_8$ .....	112
Figure 73. Variations A) du retrait et de la $Po_2$ et B) de la masse et du taux de CO et de $CO_2$ dégagés au cours du frittage sous Ar / 4 % $H_2$ + 1200 vpm de $H_2O$ de mélanges mères avec et sans $U_3O_8$ ex-oxalique carbone .....	113
Figure 74. Variation du retrait au cours du frittage à 1700°C sous Ar / 4 % $H_2$ + 1200 vpm de $H_2O$ de mélanges mères avec et sans $U_3O_8$ de différentes natures .....	114
Figure 75. Clichés obtenus par céramographie au cœur des pastilles issues de mélanges mères frittées sous Ar / 4 % $H_2$ + 1200 vpm de $H_2O$ A) sans $U_3O_8$ , C) avec $U_3O_8$ ex-oxalique, E) avec $U_3O_8$ ex-oxalique carbone, G) avec $U_3O_8$ ex- $UO_2$ et après le test de stabilité thermique B) sans $U_3O_8$ , D) avec $U_3O_8$ ex-oxalique, F) avec $U_3O_8$ ex-oxalique carbone.....	117
Figure 76. Clichés obtenus par céramographie après attaque (U,Pu) $O_2$ sur le bord et au cœur de pastilles frittées sous Ar / 4 % $H_2$ + 1200 vpm de $H_2O$ , issues de mélanges mères A) et C) sans $U_3O_8$ , E) et G) avec $U_3O_8$ ex-oxalique et après le test de stabilité thermique : B) et D) sans $U_3O_8$ , F) et H) avec $U_3O_8$ ex-oxalique .....	119
Figure 77. Diffractogrammes entre 45,1 et 48,5° ( $2\theta$ ) en fonction de la température de 25 à 1700°C lors du cycle thermique sous He / 5 % $H_2$ + 1200 vpm de $H_2O$ du mélange mère sans $U_3O_8$ .....	121
Figure 78. Variation des paramètres de maille des phases uranifère et plutonifère du mélange mère sans $U_3O_8$ au cours d'un cycle thermique sous He / 5 % $H_2$ + 1200 vpm de $H_2O$ ; la courbe bleue représente la variation du paramètre de maille de l'oxyde d'uranium stœchiométrique selon Martin et la rouge celle de l'oxyde de plutonium stœchiométrique selon Kato.....	122
Figure 79. Variation du volume cristallin du mélange mère sans $U_3O_8$ au cours d'un cycle thermique sous He / 5 % $H_2$ + 1200 vpm de $H_2O$ .....	123

Figure 80. Variations de masse et du taux de CO et de CO <sub>2</sub> dégagés au cours du frittage sous Ar / 4 %H <sub>2</sub> + 1200 vpm de H <sub>2</sub> O de mélanges incorporant U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ex-oxalique carbone A) avec 29 % <sub>at</sub> de PuO <sub>2</sub> et B) sans PuO <sub>2</sub> .....	125
Figure 81. Variations A) du retrait et de la Po <sub>2</sub> et B) de la masse et du taux de CO et de CO <sub>2</sub> dégagés au cours du frittage sous Ar / 4 %H <sub>2</sub> + 1200 vpm de H <sub>2</sub> O de mélanges dilués avec et sans U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ex-oxalique.....	126
Figure 82. Cartographies réalisées à 20 kV de l'uranium (raie U M $\alpha$ ) sur les échantillons A) sans U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> et B) avec U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ex-oxalique et du plutonium (raie Pu M $\beta$ ) sur les échantillons C) sans U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> et D) avec U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ex-oxalique, échelles en niveaux de gris arbitraires ; en jaune la position des profils quantitatifs .....	129
Figure 83. Fractions massiques en uranium, plutonium, oxygène et totales déterminées par mesures quantitatives le long d'un profil pour un échantillon A) sans U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> et B) avec U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ex-oxalique.....	130
Figure 84. Cartographies semi-quantifiées par la méthode LANTINUM pour les échantillons A) sans U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> et B) avec U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ex-oxalique ; C) représente l'échelle colorimétrique utilisée	131
Figure 85. Cartographies avec séparation de phases par la méthode ANACONDA pour les échantillons issus de mélanges dilués A) sans U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> et B) avec U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ex-oxalique ; en bleu la phase uranifère, en vert la phase d'enrobage et en rouge la phase plutonifère .....	132
Figure 86. Distribution en fractions surfaciques et fraction surfacique cumulée des tailles d'amas de phase A) uranifère et B) plutonifère en diamètre de cercle équivalent (DCE) des échantillons issus de mélanges dilués avec et sans U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ex-oxalique.....	133
Figure 87. A) Schéma et B) photo du dispositif expérimental d'analyse des gaz occlus .....	139
Figure 88. Résultats de l'analyse des gaz piégés dans les pores d'un échantillon de CeYO <sub>2-x</sub> lot 1 + 5000 ppm de carbone fritté sous Ar / 5 %H <sub>2</sub> + 5800 vpm de H <sub>2</sub> O.....	141
Figure 89. Résultats de l'analyse des gaz piégés dans les pores d'un échantillon de U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ex-oxalique carbone fritté sous Ar / 4 %H <sub>2</sub> + 1200 vpm de H <sub>2</sub> O .....	143
Figure 90. Schéma du gonflement d'un pore rempli de gaz .....	144
Figure 91. Variation du retrait au cours du frittage à 1700°C sous Ar / 4 %H <sub>2</sub> + 1200 vpm de H <sub>2</sub> O d'un mélange mère avec U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ex-oxalique carbone.....	150
Figure 92. Évolution de la vitesse de déformation expérimentale au cours du palier de 4 heures à 1700°C .....	151
Figure 93. Céramographie de la pastille de mélange mère avec U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ex-oxalique carbone après frittage sous Ar / 4 %H <sub>2</sub> + 1200 vpm de H <sub>2</sub> O.....	152
Figure 94. Distribution en nombre de la porosité et nombre de pores cumulé dans la pastille de mélange mère avec U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ex-oxalique carbone frittée sous Ar / 4 %H <sub>2</sub> + 1200 vpm de H <sub>2</sub> O .....	153
Figure 95. Évolution de la vitesse de déformation expérimentale et calculée au cours du palier de 4 heures à 1700°C.....	155
Figure 96. Distribution de la taille de la porosité et nombre de pores cumulé dans une pastille de mélange mère avec U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ex-oxalique carbone, frittée sous Ar / 4 %H <sub>2</sub> + 1200 vpm de H <sub>2</sub> O avant et après le test de stabilité thermique.....	157
Figure 97. Schéma de fonctionnement du synchrotron de l'ESRF [184] .....	161
Figure 98. Schéma du dispositif de frittage.....	161

Figure 99. A) Schéma du porte échantillon en molybdène ; en bleu l'échantillon et B) Photo du four à induction avec atmosphère contrôlée.....	162
Figure 100. Exemple de coupe longitudinale d'un échantillon de CeYO <sub>2-x</sub> lot 2 inséré dans son porte échantillon, obtenue par microtomographie X sur la ligne ID19 .....	164
Figure 101. Variation du retrait mesuré sur la longueur et le diamètre à partir des coupes longitudinales obtenues par microtomographie X au cours du frittage sous He / 4 %H <sub>2</sub> + 17300 vpm de H <sub>2</sub> O de A) CeYO <sub>2-x</sub> lot 2 et B) CeYO <sub>2-x</sub> lot 2 + C .....	164
Figure 102. Coupes longitudinales obtenues par microtomographie X au cœur de pastilles lors du frittage sous He / 4 %H <sub>2</sub> + 17300 vpm de H <sub>2</sub> O pour CeYO <sub>2-x</sub> lot 2 à A) 25°C, C) 1390°C, E) 1550°C, G) après frittage à 25°C et pour CeYO <sub>2-x</sub> lot 2 + C à B) 25°C, D) 1390°C, F) 1550°C et H) après frittage à 25°C .....	165
Figure 103. Variation volumique de CeYO <sub>2-x</sub> lot 2 + C lors du phénomène de dé-densification au cours du frittage sous He / 4 %H <sub>2</sub> + 17300 vpm de H <sub>2</sub> O entre 1250 et 1550°C lors de la montée en température .....	167
Figure 104. Fréquence pondérée normalisée divisée par la porosité en fonction du diamètre de cercle équivalent (DCE) des pores pour CeYO <sub>2-x</sub> lot 2 et CeYO <sub>2-x</sub> lot 2 + C au cours du frittage sous He / 4 %H <sub>2</sub> + 17300 vpm de H <sub>2</sub> O à A) 1270°C et B) 1550°C lors de la montée en température.....	169
Figure 105. Évolution 3D d'une zone poreuse par tomographie lors du frittage sous He / 4 %H <sub>2</sub> + 17300 vpm de H <sub>2</sub> O de CeYO <sub>2-x</sub> lot 2 + C vue de profil à A) 1440°C, C) 1500°C, E) 1550°C et vue de dessus à B) 1440°C, D) 1500°C, F) 1550°C ; G) représente la barre d'échelle .....	170
Figure 106. Variation du rapport O/M en fonction de la température pour un mélange constitué de 70 % <sub>at</sub> de UO <sub>2</sub> et de 30 % <sub>at</sub> de PuO <sub>2</sub> sous Ar / 4 %H <sub>2</sub> + 50 vpm de H <sub>2</sub> O et sous Ar / 4 %H <sub>2</sub> + 50 vpm de H <sub>2</sub> O ; calculs réalisés à l'aide du logiciel Thermo-Calc et de la base de données TAF-ID.....	173
Figure 107. Variations de masse et des taux de CO et de CO <sub>2</sub> dégagés au cours du frittage A) standard sous Ar / 4 %H <sub>2</sub> + 1200 vpm de H <sub>2</sub> O et B) avancé sous Ar / 4 %H <sub>2</sub> + 50 vpm de H <sub>2</sub> O lors de la montée en température, puis sous Ar / 4 %H <sub>2</sub> + 1200 vpm de H <sub>2</sub> O à partir du palier à 1600°C pour un mélange mère avec U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ex-oxalique 2 .....	174
Figure 108. Variation du rapport O/M au cours d'un cycle de frittage standard et avancé pour un mélange mère avec U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ex-oxalique 2.....	175
Figure 109. Formation d'une dislocation coin (OP) dans le plan de glissement (ABCD) [187,191] .....	215
Figure 110. Formation d'une dislocation vis (OP) dans le plan de glissement (ABCD) [187,191] .....	216
Figure 111. Exemple de dislocation mixte [192] .....	216
Figure 112. Échelle de couleur utilisée pour les cartographies semi-quantifiées en plutonium .....	224
Figure 113. Courbes dérivées du retrait dilatométrique en fonction de la température lors du frittage à 1600°C sous Ar / 4 %H <sub>2</sub> + 1200 vpm de H <sub>2</sub> O, des pôles purs broyés A) UO <sub>2</sub> TU2-48, B) PuO <sub>2</sub> M401, C) U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ex-oxalique, D) U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ex-oxalique carbone et E) U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ex-UO <sub>2</sub> et des mélanges mères F) sans U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> , G) avec U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ex-oxalique carbone et H) avec U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ex-UO <sub>2</sub> .....	226

Figure 114. Courbes dérivée du retrait dilatométrique en fonction de la température lors du frittage à 1600°C sous Ar / 4 %H<sub>2</sub> + 1200 vpm de H<sub>2</sub>O des mélanges dilués A) sans U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, B) avec U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ex-oxalique, C) avec U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ex-oxalique carbone et D) avec U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ex-UO<sub>2</sub>..... 227

Figure 115. Clichés obtenus par céramographie après attaque (U,Pu)O<sub>2</sub> sur le bord et au cœur de pastilles frittées sous Ar / 4 %H<sub>2</sub> + 1200 vpm de H<sub>2</sub>O : A) et C) sans U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, E) et G) avec U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ex-oxalique et après le test de stabilité thermique : B) et D) sans U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, F) et H) avec U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ex-oxalique; les traits rouges représentant les intercepts utilisés pour comptabiliser les grains ..... 229

Figure 116. Clichés obtenus par céramographie au cœur d'une pastille de mélange mère avec U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ex-oxalique carbone frittée sous Ar / 4 %H<sub>2</sub> + 1200 vpm de H<sub>2</sub>O A) après frittage et C) après stabilité thermique, les clichés binarisés correspondants sont B) et D), respectivement ..... 231

Figure 117. Distribution de la porosité et nombre de pores cumulé dans la pastille de mélange mère avec U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ex-oxalique carbone frittée sous Ar / 4 %H<sub>2</sub> + 1200 vpm de H<sub>2</sub>O avant et après le test de stabilité thermique ..... 232

## 2 Index des tableaux

Tableau 1. Caractéristiques des pastilles issues de mélanges mères avec et sans U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ex-oxalique après frittage sous Ar / 4 %H<sub>2</sub> + 350 et + 1200 vpm de H<sub>2</sub>O..... 4

Tableau 2. Caractéristiques des pastilles issues de mélanges mères avec et sans U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ex-oxalique frittées sous Ar / 4 %H<sub>2</sub> + 1200 vpm de H<sub>2</sub>O après le test de stabilité thermique (ST) ..... 5

Tableau 3. Rayons ioniques des espèces U, Pu et O [51,52] ..... 31

Tableau 4. Caractéristiques structurales des différentes phases de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> [69,70]..... 33

Tableau 5. Variation de la densité frittée en fonction des conditions de frittage ; extraction de [105] ..... 38

Tableau 6. Caractéristiques des poudres utilisées ..... 55

Tableau 7. Caractéristiques des échantillons de carbone graphite en fonction de l'atmosphère de frittage..... 60

Tableau 8. Quantités de carbone oxydé entre 500 et 900°C pour des échantillons de CeYO<sub>2-x</sub> lot 1 + C frittés sous Ar / 5 %H<sub>2</sub> + 50 vpm de H<sub>2</sub>O et sous Ar / 5 %H<sub>2</sub> + 5800 vpm de H<sub>2</sub>O. 61

Tableau 9. Caractéristiques des comprimés lors du frittage sous Ar / 5 %H<sub>2</sub> + 50 vpm de H<sub>2</sub>O de CeYO<sub>2-x</sub> lot 1 et de CeYO<sub>2-x</sub> lot 1 + C..... 66

Tableau 10. Caractéristiques des comprimés lors du frittage sous Ar / 5 %H<sub>2</sub> + 50 vpm de H<sub>2</sub>O de CeYO<sub>2-x</sub> lot 1 + C L et de CeYO<sub>2-x</sub> lot 1 + C ø ..... 68

Tableau 11. Caractéristiques des comprimés avant et après frittage sous Ar / 5 %H<sub>2</sub> + 50 vpm de H<sub>2</sub>O de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> +C et CeYO<sub>2-x</sub> lot 1 + C ..... 70

Tableau 12. Caractéristiques des comprimés avant et après frittage en fonction de l'atmosphère de frittage de CeYO<sub>2-x</sub> lot 1 + C\* ..... 73

Tableau 13 : Énergie de liaison et largeur à mi-hauteur des spectres Y 3d pour CeYO<sub>2-x</sub> lot 1 (ref) et CeYO<sub>2-x</sub> lot 1 + C ..... 76

Tableau 14. Énergie de liaison et largeur à mi-hauteur des spectres Y 3d pour CeYO<sub>2-x</sub> lot 1 + C avec une composante de type carbonate..... 77

Tableau 15. Énergie de liaison et largeur à mi-hauteur des spectres C 1s pour CeYO <sub>2-x</sub> lot 1 (ref) et CeYO <sub>2-x</sub> lot 1 + C .....	79
Tableau 16. Caractéristiques des comprimés de CeYO <sub>2-x</sub> lot 1 + C* lors du frittage sous Ar / 5 %H <sub>2</sub> + 5800 vpm de H <sub>2</sub> O en fonction de la pression de compaction.....	81
Tableau 17 : Caractéristiques des comprimés au frittage sous Ar / 5 %H <sub>2</sub> sec (50 vpm de H <sub>2</sub> O) avec et sans broyage de CeYO <sub>2-x</sub> lot 2 .....	82
Tableau 18. Grille expérimentale des essais à réaliser sur des matériaux plutonifères .....	85
Tableau 19. Caractéristiques des matières premières.....	89
Tableau 20. Composition isotopique de la poudre UO <sub>2</sub> , lot TU2-48 au 24/02/2017.....	91
Tableau 21. Composition isotopique de la poudre PuO <sub>2</sub> , lot M401 au 15/03/2016.....	92
Tableau 22. Données cristallographiques et résultats d'affinement DRX des différents U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	92
Tableau 23. Composition isotopique des poudres U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ex-oxalique et U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ex-oxalique carbone au 24/02/2017 .....	93
Tableau 24. Caractéristiques des matières premières avant et après broyage.....	98
Tableau 25. Quantité totale de carbone relâché et au-delà de 500°C lors du frittage sous Ar / 4 %H <sub>2</sub> + 1200 vpm de H <sub>2</sub> O des pôles purs broyés.....	105
Tableau 26. Caractéristiques des pastilles de UO <sub>2</sub> après frittage au four batch sous Ar / 4 %H <sub>2</sub> + 1200 vpm de H <sub>2</sub> O et après stabilité thermique (ST) .....	106
Tableau 27. Caractéristiques des pastilles de PuO <sub>2</sub> après frittage au four batch et après le test de stabilité thermique (ST).....	109
Tableau 28. Caractéristiques des pastilles des différents U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> après frittage au four batch et après le test de stabilité thermique (ST) .....	112
Tableau 29. Quantité de carbone relâché au-delà de 500°C lors du frittage à 1600°C de mélanges mères avec et sans U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> de différentes natures .....	114
Tableau 30. Caractéristiques des pastilles issues de mélanges mères avec et sans U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> de différentes natures lors du frittage au dilatomètre à 1700°C.....	115
Tableau 31. Caractéristiques des pastilles issues de mélanges mères avec et sans U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> de différentes natures après frittage au four batch et après le test de stabilité thermique (ST) ..	115
Tableau 32. Taille moyenne des grains déterminée par la méthode des intercepts .....	120
Tableau 33. Variation de longueur normalisée mesurée lors du phénomène de dé-densification pour des échantillons avec et sans U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> de différentes natures lors du frittage sous Ar / 4 % <sub>vol</sub> H <sub>2</sub> + 1200 vpm de H <sub>2</sub> O .....	124
Tableau 34. Caractéristiques des pastilles incorporant U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ex-oxalique carbone avec et sans PuO <sub>2</sub> après frittage au four batch et après le test de stabilité thermique (ST).....	125
Tableau 35. Quantité de carbone relâché au-delà de 500°C lors du frittage à 1600°C de mélanges dilués avec et sans U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> de différentes natures .....	127
Tableau 36. Caractéristiques des pastilles issues de mélanges dilués avec et sans U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> de différentes natures après frittage au four batch et après le test de stabilité thermique (ST) ..	127
Tableau 37. Synthèse des résultats du traitement ANACONDA des échantillons avec et sans U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ex-oxalique.....	132
Tableau 38. Paramètres mécaniques du modèle, extraction et ajustement d'après Gatt de [171] .....	148
Tableau 39. Domaines d'identification des paramètres mécaniques du modèle [171].....	148

---

Tableau 40. Coefficient d'anisotropie en fonction de l'amplitude de dé-densification pour différents échantillons .....	151
Tableau 41. Densité hydrostatique de la pastille après frittage sous Ar / 4 %H <sub>2</sub> + 1200 vpm de H <sub>2</sub> O.....	152
Tableau 42. Caractéristiques de la pastille de mélange mère avec U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ex-oxalique carbone avant et après le test de stabilité thermique (ST) .....	157
Tableau 43. Taux de porosité pour des DCE > 9 μm de CeYO <sub>2-x</sub> lot 2 et CeYO <sub>2-x</sub> lot 2 + C à différentes températures au cours du frittage sous He / 4 %H <sub>2</sub> + 17300 vpm de H <sub>2</sub> O .....	168
Tableau 44. Quantité de carbone relâché au-delà de 500°C lors du frittage standard et avancé à 1600°C pour un mélange mère avec U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ex-oxalique 2 .....	174
Tableau 45. Caractéristiques des pastilles issues du mélange mère avec U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ex-oxalique 2 après frittage standard et avancé et après stabilité thermique (ST).....	176
Tableau 46. Défauts ponctuels et notations selon Kröger-Vink [188].....	213
Tableau 47. Données obtenues à partir des courbes de dérivées dilatométriques.....	227
Tableau 48. Détermination de la taille de grains moyenne par la méthode des intercepts ....	230





# **RÉFÉRENCES**

**DIFFUSION RESTREINTE**

- [1] S. Vaudez, R. C. Belin, L. Aufore, P. Sornay, S. Grandjean, « A new fabrication route for SFR fuel using (U,Pu)O<sub>2</sub> powder obtained by oxalic co-conversion », *Journal of Nuclear Materials* 442 (2013) 227–234.
- [2] D. Bernache-Assolant, « Frittage : aspects physico-chimiques - Partie 1 : frittage en phase solide - Chimie et frittage », (2005).
- [3] D. Gendron, « Etude numérique et expérimentale du frittage à l'échelle du grain », Thèse, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2001.
- [4] D. Bernard, D. Gendron, J. M. Heintz, S. Bordere, J. Etourneau, « First direct 3D visualisation of microstructural evolutions during sintering through X-ray computed microtomography », *Acta Materialia* 53 (2005) 121–128.
- [5] M. N. Rahaman, « *Ceramic Processing and Sintering* », 2003.
- [6] S. Berzati, « Influence du potentiel d'oxygène sur la microstructure et l'homogénéité U-Pu des combustibles U<sub>1-y</sub>Pu<sub>y</sub>O<sub>2±x</sub> », Thèse, Université de Bordeaux, 2013.
- [7] G. Toury, « Maîtrise de microstructures MOX de type CERCER », Thèse, Université de Limoges, 2001.
- [8] T. R. G. Kutty, P. V. Hegde, K. B. Khan, S. Majumdar, D. S. C. Purushotham, « Sintering studies on UO<sub>2</sub>-PuO<sub>2</sub> pellets with varying PuO<sub>2</sub> content using dilatometry », *Journal of Nuclear Materials* 282 (2000) 54–65.
- [9] K. W. Song, K. S. Kim, Y. H. Jung, « Densification behavior of U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> powder compacts by dilatometry », *Journal of Nuclear Materials* 279 (2000) 356–359.
- [10] A. H. Le Page, A. G. Fane, « The kinetics of hydrogen reduction of UO<sub>3</sub> and U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> derived from ammonium diuranate », *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 36 (1974) 87–92.
- [11] M. Pijolat, C. Brun, F. Valdivieso, M. Soustelle, « Reduction of uranium oxide U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> to UO<sub>2</sub> by hydrogen », *Solid State Ionics* 101–103, Part 2 (1997) 931–935.
- [12] J. H. Yang, Y. W. Rhee, K. W. Kang, K. S. Kim, K. W. Song, S. J. Lee, « Formation of columnar and equiaxed grains by the reduction of U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> pellets to UO<sub>2+x</sub> », *Journal of Nuclear Materials* 360 (2007) 208–213.
- [13] A. Jankowiak et al., « *Procédé de préparation d'un combustible nucléaire poreux à base d'au moins un actinide mineur* », 2010.
- [14] K. W. Song, K. S. Kim, Y. M. Kim, Y. H. Jung, « Sintering of mixed UO<sub>2</sub> and U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> powder compacts », *Journal of Nuclear Materials* 277 (2000) 123–129.
- [15] F. Huet, « Contribution à l'étude du frittage des oxydes mixtes d'uranium et de plutonium surstoichiométriques (U<sub>1-y</sub>, PU<sub>y</sub>)O<sub>2+x</sub> », Thèse, Limoges, 1995.
- [16] H. Matzke, « Diffusion-Processes and Surface Effects in Non-Stoichiometric Nuclear-Fuel Oxides UO<sub>2+x</sub> and (U,Pu)O<sub>2+/-x</sub> », *Journal of Nuclear Materials* 114 (1983) 121–135.
- [17] M. Strach, « In situ studies of uranium-plutonium mixed oxides: Influence of composition on phase equilibria and thermodynamic properties », Thèse, Aix-Marseille Université, 2015.
- [18] V. J. Wheeler, I. G. Jones, « Thermodynamic and composition changes in UO<sub>2±x</sub> (x < 0.005) at 1950 K », *Journal of Nuclear Materials* 42 (1972) 117–121.
- [19] N. Jaffrezic-Renault, C. Martelet, P. Clechet, « Capteurs chimiques et biochimiques », *Techniques de l'ingénieur* (1994).
- [20] M. Baichi, C. Chatillon, G. Ducros, K. Froment, « Thermodynamics of the O-U system: III - Critical assessment of phase diagram data in the U-UO<sub>2+x</sub> composition range », *Journal of Nuclear Materials* 349 (2006) 57–82.
- [21] M. Baichi, C. Chatillon, G. Ducros, K. Froment, « Thermodynamics of the O-U system. IV - Critical assessment of chemical potentials in the U-UO<sub>2.01</sub> composition range », *Journal of Nuclear Materials* 349 (2006) 17–56.
- [22] C. Gueneau, M. Baichi, D. Labroche, C. Chatillon, B. Sundman, « Thermodynamic assessment of the uranium-oxygen system », *Journal of Nuclear Materials* 304 (2002) 161–175.

- [23] C. Guéneau et al., « Thermodynamic modelling of advanced oxide and carbide nuclear fuels: Description of the U-Pu-O-C systems », *Journal of Nuclear Materials* 419 (2011) 145–167.
- [24] H. Lukas, S. G. Fries, B. Sundman, « *Computational thermodynamics calphad method* », Cambridge University Press. 2007.
- [25] D. Labroche, O. Dugne, C. Chatillon, « Thermodynamic properties of the O–U system. II – Critical assessment of the stability and composition range of the oxides  $UO_{2+x}$ ,  $U_4O_{9-y}$  and  $U_3O_{8-z}$  », *Journal of Nuclear Materials* 312 (2003) 50–66.
- [26] D. Manara, C. Ronchi, M. Sheindlin, M. Lewis, M. Brykin, « Melting of stoichiometric and hyperstoichiometric uranium dioxide », *Journal of Nuclear Materials* 342 (2005) 148–163.
- [27] C. Guéneau, C. Chatillon, B. Sundman, « Thermodynamic modelling of the plutonium–oxygen system », *Journal of Nuclear Materials* 378 (2008) 257–272.
- [28] T. D. Chikalla, C. E. McNeilly, R. E. Skavdahl, « The plutonium-oxygen system », *Journal of Nuclear Materials* 12 (1964) 131–141.
- [29] J.-C. Boivineau, « Étude par rayons x du diagramme plutonium-oxygène de la température ambiante jusqu'à 1100°C », *Journal of Nuclear Materials* 60 (1976) 31–38.
- [30] C. Sari, U. Benedict, H. Blank, « Thermodynamic of Nuclear Materials 1967 », présenté à : *Vienna IAEA*, Vienna, 1967, 587.
- [31] E. R. Gardner, T. L. Markin, R. S. Street, « The plutonium-oxygen phase diagram », *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 27 (1965) 541–551.
- [32] T. B. Lindemer, T. M. Besmann, « Chemical thermodynamic representation of  $UO_{2\pm x}$  », *Journal of Nuclear Materials* 130 (1985) 473–488.
- [33] D. . Messier, « Evaporation of Hypostoichiometric Plutonium Dioxide from 2070° to 2380°K », *Journal of the American Ceramic Society* 51(12) (1968) 710.
- [34] R. W. Ohse, C. Ciani, « Evaporation Behaviour and High-Temperature Thermal Analysis of Substoichiometric Plutonium Oxide for  $1.51 < O/Pu < 2.00$ . », pp 545-57 of *Thermodynamics of Nuclear Materials, 1967. Vienna, International Atomic Energy Agency, 1968.* (1968).
- [35] B. Riley, *Sci. Ceram.* 5 (1970) 83.
- [36] L. . Russel, E. Grison, W. B. . Lord, R. . Fowler, présenté à : *Plutonium 1960*, Cleaver-Hume, London, 1961, 489–492.
- [37] E. Aitken, S. Evans, « Technical Report », General Electric GEAP-5672 (1968).
- [38] M. Kato, K. Morimoto, H. Sugata, K. Konashi, M. Kashimura, T. Abe, « Solidus and liquidus temperatures in the  $UO_2$ – $PuO_2$  system », 373 (2008) 237–245.
- [39] F. De Bruycker, « High temperature phase transitions in nuclear fuels of the fourth generation. », Thèse, 2010.
- [40] F. De Bruycker, K. Boboridis, D. Manara, P. Poeml, M. Rini, R. J. M. Konings, « Reassessing the melting temperature of  $PuO_2$  », *Materials Today* 13 (2010) 52–55.
- [41] J. M. Haschke, T. H. Allen, L. A. Morales, « Reaction of plutonium dioxide with water: Formation and properties of  $PuO_{2+x}$  », *Science* 287 (2000) 285–287.
- [42] J. M. Haschke, T. H. Allen, « Equilibrium and thermodynamic properties of the  $PuO_{2+x}$  solid solution », *Journal of Alloys and Compounds* 336 (2002) 124–131.
- [43] T. Markin, R. Street, « Uranium-Plutonium-Oxygen Ternary Phase Diagram », *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry* 29 (1967) 2265-.
- [44] C. Sari, U. Benedict, H. Blank, « A Study of Ternary System  $UO_2$ – $PuO_2$ – $Pu_2O_3$  », *Journal of Nuclear Materials* 35 (1970) 267-.
- [45] C. Guéneau, A. Chartier, L. Van Brutzel, « 2.02 - Thermodynamic and Thermophysical Properties of the Actinide Oxides », , dans : *Comprehensive Nuclear Materials*, R. J. M. Konings, Ed. Oxford: Elsevier, 2012, 21–59.

- [46] M. Osaka, K. Kurosaki, S. Yamanaka, « Chemical thermodynamic analysis of americium-containing  $\text{UO}_2$  and  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$  », *Journal of Alloys and Compounds* 428 (2007) 355–361.
- [47] T. Truphemus, « Etude des équilibres de phases en fonction de la température dans le système  $\text{UO}_2$ - $\text{PuO}_2$ - $\text{Pu}_2\text{O}_3$  pour les céramiques nucléaires aux fortes teneurs en plutonium », Thèse, Aix-Marseille, 2013.
- [48] T. Truphemus et al., « Structural studies of the phase separation in the  $\text{UO}_2$ - $\text{PuO}_2$ - $\text{Pu}_2\text{O}_3$  ternary system », *Journal of Nuclear Materials* 432 (2013) 378–387.
- [49] R. Vauchy, « Etude du rapport O/M dans des nouveaux combustibles oxydes à base d'U et Pu : élaboration et caractérisation de matériaux modèles  $\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y\text{O}_{2-x}$  », Thèse, Grenoble, 2014.
- [50] M. Koizumi, Y. Nakamura, « Phase Change Studies in System of Pu-U-O and Their Relation to Fuel Performance », *American Ceramic Society Bulletin* 48 (1969) 476-.
- [51] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, « Effective ionic radii in oxides and fluorides », *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* 25 (1969) 925–946.
- [52] R. D. Shannon, « Revised Effective Ionic Radii and Systematic Study of Inter Atomic Distances in Halides and Chalcogenides », *ResearchGate*.
- [53] IAEA, « *Thermophysical Properties Database of Materials for Light Water Reactors and Heavy Water Reactors* ».2006.
- [54] International Atomic Energy Agency, « *Thermodynamic and transport properties of uranium dioxide and related phases* ».1965.
- [55] F. Gronvold, « High-Temperature X-Ray Study of Uranium Oxides in the  $\text{UO}_2$ - $\text{U}_3\text{O}_8$  Region », *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry* 1 (1955) 357–370.
- [56] D. Taylor, *Transactions and journal of the British Ceramic Society*, 83, 32, 1984.
- [57] P. Buisson, M. Pernet, « Rôle de la distribution des compositions cationiques sur l'aptitude à la dissolution des combustibles MOX Caractérisation de la distribution par diffraction des rayons X sur poudre = Influence of the distribution of cationic compositions on the nitric acid dissolution capability of MOX fuels Characterization of the distribution using X-ray powder diffraction », (1999).
- [58] K. O. Kvashnina, S. M. Butorin, P. Martin, P. Glatzel, « Chemical State of Complex Uranium Oxides », *Physical Review Letters* 111 (2013) 253002.
- [59] B. T. M. Willis, « Positions of the Oxygen Atoms in  $\text{UO}_{2.13}$  », *Nature* 197 (1963) 755–756.
- [60] L. Lynds, W. A. Young, J. S. Mohl, G. G. Libowitz, « X-Ray and Density Study of Nonstoichiometry in Uranium Oxides », , dans : *Nonstoichiometric Compounds*, 39, American Chemical Society, 1963, 58–65.
- [61] M. B. Belbeoch, M. E. Laredo, P. Perio, « Examen par rayons X, après trempe, d'oxydes d'uranium de type  $\text{UO}_2$  », *Journal of Nuclear Materials* 13 (1964) 100–106.
- [62] M. B. Belbeoch, C. Piekarski, M. P. Perio, « Influence des dimensions cristallines sur la cinétique d'oxydation de  $\text{UO}_2$  », *Journal of Nuclear Materials* 3 (1961) 60–66.
- [63] K. Naito, « Phase transitions of  $\text{U}_4\text{O}_9$  », *Journal of Nuclear Materials* 51 (1974) 126–135.
- [64] E. F. Westrum, F. Grønvoid, « Triuranium heptaoxides: Heat capacities and thermodynamic properties of  $\alpha$ - and  $\beta$ - $\text{U}_3\text{O}_7$  from 5 to 350°K », *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 23 (1962) 39–53.
- [65] R. Ackermann, A. Chang, « Thermodynamic Characterization of  $\text{U}_3\text{O}_{8-z}$  Phase », *Journal of Chemical Thermodynamics* 5 (1973) 873–890.
- [66] B. Loopstra, « Neutron Diffraction Investigation of  $\text{U}_3\text{O}_8$  », *Acta Crystallographica* 17 (1964) 651-.

- [67] R. J. Ackermann, A. T. Chang, C. A. Sorrell, « Thermal expansion and phase transformations of the  $U_3O_{8-z}$  phase in air », *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 39 (1977) 75–85.
- [68] S. Siegel, « The crystal structure of trigonal  $U_3O_8$  », *Acta Crystallographica* 8 (1955) 617–619.
- [69] B. O. Loopstra, « The phase transition in  $\alpha-U_3O_8$  at 210°C », *Journal of Applied Crystallography* 3 (1970) 94–96.
- [70] B. O. Loopstra, « The structure of  $\beta-U_3O_8$  », *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* 26 (1970) 656–657.
- [71] D. A. Andersson, G. Baldinozzi, L. Desgranges, D. R. Conradson, S. D. Conradson, « Density Functional Theory Calculations of  $UO_2$  Oxidation: Evolution of  $UO_{2+x}$ ,  $U_4O_{9-y}$ ,  $U_3O_7$ , and  $U_3O_8$  », *Inorganic Chemistry* 52 (2013) 2769–2778.
- [72] N. A. Brincat, S. C. Parker, M. Molinari, G. C. Allen, M. T. Storr, « Density functional theory investigation of the layered uranium oxides  $U_3O_8$  and  $U_2O_5$  », *Dalton Transactions* 44 (2015) 2613–2622.
- [73] « Octaoxyde de triuranium », *Wikipédia*. 2017.
- [74] M. D. Karkhanavala, A. M. George, «  $\delta-U_3O_8$ , A high temperature modification », *Journal of Nuclear Materials* 19 (1966) 267–273.
- [75] V. Amirthalingam, «  $\delta-U_3O_8$ : A high temperature modification », *Journal of Nuclear Materials* 20 (1966) 193–194.
- [76] B. O. Loopstra, « On the existence of  $\delta-U_3O_8$ ; a comment on papers by Karkhanavalla and George, and by Amirthalingam », *Journal of Nuclear Materials* 29 (1969) 354–355.
- [77] J. H. Harding, D. G. Martin, P. E. Potter, « Thermophysical and thermochemical properties of fast reactor materials », EUR--12402 (1989).
- [78] H. Shi, P. Zhang, « First-principles study of  $\alpha-Pu_2O_3$  », *Journal of Nuclear Materials* 420 (2012) 159–163.
- [79] B. McCart, G. H. Lander, A. T. Aldred, « Structural and magnetic studies of hexagonal  $\beta-^{242}Pu_2O_3$  », *The Journal of Chemical Physics* 74 (1981) 5263–5268.
- [80] Y. Harada, «  $UO_2$  sintering in controlled oxygen atmospheres of three-stage process », *Journal of Nuclear Materials* 245 (1997) 217–223.
- [81] I. Amato, R. L. Colombo, « The influence of organic additions on the solarization and grain growth of sintered  $UO_2$  », *Journal of Nuclear Materials* 11 (1964) 348–351.
- [82] M. Durazzo, H. G. Riella, « Technological Aspects Concerning the Production Procedures of  $UO_2-Gd_2O_3$  Nuclear Fuel », dans : *Advanced Powder Technology* Vi, 591–593, L. Salgado, F. A. filho, Eds. Durnten-Zurich: Trans Tech Publications Ltd, 2008, 673–+.
- [83] B. Francois, R. Delmas, R. Caillat, P. Lacombe, « Relations qualitatives entre la cinétique de frittage sous hydrogène du bioxyde d'uranium et les microstructures observées », *Journal of Nuclear Materials* 15 (1965) 105-.
- [84] M. C. Paraschiv, A. Paraschiv, V. V. Grecu, « On the nuclear oxide fuel densification, swelling and thermal re-sintering », *Journal of Nuclear Materials* 302 (2002) 109–124.
- [85] I. Amato, R. Colombo, A. Protti, « On a Case of Solarization During Steam Sintering of  $UO_2$  Pellets », *Journal of Nuclear Materials* 8 (1963) 271–272.
- [86] S. Vaudez, C. Marlot, J. Lechelle, « Influence of Chemical Composition Variations on Densification During the Sintering of MOX Materials », *Metallurgical and Materials Transactions E* (2016) 1–5.
- [87] R. Yuda, K. Une, « Effect of sintering atmosphere on the densification of  $UO_2 Gd_2O_3$  compacts », *Journal of Nuclear Materials* 178 (1991) 195–203.
- [88] S. H. Kim, C. Y. Joung, H. S. Kim, S. H. Na, Y. W. Lee, « Density decrease of oxidatively sintered  $UO_2-5wt\%CeO_2$  pellets during resintering in  $H_2$  atmosphere », *Journal of Nuclear Materials* 302 (2002) 227–231.

- [89] S. Kashibe, K. Une, « Densification and Swelling in  $\text{UO}_2$  Pellets under Hydrostatic Pressure Condition », *Journal of Nuclear Science and Technology* 35 (1998) 796–800.
- [90] A. Smigelskas, E. Kirkendall, « Zinc Diffusion in Alpha-Brass », *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers* 171 (1947) 130–142.
- [91] H. Yang et al., « The effect of  $\text{MgO}$  and  $\text{SiO}_2$  codoping on the properties of Nd:YAG transparent ceramic », *Optical Materials* 34 (2012) 940–943.
- [92] O. Sudre, F. F. Lange, « The Effect of Inclusions on Densification; III, The Desintering Phenomenon », *Journal of the American Ceramic Society* 75 (1992) 3241–3251.
- [93] S. J. Bennison, M. P. Harmer, « Swelling of hot-pressed  $\text{Al}_2\text{O}_3$  », *Journal of the American Ceramic Society* 68 (1985) 591–597.
- [94] Y.-J. Lin, K.-S. Hwang, « Swelling of Copper Powders during Sintering of Heat Pipes in Hydrogen-Containing Atmospheres », *Materials Transactions* 51 (2010) 2251–2258.
- [95] H.-Z. Kang, C.-T. Hu, « Swelling behavior in reactive sintering of Fe–Al mixtures », *Materials Chemistry and Physics* 88 (2004) 264–272.
- [96] A. A. Solomon, F. Hsu, « Swelling and Gas Release in  $\text{ZnO}$  », *Journal of the American Ceramic Society* 63 (1980) 467–474.
- [97] C. Hérard, A. Faivre, J. Lemaître, « Surface decontamination treatments of undoped  $\text{BaTiO}_3$ —part I: Powder and green body properties », *Journal of the European Ceramic Society* 15 (1995) 135–143.
- [98] M. A. Delfrate, J. Lemaitre, V. Buscaglia, M. Leoni, P. Nanni, « Slip casting of submicron  $\text{BaTiO}_3$  produced by low-temperature aqueous synthesis », *Journal of the European Ceramic Society* 16 (1996) 975–984.
- [99] T. K. Gupta, R. L. Coble, « Sintering of  $\text{ZnO}$ : II, Density Decrease and Pore Growth During the Final Stage of the Process », *Journal of the American Ceramic Society* 51 (1968) 525–528.
- [100] L. T. Sagdahl, M.-A. Einarsrud, T. Grande, « Sintering of  $\text{LaFeO}_3$  Ceramics », *Journal of the American Ceramic Society* 83 (2000) 2318–2320.
- [101] P. Stablein, G. Kuczynski, « Sintering in Multicomponent Metallic Systems », *Acta Metallurgica* 11 (1963) 1327–1337.
- [102] L. T. Sagdahl, M.-A. Einarsrud, T. Grande, « Sintering behaviour of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  mixed conductors », *Journal of the European Ceramic Society* 26 (2006) 3665–3673.
- [103] P. Duran, J. Tartaj, C. Moure, « Sintering behaviour and microstructural evolution of agglomerated spherical particles of high-purity barium titanate », *Ceramics International* 29 (2003) 419–425.
- [104] A. Özer, Y. K. Tür, « Sintering behaviour and mechanical properties of  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ –NiCr cermets », *Bulletin of Materials Science* 36 (2013) 907–911.
- [105] S. Vaudez, Y. Marc, « Procédé de fabrication de pastilles de combustible nucléaire à base d'oxyde mixte d'uranium et de plutonium », Brevet FR2860639B12003.
- [106] R. P. Yavetskiy et al., « Phase formation and densification peculiarities of  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$  during reactive sintering », *Journal of Crystal Growth* 401 (2014) 839–843.
- [107] A. Maître, C. Sallé, R. Boulesteix, J.-F. Baumard, Y. Rabinovitch, « Effect of Silica on the Reactive Sintering of Polycrystalline Nd:YAG Ceramics », *Journal of the American Ceramic Society* 91 (2008) 406–413.
- [108] D. Y. Kosyanov et al., «  $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  laser ceramics: Influence of the size of yttrium oxide particles on sintering », *Crystallography Reports* 60 (2015) 299–305.
- [109] K. Kleveland, M.-A. Einarsrud, T. Grande, « Sintering Behavior, Microstructure, and Phase Composition of  $\text{Sr}(\text{Fe},\text{Co})\text{O}_{3-\delta}$  Ceramics », *Journal of the American Ceramic Society* 83 (2000) 3158–3164.



- [110] M. Demartin, C. Herard, C. Carry, J. Lemaitre, « Dedensification and anomalous grain growth during sintering of undoped barium titanate », *Journal of the American Ceramic Society* 80 (1997) 1079–1084.
- [111] B.-K. Yoon, E.-Y. Chin, S.-J. L. Kang, « Dedensification During Sintering of BaTiO<sub>3</sub> Caused by the Decomposition of Residual BaCO<sub>3</sub> », *Journal of the American Ceramic Society* 91 (2008) 4121–4124.
- [112] C. Kim, S. Kang, D. Won, « Compact Swelling in Bi<sub>1.4</sub>Pb<sub>0.6</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3.6</sub>O<sub>y</sub> During the Formation of High-Tc Superconducting Phase », *Journal of the American Ceramic Society* 75 (1992) 570–574.
- [113] S. Diliberto, « Élaboration et caractérisation d'alliages réfractaires pour la fusion du verre : alliages MoWCr, alliages base Ni "bi-ODS" », Thèse, Nancy 1, 2000.
- [114] T. R. G. Kuty, K. B. Khan, P. V. Hegde, A. K. Sengupta, S. Majumdar, D. S. C. Purushotham, « Densification behaviour and sintering kinetics of PuO<sub>2</sub> pellets », *Journal of Nuclear Materials* 297 (2001) 120–128.
- [115] H. Matzke, « Atomic Transport-Properties in UO<sub>2</sub> and Mixed Oxides (U,Pu)O<sub>2</sub> », *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions II* 83 (1987) 1121-.
- [116] J.-M. Haussonne, « Céramiques et verres : principes et techniques d'élaboration », PPUR presses polytechniques, 2005.
- [117] B. Balzer, M. Hagemeister, P. Kocher, L. J. Gauckler, « Mechanical Strength and Microstructure of Zinc Oxide Varistor Ceramics », *Journal of the American Ceramic Society* 87 (2004) 1932–1938.
- [118] M. O. Warman, B. W. Budworth, « Residual Gas Effects on the Sintering of Alumina », *Trans. Br. Cerum. Soc.* 66 (1967) 265.
- [119] M. Matsumoto, T. Nakajima, S. Kitaoka, H. Matsubara, S. Kuramoto, M. Kanno, « Effects of Residual Gas on Densification and Microstructure Development of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub>-8 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics Sintered in Air », *Journal of the Japan Institute of Metals* 64 (2000) 851–856.
- [120] W. D. Kingery, « *Introduction to ceramics* ».Wiley, 1960.
- [121] B. François, « Contribution à l'étude du frittage du bioxyde d'uranium inhibition de la densification par développement d'une pression gazeuse dans les pores », Thèse, 1972.
- [122] R. Rice, « Cao - .1. Fabrication and Characterization », *Journal of the American Ceramic Society* 52 (1969) 420-.
- [123] O. A. Shlyakhtin, Y.-J. Oh, Y. D. Tretyakov, « Preparation of dense La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> ceramics from freeze-dried precursors », *Journal of the European Ceramic Society* 20 (2000) 2047–2054.
- [124] I. Amato, R. L. Colombo, A. M. Protti, « Pore growth during solarization op sintered UO<sub>2</sub> », *Journal of Nuclear Materials* 13 (1964) 265–267.
- [125] « *Characterisation and Quality Control of Nuclear Fuels* ».Allied Publishers, 2004.
- [126] V. Schmitt, F. Raether, « Effect of cobalt doping on the sintering mechanisms of the lead-free piezoceramic (Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> », *Journal of the European Ceramic Society* 34 (2014) 15–21.
- [127] A. D. C. J. C. Marra, Cerium as a Surrogate in the Plutonium Immobilized Form. [En ligne]. Disponible : <http://sti.srs.gov/fulltext/ms2001007/ms2001007.html>.
- [128] H. S. Kim, C. Y. Joung, B. H. Lee, J. Y. Oh, Y. H. Koo, P. Heimgartner, « Applicability of CeO<sub>2</sub> as a surrogate for PuO<sub>2</sub> in a MOX fuel development », *Journal of Nuclear Materials* 378 (2008) 98–104.
- [129] I. Barin, « Ca-CeTe », , dans : *Thermochemical Data of Pure Substances*, 1, Wiley-VCH Verlag GmbH, 1995, 416–523.
- [130] L. Brissonneau, A. Mathieu, B. Tormos, « Influence des conditions de synthèse sur les microstructures d'oxyde de cérium yttré obtenu par voie oxalique », présenté à : *Récents Progrès en Génie des Procédés*, 2015, 107.

- [131] I. L. Jenkins, M. J. Waterman, « The thermal decomposition of hydrated plutonium(IV) oxalates », *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 26 (1964) 131–137.
- [132] B. Cina, « Some decomposition effects in PuO<sub>2</sub> on sintering », *Journal of Nuclear Materials* 9 (1963) 85–100.
- [133] R. M. Orr, H. E. Sims, R. J. Taylor, « A review of plutonium oxalate decomposition reactions and effects of decomposition temperature on the surface area of the plutonium dioxide product », *Journal of Nuclear Materials* 465 (2015) 756–773.
- [134] M. B. Watkins, A. S. Foster, A. L. Shluger, « Hydrogen cycle on CeO<sub>2</sub> (111) surfaces: Density functional theory calculations », *Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007) 15337–15341.
- [135] S. Vaudez, J. Léchelle, S. Berzati, J.-M. Heintz, « Assessing the oxygen stoichiometry during the sintering of (U,Pu)O<sub>2</sub> fuel », *Journal of Nuclear Materials* 460 (2015) 221–225.
- [136] W. C. Chueh, S. M. Haile, « A thermochemical study of ceria: exploiting an old material for new modes of energy conversion and CO<sub>2</sub> mitigation », *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 368 (2010) 3269–3294.
- [137] D. Djurovic, M. Zinkevich, F. Aldinger, « Thermodynamic modeling of the cerium–yttrium–oxygen system », *Solid State Ionics* 179 (2008) 1902–1911.
- [138] C. E. Whiting, M. Du, L. K. Felker, R. M. Wham, C. D. Barklay, D. P. Kramer, « Kinetics of the high temperature oxygen exchange reaction on <sup>238</sup>PuO<sub>2</sub> powder », *Journal of Nuclear Materials* 467 (2015) 770–777.
- [139] S. Vaudez, C. Marlot, J. Lechelle, « Influence of Chemical Composition Variations on Densification During the Sintering of MOX Materials », *Metallurgical and Materials Transactions E* 3 (2016) 107–111.
- [140] J. Croquesel, « Étude des spécificités du frittage par micro-ondes de poudres d'alumine alpha et gamma », Thèse, 2015.
- [141] G. Fantozzi, J. C. Nièpce, S. Le Gallet, « *Science & Technologies Céramiques* ».EDP Sciences, 2011.
- [142] S. Berzati et al., « Controlling the oxygen potential to improve the densification and the solid solution formation of uranium-plutonium mixed oxides », *Journal of Nuclear Materials* 447 (2014) 115–124.
- [143] M. Mogensen, N. M. Sammes, G. A. Tompsett, « Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria », *Solid State Ionics* 129 (2000) 63–94.
- [144] XPS Interpretation of Yttrium. [En ligne]. Disponible : <http://xpssimplified.com/elements/yttrium.php>.
- [145] A. V. Shchukarev, D. V. Korolkov, « XPS study of group IA carbonates », *Central European Journal of Chemistry* 2 (2004) 347–362.
- [146] J. Bertin, G. Capus, B. Morel, « Raffinage et conversion des concentrés d'uranium », 2011.
- [147] L. Quémard et al., « Fragmentation du combustible nucléaire UO<sub>2</sub> en environnement oxydant : étude cinétique et phénoménologique », dans : *Matériaux 2006*, Dijon, France, 2006.
- [148] K. K. Bae, B. G. Kim, Y. W. Lee, M. S. Yang, H. S. Park, « Oxidation behavior of unirradiated UO<sub>2</sub> pellets », *Journal of Nuclear Materials* 209 (1994) 274–279.
- [149] G. Rousseau et al., « A detailed study of UO<sub>2</sub> to U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> oxidation phases and the associated rate-limiting steps », *Journal of Nuclear Materials* 355 (2006) 10–20.
- [150] R. J. McEachern, P. Taylor, « A review of the oxidation of uranium dioxide at temperatures below 400 degrees C », *Journal of Nuclear Materials* 254 (1998) 87–121.
- [151] S. Aronson, R. Roof, J. Belle, « Kinetic Study of the Oxidation of Uranium Dioxide », *Journal of Chemical Physics* 27 (1957) 137–144.

- [152] P. Taylor, D. Wood, A. Duclos, D. Owen, « Formation of Uranium Trioxide Hydrates on  $\text{UO}_2$  Fuel in Air Steam Mixtures Near 200-Degrees-C », *Journal of Nuclear Materials* 168 (1989) 70–75.
- [153] M. Seiss, « Étude du broyage de poudres d'oxydes nucleaires », Thèse, Paris 6, 1995.
- [154] Y. Hirata, S. Itoh, T. Shimonosono, S. Sameshima, « Theoretical and experimental analyses of Young's modulus and thermal expansion coefficient of the alumina-mullite system », *Ceramics International* 42 (2016) 17067–17073.
- [155] J. Gracia, « Étude du comportement du stéarate de zinc en température et sous irradiation – Impact sur les propriétés de lubrification », Thèse, 2017.
- [156] D. Lebeau, S. Esnouf, J. Gracia, F. Audubert, M. Ferry, « New generation of nuclear fuels: Stability of different stearates under high doses gamma irradiation in the manufacturing process », *Journal of Nuclear Materials* 490 (2017) 288–298.
- [157] R. Vauchy, R. C. Belin, A.-C. Robisson, F. Hodaj, « Effect of cooling rate on achieving thermodynamic equilibrium in uranium–plutonium mixed oxides », *Journal of Nuclear Materials* 469 (2016) 125–132.
- [158] C. De Sansal, « Plasticité et effet de taille dans les polycristaux à grains micrométriques : simulations mésoscopiques et modélisation », Thèse, Centrale Paris, 2007.
- [159] R. Vauchy, R. C. Belin, J.-C. Richaud, P. J. Valenza, F. Adenot, C. Valot, « Studying radiotoxic materials by high temperature X-ray diffraction », *Applied Materials Today* 3 (2016) 87–95.
- [160] D. G. Martin, « The thermal expansion of solid  $\text{UO}_2$  and (U, Pu) mixed oxides — a review and recommendations », *Journal of Nuclear Materials* 152 (1988) 94–101.
- [161] M. Kato, T. Uchida, T. Matsumoto, T. Sunaoshi, H. Nakamura, M. Machida, « Thermal expansion measurement and heat capacity evaluation of hypo-stoichiometric  $\text{PuO}_{2.00}$  », *Journal of Nuclear Materials* 451 (2014) 78–81.
- [162] F. Lebreton, R. C. Belin, D. Prieur, T. Delahaye, P. Blanchart, « In Situ Study of the Solid-State Formation of  $\text{U}_{1-x}\text{Am}_x\text{O}_{2\pm\delta}$  Solid Solution », *Inorganic Chemistry* 51 (2012) 9369–9375.
- [163] D. Prieur, « Élaboration de combustible à base d'oxydes d'uranium et d'américium : modélisation thermodynamique et propriétés des matériaux », Thèse, Limoges, 2011.
- [164] R. P. Turcotte, « Alpha radiation damage in the actinide dioxides », *Digital Library* (1975).
- [165] M. Strach, R. C. Belin, J.-C. Richaud, J. Rogez, « High Temperature X-ray Diffraction Study of the Oxidation Products and Kinetics of Uranium–Plutonium Mixed Oxides », *Inorganic Chemistry* 53 (2014) 12757–12766.
- [166] G. Oudinet et al., « Characterization of plutonium distribution in MIMAS MOX by image analysis », *Journal of Nuclear Materials* 375 (2008) 86–94.
- [167] P. S. Ramanjaneyulu et al., « Determination of total gas content and its composition in Indian PFBR blanket pellets », *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 301 (2014) 117–124.
- [168] B. Francois, R. Delmas, G. Cizeron, W. Kingery, « Inhibition of Sintering by Developing Gas Pressure in Pores », *Memoires Scientifiques De La Revue De Metallurgie* 64 (1967) 1079-.
- [169] T. Hiyama, S. Sugaya, J. Yamamoto, K. Kamimura, « Determination of occluded gases in mixed oxide fuel pellets using gas sampling unit and gas chromatography », *Journal of Nuclear Materials* 218 (1995) 1–7.
- [170] J. Lemaitre, « *Mécanique des matériaux solides - Dunod* », 3ème édition. Dunod, 2009.
- [171] Y. Monerie, J.-M. Gatt, « Overall viscoplastic behavior of non-irradiated porous nuclear ceramics », *Mechanics of Materials* 38 (2006) 608–619.

- [172] Équation d'état de van der Waals, *Wikipédia*. [En ligne]. Disponible : [https://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89quation\\_d%27%C3%A9tat\\_de\\_van\\_der\\_Waals](https://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89quation_d%27%C3%A9tat_de_van_der_Waals).
- [173] D. R. Lide, « *CRC Handbook of Chemistry and Physics* », CRC Press. 2005.
- [174] R. T. DeHoff, E. H. Aigeltinger, K. R. Craig, « Experimental determination of the topological properties of three-dimensional microstructures », *Journal of Microscopy* 95 (1972) 69–91.
- [175] S. A. Saltykov, « Stereometrische Metallographie », *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 6 (1975) 216–216.
- [176] X. Iltis, M. Ben Saada, H. Mansour, N. Gey, A. Hazotte, N. Maloufi, « A new characterization approach for studying relationships between microstructure and creep damage mechanisms of uranium dioxide », *Journal of Nuclear Materials* 474 (2016) 1–7.
- [177] C. Vivant-Duguay, « Contribution à l'étude du fluage du dioxyde d'uranium : Rôle des activateurs de croissance cristalline », Thèse, INSA Lyon, 1998.
- [178] F. Dherbey, « Déformation à chaud du dioxyde d'uranium polycristallin : des mécanismes microscopiques au comportement macroscopique », Thèse, INP Grenoble, 2000.
- [179] A. Ndiaye, « Combustible nucléaire  $UO_2$  à microstructures pilotées : compréhension des mécanismes d'élaboration et du comportement mécanique en température », Thèse, Université de Grenoble, 2012.
- [180] J.-M. Chaix, « *Caractérisation expérimentale des matériaux I, Traité des Matériaux* », Presses polytechniques et universitaires romandes. 2007.
- [181] C. Thiery, « Tomographie à rayons X - Principes physiques et mathématiques », (2013).
- [182] L. Olmos, « Etude du frittage de poudres par microtomographie in situ et modélisation discrète », Thèse, Grenoble INPG, 2009.
- [183] ESRF, What is a synchrotron? [En ligne]. Disponible : <http://www.esrf.eu/about/synchrotron-science/synchrotron>.
- [184] C. Esnouf, « Emission, détection, propagation, optique des rayons X », 2011.
- [185] Imagerie analytique, inspection 3D, *Novitom*. [En ligne]. Disponible : <http://www.novitom.com/fr/>.
- [186] S. Vaudez, « Procédé de fabrication d'une pastille d'au moins un oxyde métallique », Brevet WO2016097171 A12016.
- [187] C. Laulhé, Chapitre VI - Défauts dans les cristaux. [En ligne]. Disponible : [http://hebergement.u-psud.fr/13papp/wp-content/uploads/2015/03/08\\_Chapitre-VI.pdf](http://hebergement.u-psud.fr/13papp/wp-content/uploads/2015/03/08_Chapitre-VI.pdf).
- [188] F. A. Kröger, H. J. Vink, « Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids », , dans : *Solid State Physics*, 3, F. Seitz, D. Turnbull, Eds. Academic Press, 1956, 307–435.
- [189] P. Cristea, M. Stan, J. C. Ramirez, « Point defects and oxygen diffusion in fluorite type oxides », *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 9 (2007) 1750–1756.
- [190] H. Matzke, « Lattice disorder and metal self-diffusion in non-stoichiometric  $UO_2$  and  $(U,Pu)O_2$  », *Le Journal de Physique Colloques* 34 (1973) C9-317-C9-325.
- [191] J.-L. Martin, « *Dislocations et plasticité des cristaux* ».PPUR presses polytechniques, 2000.
- [192] D. Hull, D. J. Bacon, « Chapter 1 - Defects in Crystals », , dans : *Introduction to Dislocations (Fifth Edition)*, Oxford: Butterworth-Heinemann, 2011, 1–20.
- [193] M. Gayot, PLACAMAT : PLateforme Aquitaine de CARactérisation des MATériaux : UMS 3626 - Microscope électronique à transmission. [En ligne]. Disponible : <http://www.placamat.cnrs.fr/spip.php?article9>.



# ANNEXES

1	Défauts .....	213
1.1	Généralités .....	213
1.2	Les défauts ponctuels.....	213
1.3	Les défauts linéaires .....	214
2	Caractérisation des poudres.....	217
2.1	Mesure de la surface spécifique par BET .....	217
2.2	Mesure de la teneur en carbone .....	217
2.3	Observation par microscopie électronique à balayage (MEB) et en transmission (MET).....	218
3	Caractérisation des comprimés.....	218
3.1	Mesure de la masse volumique crue géométrique.....	218
3.2	Mesure de la densité hydrostatique .....	218
3.3	Détermination de l'écart à la stœchiométrie en oxygène par thermogravimétrie....	220
3.4	Enrobage – polissage : la céramographie .....	220
3.5	Spectroscopie Auger.....	221
3.6	Spectroscopie photoélectronique X .....	222
3.7	Microsonde de Castaing .....	222
3.8	Diffraction de rayons X .....	224
4	Traitement des courbes de dérivées dilatométriques.....	225
5	Méthode des intercepts.....	228
6	Caractérisation de la taille des pores par analyse d'images .....	231

**DIFFUSION RESTREINTE**

# 1 Défauts

## 1.1 Généralités

Un cristal réel, contrairement au cristal parfait, possède de nombreuses imperfections qui peuvent être de nature différentes. Elles sont alors regroupées en quatre catégories [187] :

- Les défauts ponctuels (lacunes, interstitiels, atomes étrangers...)
- Les défauts linéaires, telles que les dislocations
- Les défauts planaires (rupture d'empilement de plans atomiques)
- Les défauts volumiques (porosité...)

Au sein des oxydes, les deux types de défauts majoritaires sont les défauts ponctuels et les défauts linéaires.

## 1.2 Les défauts ponctuels

Les défauts ponctuels correspondent à des atomes en position interstitielle situés entre les sites cristallographiques normaux et/ou à l'absence d'atomes correspondant à des lacunes. Ces irrégularités peuvent s'associer entre elles afin de former des défauts complexes appelés défauts étendus ou clusters.

Afin de décrire ces différents types de défauts, la nomenclature de Kröger–Vink [188] est utilisée, celle-ci est préconisée par l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) et est couramment utilisée. Considérons une espèce M pour un métal. Dans cette notation, l'exposant de cette espèce correspond à sa charge électrique effective ; avec ' pour une charge négative, ° pour une charge positive et x pour une charge neutre. L'indice de cette espèce correspond à sa position cristallographique ; avec i pour la position interstitielle, le symbole de cette espèce, ici M, pour sa position normale. Les défauts ponctuels et notations sont présentés dans le Tableau 46 ; à noter que le symbole V correspond à un vide, une lacune.

Tableau 46. Défauts ponctuels et notations selon Kröger-Vink [188]

Réseau	Symbole	Nature d'espèce
Parfait ou normal	$O_O^x$	Atome d'oxygène en position normale
	$M_M^x$	Atome de métal en position normale
Défauts	$V_O$	Atome d'oxygène absent du réseau (lacune)
	$V_M$	Atome de métal absent du réseau (lacune)
	$O_i$	Atome d'oxygène en position interstitielle
	$M_i$	Atome de métal en position interstitielle
	$M2_M$	Atome de métal (M2) se substituant à M
	$V_i$	Position interstitielle vacante

Dans le cas d'un métal à la valence +IV, tel que U ou Pu, des défauts simples, de type Schottky peuvent être créés. Ceux-ci correspondent à l'association de lacunes cationiques et anioniques afin d'équilibrer la charge électrique (équation (80)).



$$0 = 2V_O^{\circ\circ} + V_M^{\prime\prime\prime\prime} \quad (80)$$

De façon analogue, les défauts anti-Schottky consistent en l'association de cations et d'anions interstitiels (équation (81)). Ce type de défaut est cependant peu probable du fait de l'importante énergie nécessaire pour déplacer un atome métallique en position interstitielle [115].

$$0 = 2O_i^{\prime\prime} + M_i^{\circ\circ\circ\circ} \quad (81)$$

Des défauts de Frenkel peuvent également être créés, ils correspondent au déplacement d'un atome d'oxygène en position interstitielle, créant simultanément une lacune anionique chargée + 2 (équation (82)).

$$O_O^x = V_O^{\circ\circ} + O_i^{\prime\prime} \quad (82)$$

Les défauts anti-Frenkel consistent au déplacement d'un atome métal en position interstitielle, laissant une lacune cationique chargée - 4 derrière lui (équation (83)). De la même manière que pour les défauts anti-Schottky, les défauts anti-Frenkel ont une faible probabilité de formation [115].

$$M_M^x = V_M^{\prime\prime\prime\prime} + M_i^{\circ\circ\circ\circ} \quad (83)$$

Il peut également être noté que des défauts électroniques sont envisageable au sein de l'oxyde, correspondant au départ d'un électron (charge - 1) laissant un trou, ici noté h, de charge + 1 (équation (84)).

$$0 = e' + h^{\circ} \quad (84)$$

L'écart à la stœchiométrie dans les céramiques nucléaires est engendré par des défauts structuraux. Ainsi, selon le rapport O/M, les différents types de défauts sont [6,22,23,189,190] :

- Pour un rapport O/M < 2, sous-stœchiométrique, les lacunes d'oxygène ( $V_O^{\circ\circ}$ ) sont prédominantes, elles peuvent être ponctuelles ou regroupées. La présence d'atomes métalliques en position interstitielle ( $M_i^{\circ\circ\circ\circ}$ ) est peu probable comme explicité ci-dessus.
- Pour un rapport O/M = 2, stœchiométrique, des défauts de Frenkel anionique sont créés et la structure de défaut dominante demeure lacunaire, la concentration en interstitiels étant négligeable.
- Pour un rapport O/M > 2, sur-stœchiométrique, les ions oxygène en position interstitielle ( $O_i^{\prime\prime}$ ) sont prépondérants, induisant des lacunes métalliques ( $V_M^{\prime\prime\prime\prime}$ ).

Afin d'assurer l'électroneutralité dans le cristal, lorsque les ions d'oxygène sont ajoutés ou retirés à la composition stœchiométrique, il est nécessaire que certains cations changent de valence. Dans  $UO_{2+x}$ , l'électroneutralité sera assurée par la conversion d'ions  $U^{4+}$  en  $U^{5+}$  et/ou  $U^{6+}$  alors que pour  $PuO_{2-x}$  ce seront les ions  $Pu^{4+}$  qui deviendront  $Pu^{3+}$ .

### 1.3 Les défauts linéaires

Les défauts linéaires, aussi appelés dislocations, s'étendent dans l'espace en induisant des dérives de la périodicité du réseau. Ils sont obtenus par le glissement d'une partie du

crystal le long d'un plan. Le vecteur de glissement est appelé vecteur de Burgers de la dislocation. Trois types de dislocations sont identifiés : les dislocations coin, vis et mixtes.

### 1.3.1 Dislocation coin

La dislocation de type coin correspond au glissement d'une partie d'un cristal cubique simple le long d'un plan (ABCD). Celle-ci se propage perpendiculairement au vecteur de Burgers, noté  $\vec{b}$ , sur une ligne de dislocation (PO) infinie dans le plan de glissement (Figure 109).

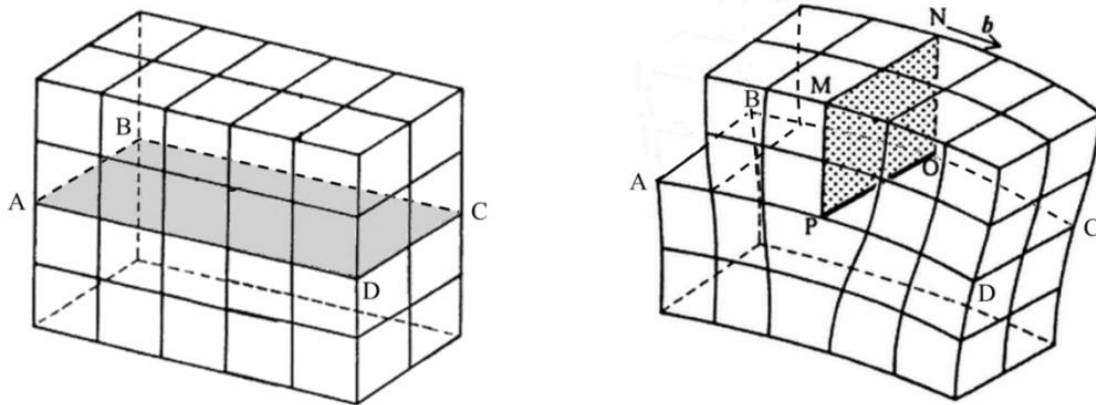


Figure 109. Formation d'une dislocation coin (OP) dans le plan de glissement (ABCD) [187,191]

Ce type de défaut peut être décrit comme étant le résultat de l'insertion d'un demi-plan atomique supplémentaire après écartement des deux plans atomiques adjacents. Ainsi, les atomes situés le long de la ligne de dislocation (PO) ne possèdent pas le nombre de voisins associés à une structure sans défauts. Du côté du demi-plan atomique supplémentaire (partie supérieure au plan (ABCD) sur la Figure 109), les distances interatomiques sont plus petites que celles attendues à l'équilibre, la zone est alors en compression. *A contrario*, du côté opposé au demi-plan atomique supplémentaire (partie inférieure au plan (ABCD) sur la Figure 109), les distances interatomiques sont plus importantes que celles attendues à l'équilibre et la zone associée est en traction. Par conséquent, la présence d'une dislocation augmente l'énergie interne du cristal.

### 1.3.2 Dislocation vis

La dislocation de type vis correspond au glissement d'une partie d'un cristal cubique simple le long d'un plan (ABCD). La ligne de dislocation (PO) s'étend à l'infini dans le plan de glissement et se propage parallèlement au vecteur de déplacement  $\vec{b}$  (Figure 110).

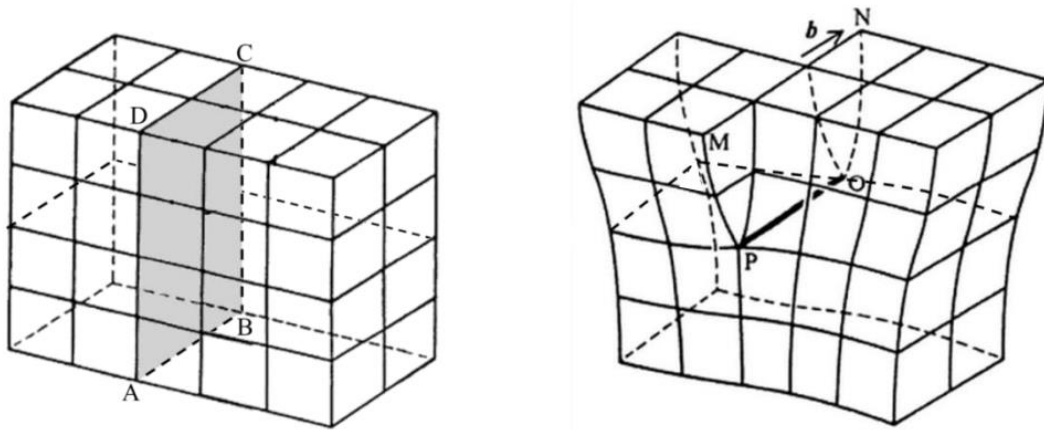


Figure 110. Formation d'une dislocation vis ( $OP$ ) dans le plan de glissement ( $ABCD$ ) [187,191]

Une dislocation vis peut également être décrite comme une coupure plane à travers le cristal dont un côté reste immobile (partie à droite du plan ( $ABCD$ ) sur la Figure 110) tandis que l'autre est en glissement d'une distance interatomique (partie à gauche du plan ( $ABCD$ ) sur la Figure 110). La ligne de dislocation ( $PO$ ) correspondante est située au fond de la coupure. La dislocation vis transforme les plans successifs d'atomes en surfaces hélicoïdales, d'où son nom.

### 1.3.3 Dislocations mixtes

De manière générale, les dislocations rencontrées dans les cristaux correspondent à une combinaison des dislocations linéaires, présentées ci-dessus, et sont nommées dislocations mixtes. Un exemple de dislocation mixte est présenté en Figure 111, il s'agit ici d'une ligne de dislocation courbe.

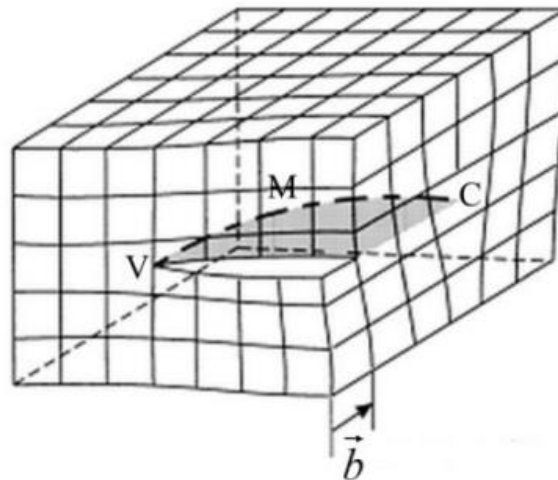


Figure 111. Exemple de dislocation mixte [192]

La courbe de dislocation ( $VC$ ) sépare une partie du cristal restée immobile d'une autre en glissement selon le vecteur de déplacement  $\vec{b}$  sur le plan défini par les points  $V$ ,  $M$  et  $C$ . Ainsi, la portion de la courbe ( $VC$ ) autour du point  $C$  est perpendiculaire à  $\vec{b}$  et présente une dislocation de type coin. En revanche, la portion de la courbe ( $VC$ ) au niveau du point  $V$  est parallèle à  $\vec{b}$  et présente donc une dislocation de type vis. La portion d'arc restante de la courbe ( $VC$ ) constitue une portion de dislocation de type mixte.

## 2 Caractérisation des poudres

### 2.1 Mesure de la surface spécifique par BET

La surface spécifique est mesurée à l'aide d'un appareil (Quantachrom, Autosorb 1 sur simulant ; Micromeritics, Flowsorb 2300 sur matériaux plutonifères) en suivant la théorie Brunauer, Emmett et Teller (BET). En effet, la surface spécifique d'un adsorbant (poudre) est obtenue par corrélation avec la quantité de fluide adsorbée. Tout d'abord, l'échantillon est placé dans une cellule puis est dégazé pendant 16 heures à 110°C afin de rendre accessible l'intégralité de la surface de l'adsorbant. Puis, la cellule contenant l'échantillon est plongée dans un bain d'azote liquide. L'échantillon ainsi refroidi adsorbe l'azote contenu dans le gaz, diminuant ainsi la concentration en azote dans le mélange de gaz. Le réchauffement de l'échantillon à la température ambiante libère l'azote adsorbé, augmentant sa concentration dans le mélange de gaz. La réponse obtenue sur le catharomètre différentiel est proportionnelle à la différence de conductibilité thermique entre le flux entrant et sortant de la cellule. Ainsi, l'intégration de l'enregistrement du déséquilibre donne la surface spécifique en connaissant la masse d'adsorbant utilisée.

### 2.2 Mesure de la teneur en carbone

Le taux de carbone présent dans la poudre est mesuré à l'aide d'un analyseur carbone/soufre implémenté en boîte-à-gants (Sylab, CSBox-HF). 1g d'échantillon est pesé, puis introduit dans un creuset en alumine dans lequel du fondant (cuivre) est ajouté afin d'améliorer la réaction de combustion ; le creuset est ensuite placé à l'intérieur d'un four en quartz. Le cycle de combustion consiste en un créneau de 1 minute à 1600°C réalisé sous oxygène. Lors de la combustion, les composés carbonés sont oxydés afin de former du monoxyde et du dioxyde de carbone. Les gaz produits sont filtrés, séchés et analysés par une cellule infrarouge en continu.

Avant de réaliser une analyse, une mesure à blanc du creuset en alumine servant à passer l'échantillon (ou l'étalon) est réalisée. Le fondant est introduit dans le creuset (en quantité égale à celle utilisée lors d'une analyse) et le cycle de combustion est identique à celui décrit ci-dessus. De cette manière, le carbone contenu dans le creuset est évacué et le fondant est consommé. Un second cycle de combustion est réalisé sur ce même creuset afin de vérifier l'absence de carbone résiduel avant l'analyse de l'échantillon (ou de l'étalon). L'étalonnage est vérifié et effectué (si nécessaire) avant le passage d'un échantillon.

Les teneurs en carbone des différents échantillons (simulant et matériaux plutonifères) ont été obtenus à l'aide de ce dispositif. Il est à noter que cet appareil donne la teneur en carbone totale de l'échantillon (carbone adsorbé + carbone intrinsèque à la poudre).

## 2.3 Observation par microscopie électronique à balayage (MEB) et en transmission (MET)

### 2.3.1 Sur simulant

Les poudres à observer sont déposées sur un support métallique recouvert de scotch carbone afin d'assurer une bonne conduction des électrons. Ces poudres sont ensuite observées et caractérisées du point de vue de leur morphologie et de leur taille de grain à partir d'un microscope électronique à balayage (MEB, FEI, Nova NanoSEM 450) en mode électrons secondaires. Quelques observations à plus fort grossissement ont été réalisées sur un microscope électronique en transmission (MET, JEOL, JEM-2100) [193].

### 2.3.2 Sur matériaux plutonifères

Une micro-aliquote de chaque échantillon a été prélevée, puis déposée sur une pastille adhésive double face conductrice (en carbone) collée sur un porte échantillon en acier inoxydable qui sera placé sur la platine dans la chambre du MEB. L'ensemble a ensuite été métallisé (POLARON, SC7640) par pulvérisation cathodique d'un dépôt de quelques nanomètres d'or durant 2 minutes (échantillon rendu conducteur). L'échantillon est ensuite observé au MEB-FEG (ZEISS, SUPRA 55). Les clichés sont obtenus en utilisant le détecteur d'électrons secondaire de type Everhart-Thornley (SE2), une distance de travail de 8,5 mm et une tension d'accélération comprise entre 15 et 20 kV. A plus fort grossissement, les clichés sont réalisés avec le détecteur d'électrons secondaire dans la colonne (InLens), une distance de travail de 3 mm et une tension d'accélération plus faible, de 5 kV afin de limiter les effets de charge. Les cartographies élémentaires sont réalisées avec un détecteur EDX (X-Act) et un diaphragme de diamètre important : 240  $\mu\text{m}$  de diamètre afin d'obtenir un courant de sonde plus important et ainsi collecter un nombre de coups suffisamment important pour exploiter les résultats. Les conditions de travail sont celles utilisées avec le détecteur SE2.

## 3 Caractérisation des comprimés

### 3.1 Mesure de la masse volumique crue géométrique

La masse volumique géométrique d'une pastille est obtenue par mesure des dimensions géométriques, longueur et diamètre, au palmer (Mitutoyo, MDC-25SX). De cette manière, le volume de la pastille est calculé et la masse est obtenue par pesée (Mettler Toledo, AT200). La masse volumique ainsi déduite est divisée par la masse volumique théorique afin d'obtenir la densité relative ( $\%d_{th}$ ) du comprimé cru. En l'absence de déformations géométriques des pastilles, la précision obtenue par cette technique est de  $\pm 1,0 \%d_{th}$ .

### 3.2 Mesure de la densité hydrostatique

La mesure de la densité hydrostatique permet de caractériser une pastille en termes de masse volumique, de porosité ouverte et de porosité fermée. Pour ce faire, la masse sèche de la pastille ( $m_s$ ) est pesée. Ensuite, la pastille est passée sous vide afin d'évacuer les espèces adsorbées dans la porosité ouverte avant d'être immergée dans un liquide. Sa masse immergée

( $m_i$ ) à l'intérieur de ce liquide est mesurée, puis la pastille est essuyée afin de retirer le surplus de liquide et de ne laisser que le liquide présent dans la porosité ouverte. Le liquide utilisé étant volatil, la pastille humide est placée dans une enceinte étanche avant d'être pesée pour déterminer sa masse humide ( $m_h$ ). En connaissant les masses pesées précédemment et la masse volumique du liquide utilisé ( $\rho_{liq}$ ), la masse volumique apparente ( $\rho_{app}$ ) peut être calculée à l'aide de la formule suivante :

$$\rho_{app} = \frac{\rho_{liq} m_s}{m_h - m_i} \quad (85)$$

La masse volumique du liquide est corrigée en fonction de sa température (mesurée lors de l'expérimentation).

La porosité ouverte ( $\phi_o$ ) et la porosité totale ( $\phi_t$ ) sont quantifiées à l'aide des formules suivantes :

$$\phi_o = 100 \frac{m_h - m_s}{m_h - m_i} \quad (86)$$

$$\phi_t = 100 \left( 1 - \frac{\rho_{app}}{\rho_{théo}} \right) \quad (87)$$

La porosité fermée est déduite de la porosité totale et de la porosité ouverte :

$$\phi_f = \phi_t - \phi_o \quad (88)$$

L'incertitude des résultats est habituellement donnée à  $\pm 0,2$  % en termes de porosités (ouverte et fermée) et à  $\pm 0,4$  % sur la densité frittée.

### 3.2.1 Sur simulant

Le liquide utilisé lors des essais réalisés sur simulant est de l'éthanol.

L'incertitude de la mesure est plus importante sur les échantillons de  $CeYO_{2-x}$ . En effet, la masse volumique théorique utilisée considère uniquement les phases  $CeO_2$  et  $Y_2O_3$ . Bien que les pastilles soient ré-oxydées sous air avant de réaliser la mesure de densité hydrostatique, une partie du  $Ce_2O_3$  formé lors du frittage est stable. La présence de cet oxyde, supposée sur les clichés MEB a été confirmée par DRX et entraîne une incertitude sur la densité relative, affectant également la porosité fermée. En supposant que la masse volumique théorique de la pastille ainsi constituée corresponde à la masse volumique théorique des différentes phases pondérées par leur pourcentage massique et dans le cas où il y aurait 5,0 % de  $Ce_2O_3$ , cela affecterait la porosité fermée de  $\pm 0,3$  %.

De plus, comme discuté dans la partie résultats (§ 3, p. 64), la ré-oxydation de l'échantillon a pu créer des fissures, libérant ainsi une partie de la porosité fermée qui est donc considérée comme ouverte. Les fissures en tant que telles constituent, vis-à-vis de cette analyse de la porosité. Ce phénomène dépendant de nombreux paramètres (conditions opératoires, réduction du matériau, répartition de la porosité...) il est très difficile de le quantifier et d'y attribuer une incertitude. Il a raisonnablement été choisi de donner les résultats avec une incertitude de  $\pm 1,5$  % dth sur la densité,  $\pm 0,6$  % sur la porosité ouverte et de  $\pm 0,9$  % sur la porosité fermée.

### 3.2.2 Sur matériaux plutonifères

Lors des essais réalisés sur des matériaux plutonifères, le liquide utilisé est du bromobenzène.

Lors de cette étude, la majorité des échantillons frittés présentent un rapport O/M égal à 2,00 après frittage. Dans le cas où le matériau est réduit, l'atmosphère inerte de la boîte-à-gants limite sa réoxydation. Aussi, son rapport O/M est déterminé expérimentalement parallèlement à l'analyse de densité hydrostatique et la masse volumique théorique associée à la stœchiométrie de l'échantillon est utilisée. En procédant ainsi, les résultats sont donnés avec une incertitude de  $\pm 0,2 \%$  sur la porosité ouverte et la porosité fermée et à  $\pm 0,4 \%$  sur la densité frittée.

### 3.3 Détermination de l'écart à la stœchiométrie en oxygène par thermogravimétrie

L'écart à la stœchiométrie en oxygène dans les combustibles  $(U_{1-y}Pu_y)O_{2-x}$ , également appelé rapport oxygène sur métal O/M ( $M = U + Pu$ ), est fixé par la température et le potentiel d'oxygène de l'atmosphère. Pour le déterminer, les échantillons d'oxydes mixtes  $(U_{1-y}Pu_y)O_{2-x}$  sont portés à  $900^\circ\text{C}$  sous balayage d'une atmosphère composée d'argon + 5 % de dihydrogène +  $\approx 24000$  vpm de  $\text{H}_2\text{O}$ . Dans ces conditions et pour une teneur en plutonium comprise entre 11 et 30 %  $\text{Pu}/(\text{U}+\text{Pu})$ , le rapport O/M est égal à 2,000. Trois cycles de 4 heures sont réalisés afin d'atteindre l'équilibre thermodynamique. Dans le cas des dioxydes de plutonium  $\text{PuO}_{2-x}$ , les pastilles subissent une remise à la stœchiométrie par traitement thermique de calcination, soit quatre heures à  $900^\circ\text{C}$  sous air reconstitué :  $\text{N}_2 + 20 \%$   $\text{O}_2$ . En faisant l'hypothèse que la différence de masse est uniquement liée à l'oxydation, le rapport O/M peut être calculé à partir de la formule suivante :

$$\frac{O}{M} = 2 - \frac{M_{(U,Pu)O_2}}{16} \left( \frac{m_f - m_i}{m_f} \right) \quad (89)$$

Compte tenu de l'incertitude sur la pesée et du fait du transport des pastilles depuis le four jusqu'à la balance, l'incertitude expérimentale sur la mesure du rapport O/M est estimée à 0,005.

### 3.4 Enrobage – polissage : la céramographie

#### 3.4.1 Sur simulant

Afin d'observer la microstructure des échantillons, les pastilles sont coupées en deux avec une tronçonneuse automatique équipée d'une scie diamantée (Struers, Accutom-5), puis enrobées dans une résine acrylique (Struers, ClaroCit Kit). L'échantillon ainsi enrobé est tout d'abord poli grossièrement à l'aide d'une polisseuse (Triefus, Surfex 89 201) équipée de disques en carbure de silicium de granulométrie décroissante (grades 320, 600 et 1200). Ensuite, un polissage fin est réalisé sur une autre polisseuse (Buehler, Phoenix Beta Vector) avec des draps et solutions diamantée de  $9 \mu\text{m}$ ,  $3 \mu\text{m}$  et pour finir  $1 \mu\text{m}$  ; chaque polissage dure 2 minutes. L'échantillon poli miroir a ensuite été observé en microscopie optique (Olympus, AX70).

### 3.4.2 Sur matériaux plutonifères

Dans un premier temps, l'échantillon (pastille frittée) est enrobé à froid dans une résine polyuréthane (SCANDIPLAST) afin de faciliter sa manipulation. L'échantillon est ensuite poli à cœur avec une polisseuse à plateau rotatif et des disques en carbure de silicium (SiC), de granulométrie décroissante allant de 58, 35, 22 à 15  $\mu\text{m}$  successivement. La durée de chacun de ces polissages est généralement de l'ordre de la minute. Un nettoyage de la surface est réalisé entre chaque étape de polissage à l'eau puis à l'éthanol. Enfin, le polissage final est réalisé sur un feutre recouvert d'une pâte diamantée de granulométrie moyenne d'environ 1  $\mu\text{m}$  pendant 20 minutes afin d'obtenir une surface d'aspect "poli miroir".

Les échantillons ainsi préparés sont examinés au microscope optique (Reichert-Jung) en boîte-à-gants sur coussin d'air. Afin de pouvoir étudier la structure granulaire des échantillons, leur surface est révélée par attaque chimique acide. Celle-ci crée un sillon à l'emplacement du joint de grains, dont la forme dépend du temps d'attaque et des valeurs relatives des tensions superficielles et intergranulaires.

Trois types de révélation par attaque chimique ont été mises en œuvre :

- L'attaque sélective  $\text{UO}_2$  dont la solution est composée de 25 mL d'eau distillée  $\text{H}_2\text{O}$ , de 1 mL d'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et de 2 mL d'eau oxygénée  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Elle est utilisée pour révéler les grains de  $\text{UO}_2$  ainsi que les microstructures locales, caractéristiques de zones riches en uranium pour des pastilles d'oxyde mixte.
- L'attaque sélective  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$  est réalisée à 70°C. La solution utilisée est composée de 20 mL d'eau distillée  $\text{H}_2\text{O}$ , de 1 mL d'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et de 1 mL d'hydrogénodifluorure d'ammonium  $(\text{NH}_4)\text{HF}_2$ . Elle révèle la microstructure de l'oxyde mixte. La solution employée étant d'acidité plus forte que celle de l'attaque  $\text{UO}_2$ , il est possible que les zones riches en uranium soient "grillées".
- L'attaque sélective  $\text{PuO}_2$  est effectuée à 70°C et la solution est constituée de 20 mL d'eau distillée  $\text{H}_2\text{O}$ , de 2 mL d'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , de 2 mL d'hydrogénodifluorure d'ammonium  $(\text{NH}_4)\text{HF}_2$  et de 2 mL d'acide fluorhydrique HF. Cette attaque est uniquement utilisée pour révéler la microstructure des pastilles de  $\text{PuO}_2$ .

### 3.5 Spectroscopie Auger

Le spectromètre Auger est constitué d'un canon électronique qui provoque l'éjection d'un électron situé sur une couche atomique interne de l'échantillon à analyser. Le trou d'électron ainsi formé est comblé par un électron provenant d'une couche supérieure. Celui-ci cause un dégagement d'énergie pouvant se traduire par l'émission d'un photon X ou par transmission (de l'énergie) à un électron qui va quitter l'atome, c'est l'électron Auger. Ce type d'électron possède une faible énergie, c'est pourquoi seuls ceux provenant des premières couches atomiques sortent de l'échantillon. Un détecteur détermine l'énergie de ces électrons, ce qui permet de déterminer la nature des atomes. Par ailleurs, le mode balayage permet de réaliser une cartographie chimique de la surface de l'échantillon. Cette analyse est limitée aux



éléments légers (de faible numéro atomique  $Z$ ) qui produisent plus d'électrons Auger que les atomes lourds privilégiant l'émission de photons X.

Les analyses ont été réalisées en utilisant un spectromètre Nanosonde Auger (VG Scientific, Microlab 310F) dont le diamètre de sonde est de 20 nm et la résolution en profondeur de 5 nm.

### 3.6 Spectroscopie photoélectronique X

La spectroscopie photoélectronique X (XPS) consiste à ioniser les atomes de la matière à étudier par des rayons X. Une quantité d'énergie minimale est nécessaire afin de rompre la liaison et d'extraire l'électron de l'atome considéré, c'est l'énergie de liaison ( $E_l$ ). L'énergie excédentaire est transmise à cet électron sous forme d'énergie cinétique ( $E_c$ ). L'énergie cinétique de ces photoélectrons est mesurée afin d'obtenir un spectre de l'intensité des électrons en fonction de l'énergie mesurée. Pour chacun des pics, l'énergie de liaison, caractéristique de la nature de l'atome, peut être déterminée par la relation d'Einstein :

$$E_l = h \times \nu - E_c \quad (90)$$

Étant donné que le faisceau est monochromatique, chaque photon X a la même énergie  $h \cdot \nu$  ;  $h$  étant la constante de Planck et  $\nu$  la fréquence de l'onde lumineuse incidente. Au-delà de l'identification de tous les éléments chimiques (sauf H) présents dans un solide, la spectroscopie XPS fournit des indications sur les liaisons chimiques existant entre l'atome sondé et ses voisins. Les variations des énergies de liaison des orbitales atomiques ("déplacements chimiques") peuvent être corrélées à des états de valence, de coordination ou des degrés d'oxydation définis. Il faut toutefois savoir que cette technique ne permet d'analyser que l'extrême surface des solides, de l'ordre de quelques nm. C'est pourquoi un décapage de la surface est souvent réalisé pour investiguer le matériau plus en profondeur.

Les caractérisations par spectroscopie de photoélectrons X (Thermo Scientific, K-Alpha XPS) ont été réalisées en utilisant un rayonnement X de type Al  $K\alpha$  monochromatique dont l'énergie de passage est de 40 eV. La taille de spot utilisée est de 200  $\mu\text{m}^2$  sur une profondeur d'environ 10 nm. De plus, l'utilisation d'un canon à ions argon à tension variable a permis de réaliser des profils en profondeur.

### 3.7 Microsonde de Castaing

Le micro-analyseur à sonde électronique, communément appelé microsonde de Castaing, permet une identification élémentaire des constituants d'un matériau. La technique repose sur la détection de l'émission X caractéristique d'un atome sous l'effet d'un bombardement électronique. La microsonde électronique utilisée (CAMECA SX100) est située hors boîte-à-gants. Pour cette raison, une décontamination des échantillons préalable à l'analyse est nécessaire.

Les échantillons analysés par microsonde subissent le même protocole que celui décrit pour les céramographies (Annexes, § 3.4, p 220). Une fois enrobés et polis miroir, les échantillons sont décontaminés. Pour ce faire, l'échantillon est plongé dans une solution décontaminante à

l'intérieur d'un bac à ultrasons. Ensuite, la contamination surfacique résiduelle est retirée à l'aide d'un ruban adhésif jusqu'à ce qu'aucune activité ne soit mesurée par sonde  $\alpha$  sur le ruban. Les échantillons ont ensuite été métallisés par dépôt de carbone afin d'assurer la conduction électronique nécessaire à l'acquisition.

Toutes les analyses ont été réalisées à une tension d'accélération des électrons de 20 kV et le courant de la sonde est compris entre 40 et 80 nA. La détection est assurée par quatre spectromètres d'analyse dispersive en longueur d'onde (WDS) équipés de plusieurs cristaux diffractant. Les raies U M $\alpha$  et Pu M $\beta$  sont traitées, extraites et analysées à l'aide de cristaux analyseurs de type PentaEryThritol (PET : C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>) et la raie O K $\alpha$  est traitée, extraite et analysée à l'aide d'un analyseur multicouche de type PC1 : W-Si. La surface et le volume sondés dans (U,Pu)O<sub>2</sub> dans ces conditions sont d'environ 1  $\mu\text{m}^2$  et 1  $\mu\text{m}^3$ .

Deux types d'analyses ont été réalisés avec cet instrument :

- Des cartographies ont été effectuées avec des résolutions horizontale et verticale de 1  $\mu\text{m}$  (déplacement de la platine) et un temps d'acquisition par point de 20 ms, sans soustraction du fond continu. Quatre cartographies d'environ 1 mm<sup>2</sup> (1024  $\times$  1024 pixels) ont été acquises par échantillon. Pour chaque champ, des cartographies en SE (électrons secondaires), oxygène, uranium et plutonium ont été acquises.
- Des profils quantitatifs verticaux ou horizontaux de 301, 401 ou 501 points de mesures ont été acquis avec un pas de 1  $\mu\text{m}$  (déplacement de la platine). Au moins un profil a été réalisé par cartographie, de manière à traverser des zones des trois phases (uranifère, plutonifère et enrobage). Le temps d'acquisition par point est de 15 s sur le pic et de 2  $\times$  5 s sur le fond continu (qui est soustrait pour la mesure quantitative), avec prise en compte de l'interférence de la raie U M $\gamma$  sur la raie Pu M $\beta$ . Les fractions massiques en oxygène, uranium et plutonium ont été déterminées par méthode ZAF. Les étalons utilisés sont une référence UO<sub>2</sub> pour l'uranium et l'oxygène et PuO<sub>2</sub> pour le plutonium. Les résultats des mesures quantitatives sont des teneurs massiques en uranium et plutonium (ainsi qu'en oxygène, avec une incertitude cependant trop élevée pour fournir une information d'intérêt). Seuls les résultats obtenus en des points dont la fraction massique totale est proche d'environ 100 %<sub>mas</sub> sont pertinents, les autres correspondant principalement à des mesures en des points tels que des porosités. Un rapport Pu/(U+Pu) massique peut donc être déterminé directement à partir des teneurs massiques en uranium et plutonium.

### 3.7.1 Traitement par la méthode *LANTINUM* : semi-quantification

La méthode *LANTINUM* permet la semi-quantification des cartographies en plutonium. Cette méthode consiste à comparer les niveaux de gris obtenus sur la cartographie Pu M $\beta$  à la teneur massique en plutonium (dans l'oxyde) mesurée le long d'un profil quantitatif sur le même pixel, dans le but de déterminer une relation affine entre ces deux valeurs.

Cette méthode permet donc d'estimer la teneur massique en plutonium associée à chaque pixel des cartographies, avec une incertitude importante. La teneur massique moyenne en

plutonium sur une cartographie peut ainsi être obtenue ainsi que la répartition surfacique par classe de teneurs en plutonium, pour lesquelles l'incertitude élevée de chaque pixel est compensée par le nombre importants de points (typiquement  $1024 \times 1024$ ). Par contre, cette méthode ne permet pas de déterminer directement un rapport Pu/(U+Pu), la fraction massique en uranium n'étant pas strictement connue. Une estimation peut cependant être réalisée en considérant un rapport O/M de 2,00, soit une fraction massique en oxygène d'environ 11,85 %<sub>mas</sub>, selon la Relation (91).

$$[Pu/(U + Pu)] = [%Pu]/88,15 \% \quad (91)$$

Ce rapport correspond en fait à un rapport Pu/(U+Pu+Am), bien que la teneur en américium soit trop faible pour être déterminée par microsonde. Il est donc désigné comme le rapport Pu/(U+Pu). Cette semi-quantification permet également de représenter les cartographies en plutonium en couleur sur la base de l'échelle donnée en Figure 112.

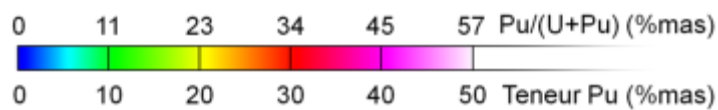


Figure 112. Échelle de couleur utilisée pour les cartographies semi-quantifiées en plutonium

### 3.7.2 Traitement par la méthode ANACONDA : séparation de phases [166]

La séparation en phases (uranifère, enrobage et plutonifère) dans chaque cartographie a été réalisée par la méthode ANACONDA. Cette méthode permet l'obtention d'images de répartition des phases en trois couleurs : bleu pour la phase uranifère de teneur en plutonium proche de 0 %<sub>mas</sub>, rouge pour la phase plutonifère de teneur proche de celle du mélange-mère (d'un rapport Pu/(U+Pu) annoncé de 29 %<sub>at</sub>), et vert pour l'enrobage, de teneur intermédiaire. La méthode ANACONDA fournit également les données suivantes : la fraction surfacique de chaque phase ; la teneur moyenne en plutonium et le rapport Pu/(U+Pu) dans chaque phase ; la fraction du plutonium par rapport au plutonium total dans chaque phase ; la répartition des amas des phases plutonifères et uranifères en classes de tailles ; la répartition du plutonium par classes de tailles d'amas plutonifères et la distribution des teneurs en Pu dans le mélange mère.

## 3.8 Diffraction de rayons X

La structure cristalline des échantillons sous forme de poudres (poudre brute, poudre frittée ou pastille frittée broyée) est identifiée par diffraction des rayons X (DRX). En effet, lorsqu'un faisceau de rayons X rencontre un cristal, celui-ci est diffracté dans des directions spécifiques (angles de diffraction) déterminées par la longueur d'onde du faisceau incident. Le diffractomètre de rayons X haute température (BRUKER, D8 Advance) a été utilisé en configuration Bragg-Brentano  $\theta$ - $\theta$ .

Ce dispositif, installé en boîte-à-gants, est équipé d'un tube en cuivre sans monochromateur avant ( $K\alpha_1 : \lambda = 1,5406 \text{ \AA} + K\alpha_2 : \lambda = 1,5444 \text{ \AA}$ ) utilisé à 40 kV et 40 mA et d'un détecteur rapide semi-linéaire (LynX'Eye) de plage angulaire  $3^\circ$  ( $2\theta$ ). Une chambre (MRI Physikalische Gerate GmbH TC-Radiation) de 0,5 L de volume permet de chauffer

l'échantillon jusqu'à 2000°C. Elle est composée d'un ruban assurant le chauffage direct sous lequel est positionné le thermocouple de contrôle et sur lequel est déposée la poudre. Un élément radiant assure un chauffage complémentaire tout en servant de bouclier thermique. Des rubans en molybdène et en platine ont été utilisés respectivement pour les atmosphères réductrices et oxydantes. Après chaque changement de ruban chauffant et/ou de thermocouple, la température est calibrée à l'aide d'un matériau de référence dont les paramètres de maille en fonction de la température sont connus. L'incertitude sur la température est de  $\pm 10^\circ\text{C}$ .

Environ 30 mg de poudre sont déposés au centre du ruban ainsi que quelques gouttes d'éthanol afin d'obtenir une fine couche après évaporation et de couvrir au mieux la surface du ruban et ainsi limiter sa contribution au diffractogramme. Avant chaque mesure, un réglage du zéro angulaire (rocking curve) et du déplacement selon l'axe z est effectué. L'enceinte chauffante est fermée, purgée sous un vide de  $10^{-5}$  mbar puis placée sous flux gazeux avec un débit de  $5 \text{ L.h}^{-1}$ .

Les diffractogrammes sont enregistrés entre  $18$  et  $145^\circ$  ( $2\theta$ ) en utilisant un temps de comptage de  $0,2$  s par pas. En considérant la largeur moyenne des pics de diffraction, un pas de  $0,02^\circ$  suffit à fournir un nombre de données expérimentales adéquat permettant un affinement de qualité ( $\approx 10$  points expérimentaux au-dessus de la largeur à mi-hauteur).

#### 4 Traitement des courbes de dérivées dilatométriques

Le tracé de la dérivée de la mesure dilatométrique permet d'identifier les températures caractéristiques du frittage : température de début et de fin de densification, domaine de température dans laquelle la vitesse de densification est maximale ainsi que la valeur de vitesse de densification maximale. Les différents tracés réalisés afin d'identifier ces données sont présentés en Figure 113 pour les pôles purs et les mélanges mères et en Figure 114 pour les mélanges dilués. L'ensemble des données obtenues à partir de ces courbes sont récapitulées dans le Tableau 47.

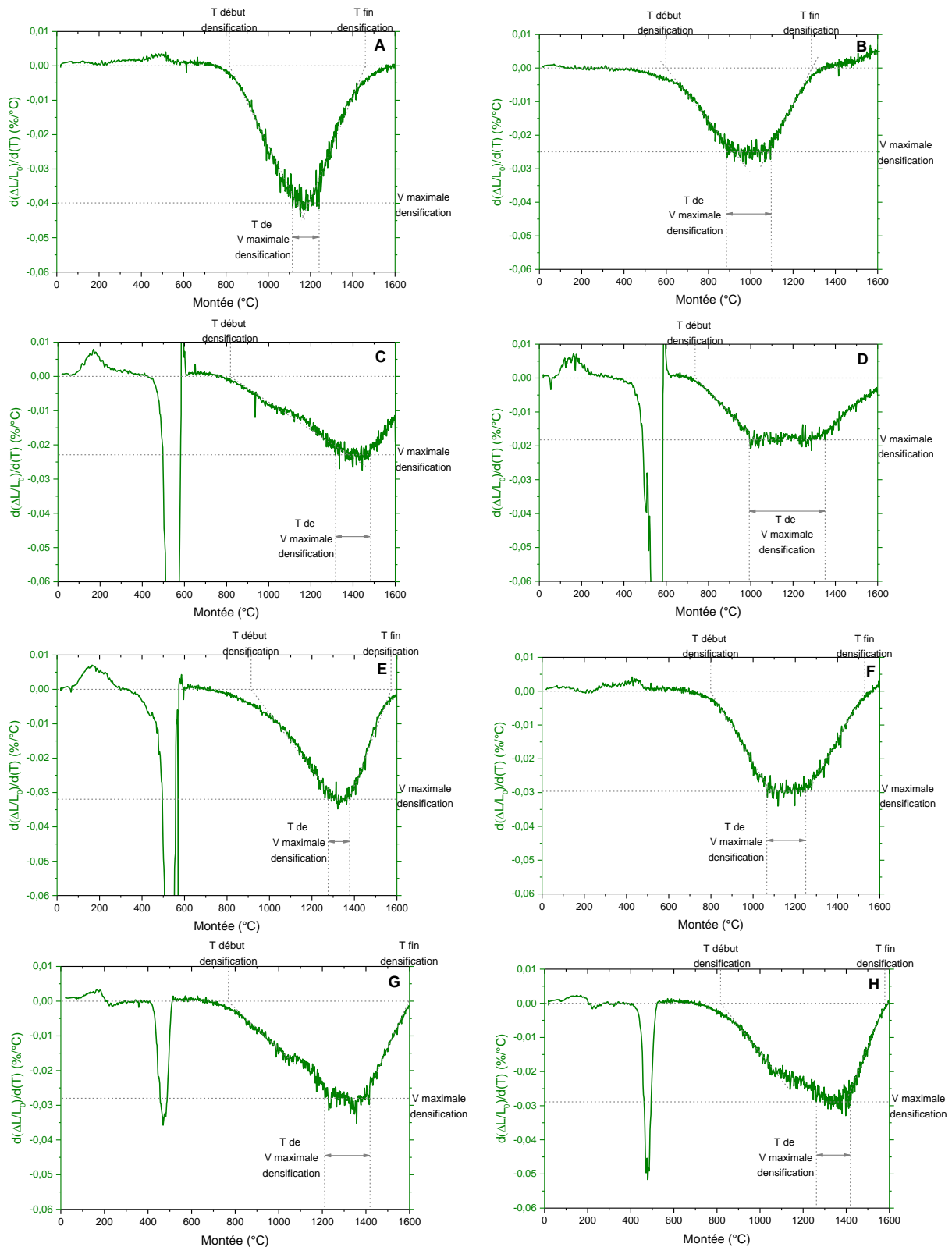


Figure 113. Courbes dérivées du retrait dilatométrique en fonction de la température lors du frittage à 1600°C sous Ar / 4 %H<sub>2</sub> + 1200 vpm de H<sub>2</sub>O, des pôles purs broyés A) UO<sub>2</sub> TU2-48, B) PuO<sub>2</sub> M401, C) U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ex-oxalique, D) U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ex-oxalique carbone et E) U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ex-UO<sub>2</sub> et des mélanges mères F) sans U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, G) avec U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ex-oxalique carbone et H) avec U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ex-UO<sub>2</sub>

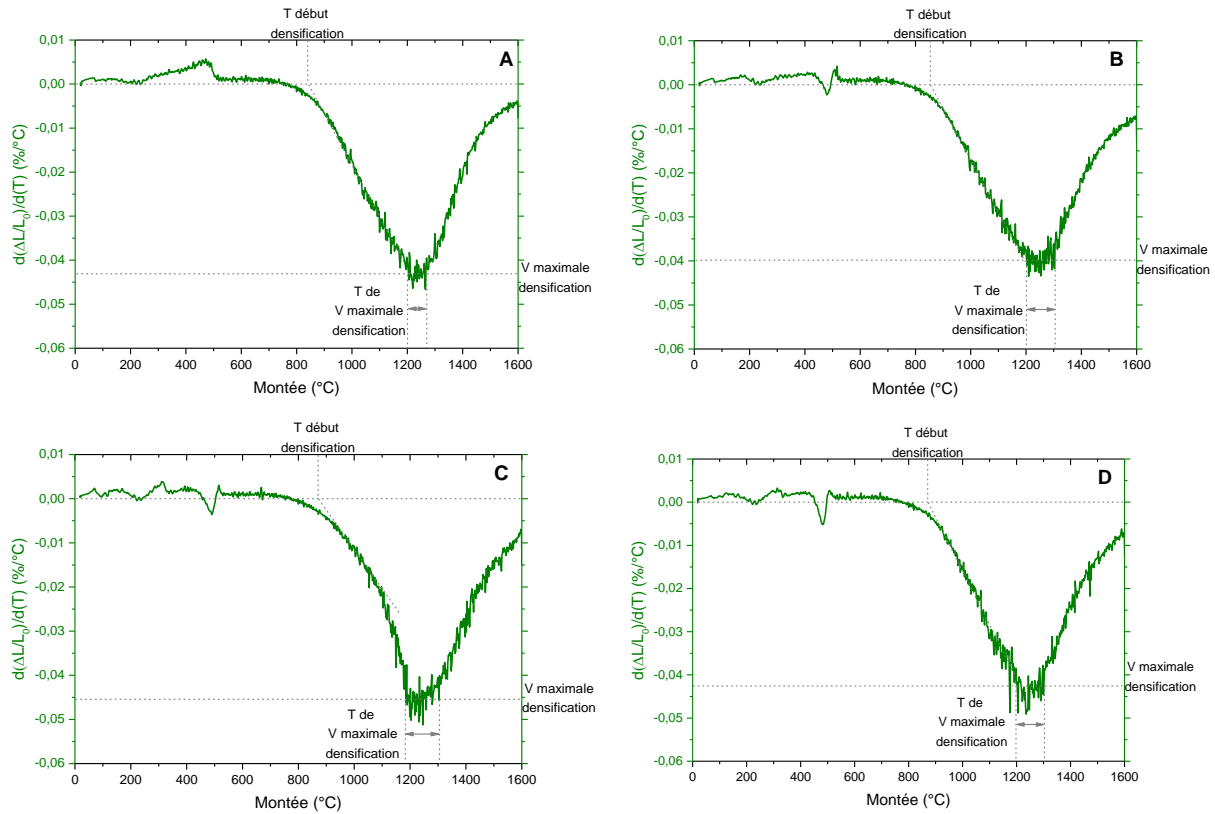


Figure 114. Courbes dérivée du retrait dilatométrique en fonction de la température lors du frittage à 1600°C sous Ar / 4 %H<sub>2</sub> + 1200 vpm de H<sub>2</sub>O des mélanges dilués A) sans U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, B) avec U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ex-oxalique, C) avec U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ex-oxalique carbone et D) avec U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ex-UO<sub>2</sub>

Tableau 47. Données obtenues à partir des courbes de dérivées dilatométriques

Echantillon	T début densification (°C)	T fin densification (°C)	Domaine de vitesse max densification (°C)	Vitesse max densification (%/°C)
Pôles purs				
UO <sub>2</sub>	800	1450	1100 – 1250 (150)	- 0,040
PuO <sub>2</sub>	600	1300	900 – 1100 (200)	- 0,025
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ex-oxalique	800	-	1300 – 1500 (200)	- 0,023
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ex-oxalique carbone	750	-	1000 – 1350 (350)	- 0,018
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ex-UO <sub>2</sub>	900	1550	1250 – 1350 (100)	- 0,032
Mélanges mères				
Sans U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	800	1550	1050 - 1250	- 0,029
Avec U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ex-oxalique	ND	ND	ND	ND
Avec U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ex-oxalique carbone	800	1600	1200 - 1400	- 0,028
Avec U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ex-UO <sub>2</sub>	800	1600	1250 - 1400	- 0,029
Mélanges dilués				
Dilué sans U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	850	-	1200 - 1300	- 0,043
Dilué avec U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ex-oxalique	850	-	1200 - 1300	- 0,040
Dilué avec U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ex-oxalique carbone	850	-	1200 - 1300	- 0,045
Dilué avec U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ex-UO <sub>2</sub>	850	-	1200 - 1300	- 0,043

## 5 Méthode des intercepts

Afin d'estimer la taille des grains révélée par attaque chimique (Annexes, § 3.4.2, p. 221), une méthode simple et rapide consiste à tracer des lignes de longueur connue. La longueur est ici mesurée en pixel via ImageJ et convertie en  $\mu\text{m}$  à partir de l'échelle présente sur les clichés. Il suffit ensuite de compter le nombre de grains traversés par cette ligne et de diviser la longueur de la ligne (ici en  $\mu\text{m}$ ) par ce nombre de grains. Cela permet d'obtenir une taille de grains moyenne. Afin d'affiner ce résultat, il est nécessaire de tracer plusieurs lignes, ici 4, et de moyenniser le résultat obtenu. Chacune des lignes doit traverser des grains qui ne sont pas comptabilisés, et donc traversés, par une autre ligne comme le montrent le tracé des intercepts présentés en Figure 115.

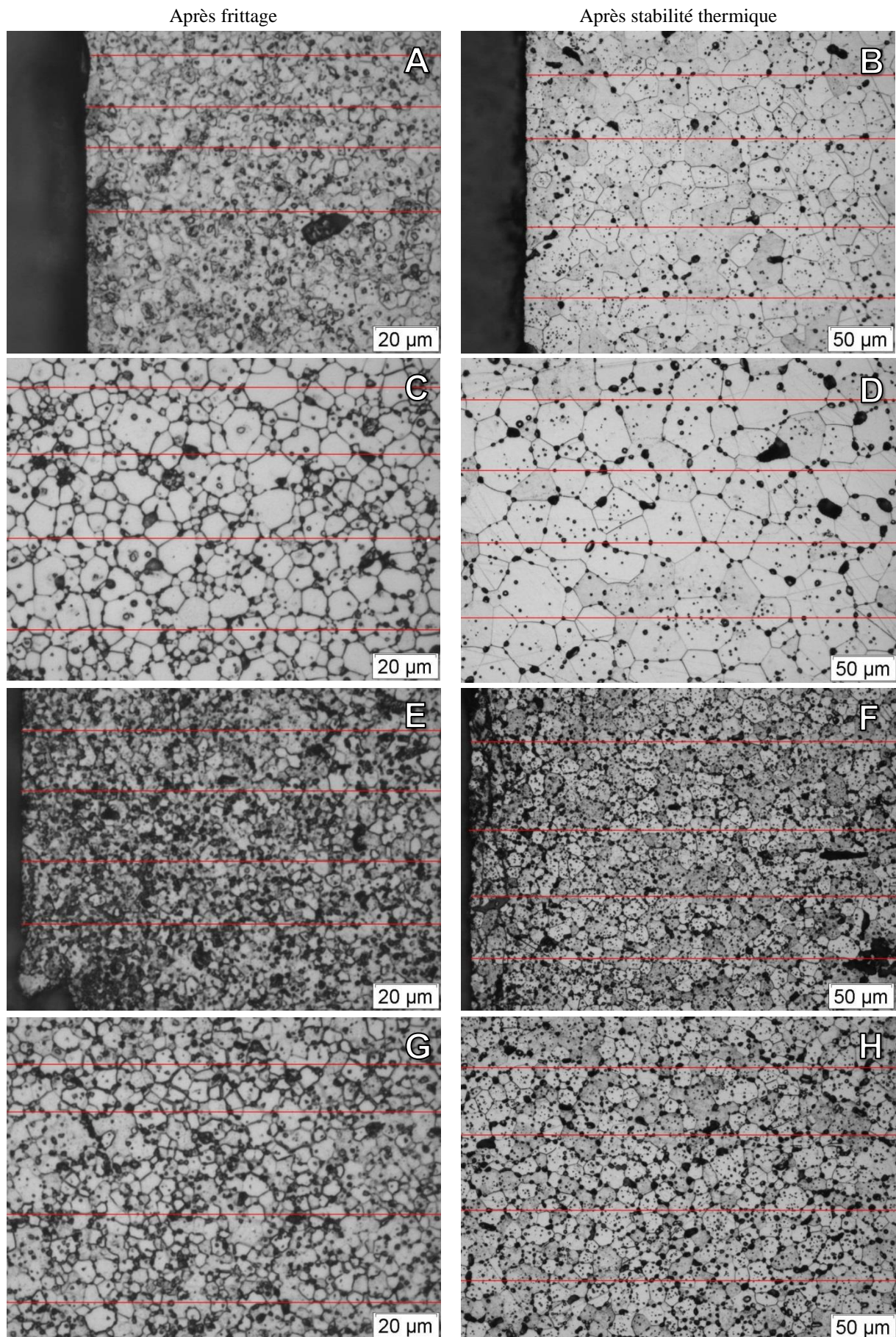


Figure 115. Clichés obtenus par céramographie après attaque  $(U,Pu)O_2$  sur le bord et au cœur de pastilles frittées sous  $Ar / 4 \%H_2 + 1200 \text{ vpm de } H_2O$  : A) et C) sans  $U_3O_8$ , E) et G) avec  $U_3O_8$  ex-oxalique et après le test de stabilité thermique : B) et D) sans  $U_3O_8$ , F) et H) avec  $U_3O_8$  ex-oxalique; les



traits rouges représentant les intercepts utilisés pour comptabiliser les grains

La longueur de chacune des lignes de chaque cliché, le nombre de grains comptabilisés avec cette méthode ainsi que la taille moyenne des grains sont présentés dans le Tableau 48.

Tableau 48. Détermination de la taille de grains moyenne par la méthode des intercepts

Echantillon	Intercept n°	Longueur de l'intercept (pixels / $\mu\text{m}$ )	Nombre de grains traversés	Taille moyenne des grains ( $\mu\text{m}$ )	Taille moyenne des grains échantillon ( $\mu\text{m}$ )
Mélange sans $\text{U}_3\text{O}_8$ après frittage, bord (A)	1	837 / 113,9	32	3,6	$3,7 \pm 0,4$
	2	847 / 115,2	35	3,3	
	3	849 / 115,5	30	3,9	
	4	846 / 115,1	28	4,1	
Mélange sans $\text{U}_3\text{O}_8$ après ST, bord (B)	1	882 / 304,1	14	21,7	$18,1 \pm 2,4$
	2	881 / 303,8	18	16,9	
	3	881 / 303,8	18	16,9	
	4	886 / 305,5	18	17,0	
Mélange sans $\text{U}_3\text{O}_8$ après frittage, cœur (C)	1	1040 / 141,5	25	5,7	$5,5 \pm 0,4$
	2	1040 / 141,5	25	5,7	
	3	1040 / 141,5	25	5,7	
	4	1040 / 141,5	29	4,9	
Mélange sans $\text{U}_3\text{O}_8$ après ST, cœur (D)	1	1040 / 358,6	14	25,6	$26,6 \pm 1,1$
	2	1040 / 358,6	13	27,6	
	3	1040 / 358,6	14	25,6	
	4	1040 / 358,6	13	27,6	
Mélange avec $\text{U}_3\text{O}_8$ ex-oxalique après frittage, bord (E)	1	1000 / 136,1	34	4,0	$3,6 \pm 0,4$
	2	1002 / 136,3	37	3,7	
	3	1000 / 136,1	39	3,5	
	4	1000 / 136,1	43	3,2	
Mélange avec $\text{U}_3\text{O}_8$ ex-oxalique après ST, bord (F)	1	1016 / 350,3	37	9,5	$9,6 \pm 0,6$
	2	1019 / 351,4	40	8,8	
	3	1019 / 351,4	36	9,8	
	4	1016 / 350,3	34	10,3	
Mélange avec $\text{U}_3\text{O}_8$ ex-oxalique après frittage, cœur (G)	1	1040 / 141,5	29	4,9	$4,5 \pm 0,5$
	2	1040 / 141,5	31	4,6	
	3	1040 / 141,5	37	3,8	
	4	1040 / 141,5	29	4,9	
Mélange avec $\text{U}_3\text{O}_8$ ex-oxalique après ST, cœur (H)	1	1040 / 358,6	33	10,9	$12,7 \pm 1,4$
	2	1040 / 358,6	26	13,8	
	3	1040 / 358,6	29	12,4	
	4	1040 / 358,6	26	13,8	

Comme l'illustre le Tableau 48, la dispersion des valeurs obtenues par une telle méthode peut être importante. Les incertitudes données correspondent aux dispersions entre les valeurs obtenues pour chaque champ (écart-type des valeurs divisé par la racine du nombre de valeurs) donnée avec un facteur d'élargissement  $k = 2$ . L'incertitude obtenue permet alors de pouvoir interpréter les différentes valeurs de tailles de grains obtenues pour chaque échantillon. Toutefois, les valeurs obtenues par la méthode des intercepts et les incertitudes

associées sont relatives entre elles dans la mesure où cette technique n'a pas été recalée avec un échantillon de référence. Lors de cette étude, l'intercomparaison entre les échantillons analysés est suffisante.

## 6 Caractérisation de la taille des pores par analyse d'images

La distribution en taille des pores a été caractérisée par traitement d'image avec le logiciel ImageJ. Dans un premier temps, le cliché obtenu par céramographie est binarisé (image convertie en noir et blanc) afin de définir la porosité, voir Figure 116.

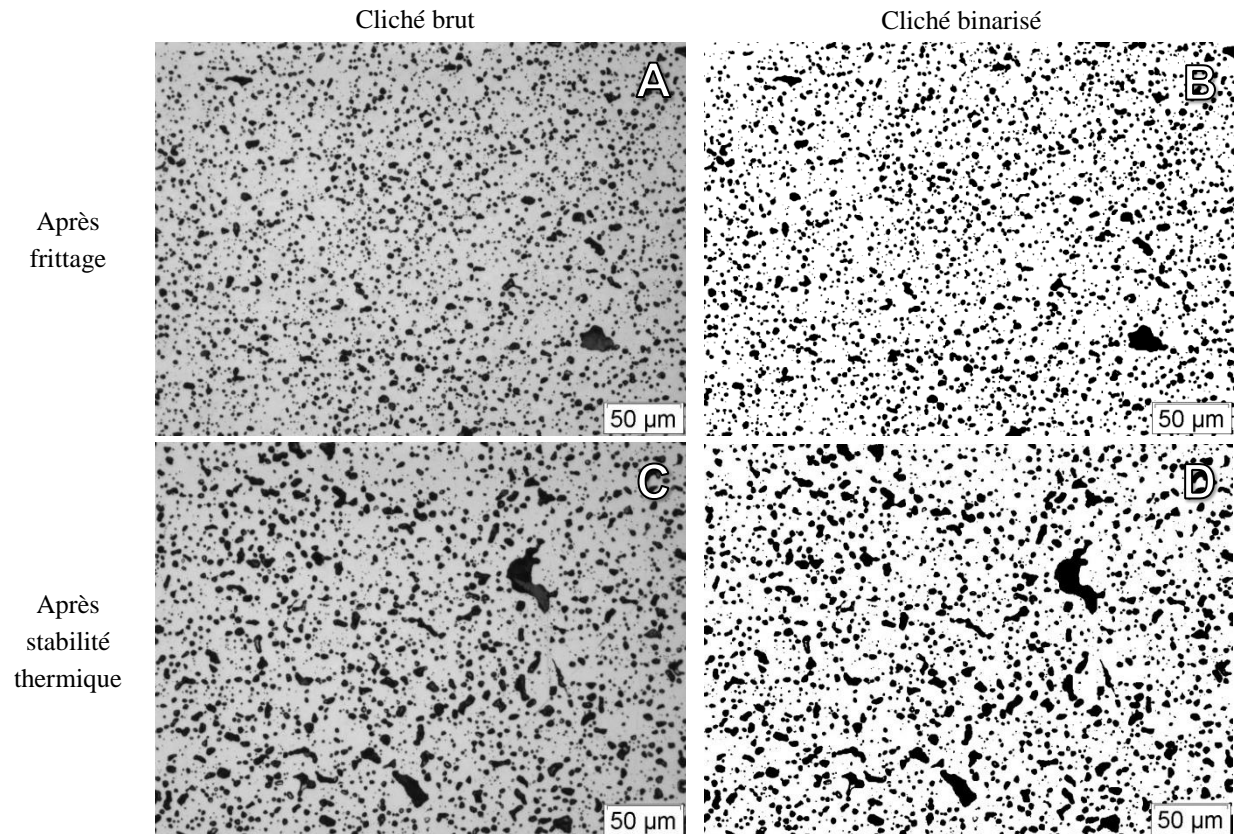


Figure 116. Clichés obtenus par céramographie au cœur d'une pastille de mélange mère avec  $U_3O_8$  ex-oxalique carbone frittée sous Ar / 4 % $H_2$  + 1200 vpm de  $H_2O$  A) après frittage et C) après stabilité thermique, les clichés binarisés correspondants sont B) et D), respectivement

L'échelle de l'image a ensuite été convertie d'une mesure en pixels à une longueur physique, ici les  $\mu m$  à partir de la barre d'échelle présente sur les clichés en Figure 116. La surface des différents pores est mesurée et est donnée en  $\mu m^2$ . Cette surface est ensuite convertie en diamètre de cercle équivalent (DCE) afin de faciliter la comparaison de distribution de porosité entre les différents échantillons. Afin d'éviter de prendre en compte des artefacts pouvant être dus à ce type de traitement, les surfaces inférieures à 16 pixels<sup>2</sup>, soit un DCE inférieur à 1,6  $\mu m$  ne sont pas pris en compte lors de la réalisation de la distribution de la porosité.

Afin de réaliser un histogramme représentant cette distribution, le nombre de classes K est déterminé à partir de la racine du nombre d'éléments N :

$$K = \sqrt{N} \quad (92)$$

Ensuite, l'intervalle de classe  $h$  est calculé à partir de l'amplitude de gamme de  $N$  divisé par le nombre de classe  $K$ .

$$h = \frac{\text{Max}(N) - \text{Min}(N)}{K} \quad (93)$$

Les distributions de porosité ainsi obtenues sont présentées en Figure 117 et sont discutés dans le Chapitre IV, § 2.3.1, p. 156.

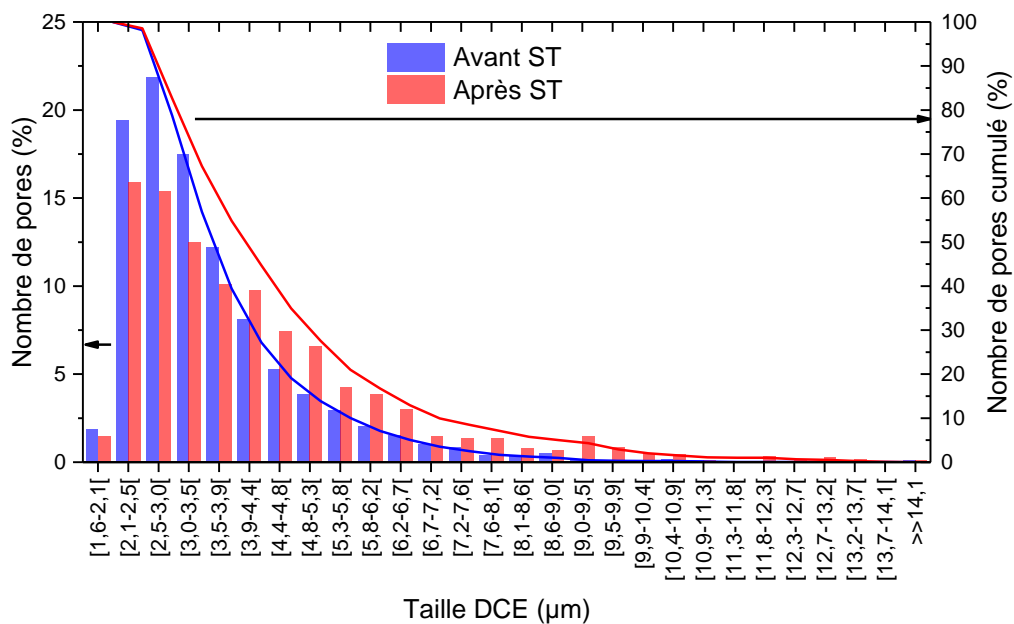


Figure 117. Distribution de la porosité et nombre de pores cumulé dans la pastille de mélange mère avec  $U_3O_8$  ex-oxalique carbone frittée sous  $Ar / 4 \%H_2 + 1200$  vpm de  $H_2O$  avant et après le test de stabilité thermique

**DIFFUSION RESTREINTE**

**Résumé**

Dans le but de fabriquer des combustibles de type oxyde mixte (MOX = (U,Pu)O<sub>2</sub>) pour les réacteurs nucléaires du futur, l'ajout d'un nouvel intrant, l'octaoxyde de triuranium (U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>), est envisagé. Ces travaux de thèse portent sur l'influence de cet ajout pendant le frittage du MOX, ainsi que sur la stabilité dimensionnelle des pastilles frittées lors de recuits. Ces premiers essais ont révélé une dé-densification à haute température des pastilles incorporant une poudre d'U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> lorsqu'elle était issue d'une synthèse oxalique.

Ce phénomène indésirable a été étudié sur un simulant inactif : un oxyde de cérium synthétisé par voie oxalique, afin de développer les techniques expérimentales et les protocoles d'analyse. Les résultats ont mis en évidence le lien entre la présence d'impuretés carbonées et le phénomène de dé-densification. De plus, l'évolution de la dé-densification a été observée pour la première fois, par micro-tomographie X *in situ* au cours du frittage.

L'étude appliquée au combustible MOX a confirmé le rôle majeur des impuretés carbonées lors du frittage. Les évolutions microstructurales, la quantification des espèces carbonées relâchées pendant le frittage et l'analyse des gaz piégés dans les pores du matériau fritté ont de plus conduit à identifier un mécanisme de dé-densification. Enfin, une modélisation du comportement thermomécanique du combustible sous l'effet de la pressurisation des pores, a permis de conforter le mécanisme envisagé. Fort de cette connaissance, un nouveau cycle de frittage a pu alors être proposé et mis en application avec succès pour limiter les effets de ce phénomène.

**Mots clés :** actinides, Oxyde mixte d'uranium et de plutonium (MOX), frittage, carbone, dé-densification, gonflement.

---

**Abstract**

In order to manufacture mixed-oxide fuels, also known as MOX ((U,Pu)O<sub>2</sub>) for the next generation of nuclear reactors, the use of triuranium octoxide (U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) was considered in this study. This PhD work focuses on the impact of this addition on MOX sintering and on the dimensional stability of sintered pellets during annealing. Initial experiments revealed a de-densification phenomenon at high temperature in the pellets containing U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> synthesized from an oxalic route.

This undesirable phenomenon was studied on an inactive surrogate: a cerium oxide synthesized from an oxalic route in order to develop experimental techniques and protocols. The relationship between the presence of carbon impurities in the powders and the de-densification phenomenon was proven. Moreover, this de-densification phenomenon was observed *in situ* for the first time by using X-ray microtomography during sintering.

The study of MOX fuels confirmed the major role of carbon impurities. The microstructural evolutions, the quantification of the carbon species released during sintering and the analysis of gases trapped inside the porosity of the sintered material led to the determination of a de-densification mechanism. Finally, a thermomechanical modelling of the fuel behavior under the effect of pore pressurization allows consolidating the proposed mechanism. Based on these results, a new sintering cycle was proposed and the first trials successfully limited the impact of the de-densification phenomenon.

**Keywords:** actinides, uranium and plutonium mixed-oxide (MOX), sintering, carbon, de-densification, swelling.

---