



HAL
open science

**Granulation de suspensions concentrées UO₂/PuO₂ :
application à l'élaboration de compacts granulaires
denses par pressage et à leur caractérisation structurale
post frittage**

Florian La Lumia

► **To cite this version:**

Florian La Lumia. Granulation de suspensions concentrées UO₂/PuO₂ : application à l'élaboration de compacts granulaires denses par pressage et à leur caractérisation structurale post frittage. Matériaux. Université de Limoges, 2019. Français. NNT : 2019LIMO0076 . tel-04811582

HAL Id: tel-04811582

<https://theses.hal.science/tel-04811582v1>

Submitted on 29 Nov 2024

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

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

Université de Limoges

**Ecole Doctorale Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique et
Energétique (ED 609)**

Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER)

Thèse pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université de Limoges
Sciences des Matériaux

Présentée et soutenue le 18 octobre 2019 par
Florian La Lumia

**Granulation de suspensions concentrées UO_2/PuO_2 : application à
l'élaboration de compacts granulaires denses par pressage et à leur
caractérisation structurale post frittage**

Directrice de thèse

Cécile PAGNOUX, Professeur des Universités, IRCER / ENSCI-ENSIL, Université de Limoges

Co-directeur de thèse

Guillaume BERNARD-GRANGER, Directeur de recherche, CEA Marcoule

Encadrante

Laure RAMOND, Docteur, Ingénieur chercheur, CEA Marcoule

JURY :

Rapporteurs

David CORNU, Professeur des Universités, IEM / ENSCM, Université de Montpellier

Graziella GOGLIO, Professeur des Universités, ICMCB, Université de Bordeaux

Examineurs

Thierry GERVAIS, Docteur, Ingénieur de recherche, Orano MELOX

Sophie GUILLEMET, Directeur de recherche, CIRIMAT, Université de Toulouse

Stéphane GRANDJEAN, Directeur de recherche, CEA Marcoule

Invité

Manuel MIGUIRDITCHIAN, Docteur, Chef de projet, CEA Marcoule



« Au cerf la bière, au sanglier le barbier »



Remerciements

Cette étude a été menée en partie à l'Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER) de Limoges (1^{ère} année), et en partie au Commissariat à l'Energie Atomique et aux énergies alternatives, sur le site de Marcoule (2^{ème} et 3^{ème} année), dans le Laboratoire d'études des procédés de Fabrication des Combustibles (LFC).

Côté IRCER, je remercie Thierry CHARTIER et son successeur Philippe THOMAS de m'avoir accueilli au laboratoire pour réaliser la première partie de ma thèse dans les meilleures conditions. Je remercie également ma directrice de thèse Cécile PAGNOUX. Nos échanges m'ont permis de tirer le meilleur parti de mes expérimentations, en bénéficiant de votre expérience dans différentes problématiques du domaine des suspensions céramiques. Malgré la distance après être arrivé au CEA, ces échanges ont continué et ont pleinement contribué au succès de la thèse. Ainsi donc, un grand merci à vous. Côté CEA, je remercie Sylvie PILLON, ancienne chef du LFC et son successeur Florent LEMONT de m'avoir donné l'opportunité de réaliser la seconde partie de ma thèse au CEA et pour l'accueil qu'ils m'ont réservé.

J'aimerais ensuite remercier David CORNU et Graziella GOGGIO d'avoir accepté la lourde tâche de rapporteur ainsi que Sophie GUILLEMET d'avoir présidé mon jury de thèse. Un grand merci également à Thierry GERVAIS et Stéphane GRANDJEAN d'avoir accepté d'évaluer mes travaux.

Ma thèse n'aurait pas été ce qu'elle fut sans l'encadrement dont j'ai bénéficié, que ce soit au CEA ou à l'IRCER. Je remercie Anne AIMABLE et Marguerite BIENIA de l'IRCER pour la formation et l'assistance sur certains appareils indispensables pour ma thèse, Patrice DUPORT et Yann LAUNAY du pôle microscopie ainsi que Solange DEGOT et Marina SOUSTRE du pôle CARMALIM. Merci également à Sandra BLANCHET et Mickaël LACROIX de l'ENSCI pour la formation et l'assistance sur le matériel des salles de TP.

Au CEA, je remercie tout particulièrement Laure RAMOND et Guillaume BERNARD-GRANGER pour m'avoir supporté et accompagné au quotidien, pour leurs conseils judicieux et leur passion pour la céramique, qu'ils ont su me donner. Cela a été un réel plaisir de travailler avec vous et je vous suis reconnaissant de m'avoir poussé à donner le meilleur de moi-même. Un second merci à vous, qui, avec Cécile PAGNOUX, m'avez aidé à valoriser mes travaux en me conseillant lors de la rédaction des articles scientifiques et de mon manuscrit.

La recherche est toujours un travail d'équipe, et ceci est particulièrement vrai quand on travaille avec du plutonium. Un grand merci à l'ensemble du personnel de l'INB Atalante, en particulier le LFC bien sûr, mais aussi le LCC (Laboratoire de Caractérisation des Combustibles), pour leur disponibilité, leur gentillesse et leur contribution à mes travaux. Au-delà des aspects scientifiques, vous avez tous contribué à faire de ma thèse une aventure humaine très enrichissante. D'autre part, je remercie le personnel du SPR et du SEAT (Service d'Exploitation d'Atalante) pour m'avoir permis de travailler en toute sécurité, le personnel de la société ENDEL (décontamination/assainissement) et celui des ateliers électrique et mécanique d'Atalante (société CIMAT) pour avoir satisfait à mes caprices. Sans eux, je n'aurais jamais pu implanter certains appareils indispensables pour mener cette thèse à bien.

Je ne m'aventurerais pas à énoncer tous les noms car la liste est longue, mais je tenais tout de même à consacrer quelques lignes à certaines personnes. Ma première pensée va à Philippe COSTE. Ta disponibilité, ta joie de vivre et ton humour font de toi une personne attachante que je suis heureux d'avoir rencontré. Apprendre à tes côtés les « ficelles du métier » du travail en chaud a été pour moi un réel plaisir. Grâce à toi, mon quotidien au L7 et le travail en boîte-à-gants ont été bien plus agréables. Je tiens à saluer Jean-Noël

BOUTINAUD et Hubert FAURE du SEAT ainsi que messieurs les « décontas » Philippe SASTRE, Erick PAPELOREY (what's up, doc ?) et Frédéric DIAZ, qui ont travaillé sans relâche sur « ma » boîte à gants pour l'assainir et y installer mes joujoux préférés. Je remercie également Jean-Philippe BAYLE du LFC (♫ J-Phi des idées de génie ♫) pour son aide et son expertise en matière de presses (PressMan™).

Enfin, je souhaite consacrer une partie de ces remerciements à mes amis thésards, stagiaires et postdocs qui ont partagé avec moi les locaux, les laboratoires et les pauses. A l'IRCER : Hatim LAADOUA, Alice DOLMAIRE, Khaoula LEBDIOUA, Florian REJASSE, Baptiste CROISSANT et Arish DASAN.

Et au CEA : Vincent FIEGEL, Paul ESTEVENON, Gaël LOUBERT, Lénaïc DESFOUGERES, Martin LEBLANC, Julia HIDALGO, Nicolas HIBERT, Brandon PERRIN, Jérémie FONDARD, Pierre-François MOUGARD-CAMACHO, Marion LE GUELLEC, Julie SIMEON, Cébastien CHAMBON, David DIAZ, Dalya AL KATTAN, Emeline CRAFF, Marc CLEMENT, Jérémy LANDES et Meghan ALIBERT. Je vous souhaite à tous une très bonne continuation.

Je remercie également tous les membres de l'AISTHER (Association Inter Sites des Thésards du Rhône), qui ont organisé des sorties m'ayant permis de découvrir des installations scientifiques hors du commun (ITER, JRC, etc.) et des soirées grâce auxquelles j'ai pu m'évader de temps en temps de ma thèse.

Je termine les remerciements par ceux qui me tiennent le plus à cœur et ils sont destinés à ma famille. Un énorme merci à mes parents pour leur aide et leur soutien dans les moments importants de ma vie. Un clin d'œil à ma sœur Myrtille, à mes grands-parents, mes oncles et tantes, mes cousins et cousines.

Enfin, je termine par le remerciement le plus important pour moi et celui-ci est destiné à ma chérie Ségolène. Tu m'as toujours soutenu lors de cette thèse, et ce même si je n'ai pas été facile à supporter tous les jours. Je te remercie pour la vie que nous avons ensemble et à laquelle tu apportes toute sa saveur.



Droits d'auteurs

Cette création est mise à disposition selon le Contrat :

« **Attribution-Pas d'Utilisation Commerciale-Pas de modification 3.0 France** »

disponible en ligne : <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/fr/>



Sommaire

Introduction	8
Chapitre I. Etat de l'art et bibliographie	12
I.1. La fabrication du combustible MOX par voie sèche	12
I.2. Les suspensions colloïdales et l'interface oxyde/eau liquide	17
I.3. La rhéologie des suspensions concentrées	29
I.4. La granulation cryogénique et comparaison avec l'atomisation-séchage	39
I.5. Structure cristallographique des oxydes d'uranium, de plutonium et des combustibles MOX	62
I.6. Généralités sur le frittage des céramiques [97,98,130,131]	63
I.7. Le frittage du combustible MOX	71
Chapitre II. Matières premières et techniques expérimentales	74
II.1. Matières premières	74
II.2. Appareils et protocoles expérimentaux	82
II.3. Caractérisations des pastilles frittées	89
Chapitre III. Dispersion des poudres en milieu aqueux - étude des suspensions	95
III.1. Comportement électrocinétique des poudres en suspension	95
III.2. Rhéologie des suspensions concentrées	115
III.3. Conclusions sur la dispersion des suspensions	126
Chapitre IV. Granulation cryogénique des suspensions	129
IV.1. Granulation cryogénique de suspensions de TiO_2 - Y_2O_3	129
IV.2. Granulation cryogénique de suspensions d' UO_2 et d' UO_2 - PuO_2	147
IV.3. Conclusions sur la granulation cryogénique	155
Chapitre V. Pressage, frittage et caractérisation des pastilles	157
V.1. Pressage des granules	157
V.2. Frittage des pastilles et caractérisation	162
V.3. Conclusion sur le pressage et le frittage des pastilles	180
Conclusion générale	184
Références bibliographiques	188
Annexes	195
Table des illustrations	199
Table des tableaux	208
Table des matières	210





Introduction

Le cycle du combustible nucléaire

Pour des raisons d'indépendance énergétique et économique, la France a démarré après le premier choc pétrolier (1973) un programme de construction de centrales nucléaires. Actuellement, le parc français compte 58 réacteurs nucléaires, tous de type Réacteur à Eau Légère (REL). Les réacteurs nucléaires REL utilisent des combustibles d'oxydes d'uranium enrichis pour fonctionner. Les combustibles usés (irradiés) issus de ces réacteurs contiennent des éléments valorisables, en particulier le plutonium (élément contenant des isotopes fissiles) qui se forme lors du séjour du combustible en réacteur. Afin de gérer de manière durable les matières nucléaires selon un cycle fermé (présenté sur la Figure 1), la France a choisi de retraiter ses combustibles usés pour en séparer les produits de fission et en récupérer la matière fissile contenue, dont notamment l'uranium et le plutonium (procédé PUREX mis en œuvre dans l'usine Orano de La Hague). Le plutonium est ensuite utilisé en mélange avec de l'uranium appauvri pour fabriquer de nouveaux combustibles oxydes, appelés combustibles MOX (pour Mélange d'OXYdes ou Mixed OXides) et fabriqués à l'usine Orano MELOX (Marcoule). L'uranium appauvri provient quant à lui de la fabrication de l'uranium enrichi (sous-produit de l'étape d'enrichissement de l'uranium). Le recyclage du plutonium par l'utilisation du MOX présente plusieurs avantages, dont notamment d'économiser environ 25% des ressources d'uranium naturel et aussi de diminuer la quantité, l'activité et la durée de vie des déchets nucléaires ultimes.

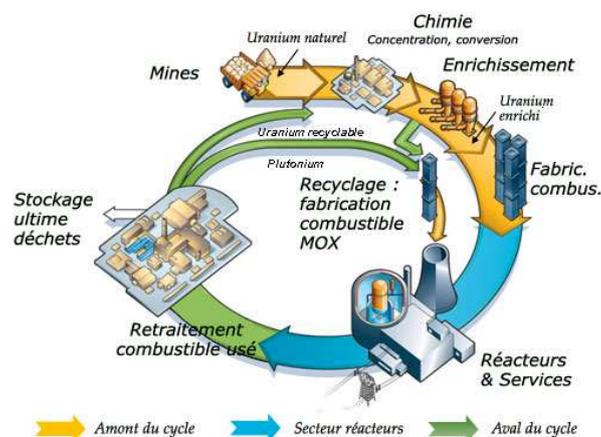


Figure 1 : Cycle du combustible nucléaire.

Contexte et objectifs de la thèse

Le procédé de fabrication du MOX actuellement mis en œuvre industriellement (procédé MIMAS, illustré sur la Figure 2) est réalisé exclusivement en voie sèche par métallurgie des poudres. Il comprend de nombreuses étapes mettant en jeu la matière à l'état pulvérulent (mélange, broyage, dilution, pressage) et donc relativement disséminantes en matières radioactives, ce qui peut causer un empoussièrément des équipements et des boîtes à gants de la chaîne de production et constitue un point à améliorer. De plus, le mélange final de poudres UO_2 et PuO_2 , destiné à la mise en forme de pièces crues par pressage, a des propriétés d'écoulement médiocres, une homogénéité de distribution UO_2/PuO_2 perfectible et contient des agrégats durs. De ce fait, différents types de défauts peuvent être observables dans la microstructure finale du produit fritté : amas riches en Pu (voir partie I.1.2), fissures ou éclats dans certaines zones des pastilles, ce qui conduit à des quantités de rebuts qui pourraient être diminuées.

Ainsi, le sujet de cette thèse consiste à développer un procédé alternatif de fabrication du MOX par voie liquide (également appelée voie colloïdale), qui pallierait les inconvénients du procédé voie sèche actuel. Les objectifs de ce procédé par voie liquide sont d'avoir :

- une plus grande robustesse du procédé (tolérance à des changements de matières premières),
- un mélange final de poudres plus coulable (gain de productivité),
- un combustible ayant une distribution U-Pu plus homogène (permettant ainsi un frittage facilité, un meilleur taux de combustion du combustible et une meilleure dissolution du combustible irradié dans l'optique de son retraitement [1,2],
- une réduction de la quantité de défauts et de rebuts dans le produit fini,
- une réduction de l'empoussièrement des boîtes à gants.

Enfin, le procédé par voie liquide devra être capable de produire des combustibles MOX à faibles comme à fortes teneurs en plutonium, c'est-à-dire des combustibles contenant de 3 à 40 % de plutonium (teneur massique Pu/(U+Pu)), afin de pouvoir convenir aussi bien à la fabrication de MOX pour réacteurs à eau légère (3-10 % de Pu) que de MOX destiné aux réacteurs à neutrons rapides (> 30 % Pu) à caloporteur sodium (RNR-Na) de génération IV.

Le procédé par voie liquide étudié dans cette thèse est un procédé innovant de **granulation cryogénique-lyophilisation**. La Figure 2 compare le procédé voie sèche actuel (MIMAS) et le procédé voie liquide étudié durant la thèse. La première étape de ce procédé voie liquide consiste à préparer une suspension concentrée, constituée des poudres UO_2 et PuO_2 en mélange avec de l'eau et certains additifs organiques. Ensuite, cette suspension est granulée par le procédé de granulation cryogénique puis les granules sont lyophilisés. Enfin, les granules sont pressés et frittés de manière analogue à la voie sèche. Le procédé de granulation cryogénique étudié dans la thèse est illustré sur la Figure 3 et présenté plus en détails dans la partie I.4. Ce procédé, appliqué à la fabrication de combustibles nucléaires, a été breveté durant la thèse [3].

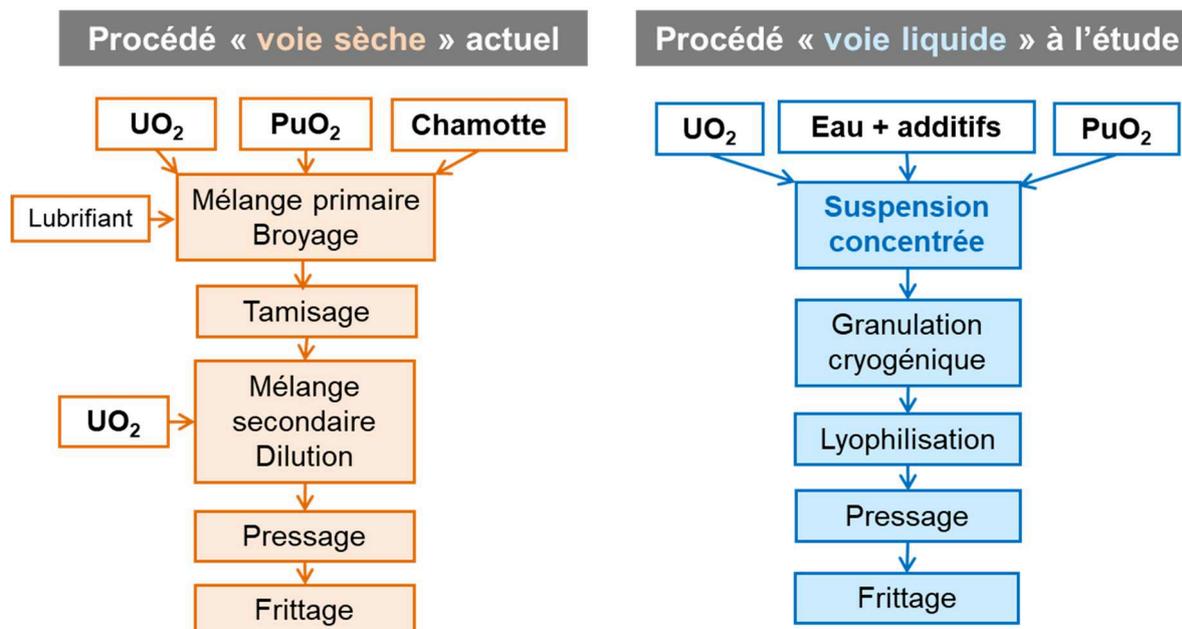


Figure 2 : Procédés voie sèche actuel (gauche) et voie liquide à l'étude (droite) de fabrication de combustibles $UO_2 - PuO_2$.



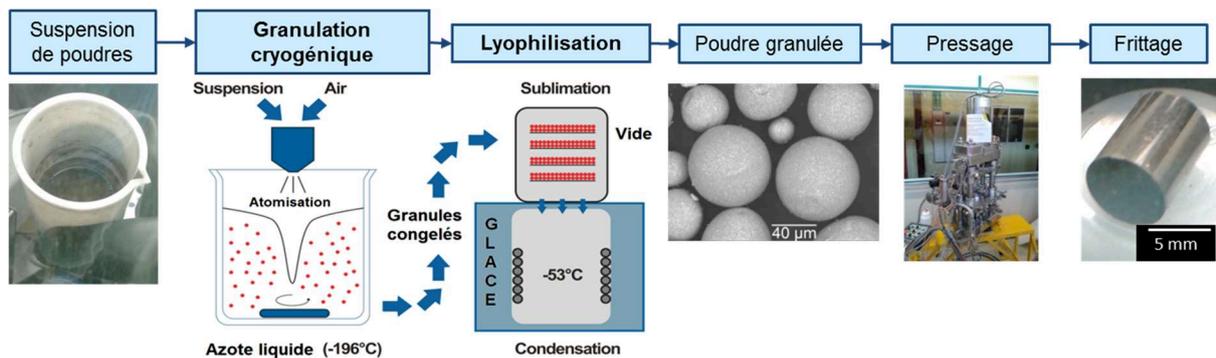


Figure 3 : Détail du procédé de fabrication de combustibles $UO_2 - PuO_2$ par voie liquide - Granulation cryogénique.

Afin d'évaluer rapidement la faisabilité technique du procédé et de minimiser le nombre d'expériences à réaliser en actif, une étude préliminaire a été réalisée sur matériaux simulants durant la première année de thèse. Une fois le procédé maîtrisé avec ces simulants, il a été appliqué aux matériaux UO_2 et PuO_2 à partir de la seconde année de thèse.

Le premier chapitre de ce manuscrit présente tout d'abord les procédés de fabrication du MOX par voie sèche. Ensuite, sont rassemblées les connaissances scientifiques relatives au procédé par voie liquide envisagé pour la fabrication du MOX. En premier lieu, les notions sur le comportement des poudres en suspension, du point de vue de leur stabilité et de la rhéologie, y sont décrites. Ce chapitre inclut ensuite un état de l'art sur les procédés de granulation de poudres et en particulier la granulation cryogénique. Enfin, des connaissances relatives à la cristallographie et au frittage du MOX y sont présentées.

Le deuxième chapitre est consacré à la description des méthodes expérimentales. Il présente les produits de départ, (les poudres d'oxydes de plutonium et d'uranium), ainsi que les poudres utilisées pour simuler ces dernières (TiO_2 et Y_2O_3). De plus, les différents additifs de mise en forme étudiés dans cette thèse y sont également décrits en détail.

L'étude des poudres en suspension aqueuse est regroupée dans le troisième chapitre. Les propriétés électrocinétiques et rhéologiques de ces suspensions (propriétés clés pour le procédé envisagé pour leur mise en forme) y sont étudiées et présentées.

Ensuite, le quatrième chapitre porte sur l'étude du procédé de granulation cryogénique des suspensions. Ce chapitre se focalise sur les effets des formulations des suspensions et des conditions de granulation sur les caractéristiques des poudres granulées obtenues.

Le cinquième chapitre est consacré à la préparation et à la caractérisation de pastilles d' UO_2 et de MOX à partir des granules obtenus (pressage et frittage).

Enfin, une dernière partie récapitule les conclusions principales obtenues dans le cadre de la thèse et présente également quelques perspectives.

Chapitre 1.

Etat de l'art et bibliographie

Ce chapitre décrit tout d'abord les différents procédés industriels de fabrication du MOX par voie sèche, leurs conditions de mise en œuvre et les matières premières utilisées.

Ensuite, les notions scientifiques impliquées dans l'étude des procédés de mise en forme de céramiques par voie liquide (également appelée voie colloïdale) sont abordées. Cette étude nécessite de comprendre, à l'échelle microscopique, les interactions se produisant dans une suspension céramique, entre particules (ici une poudre oxyde) mais aussi à l'interface entre celles-ci et leur milieu suspenseur (ici de l'eau). Ces interactions sont capitales car elles déterminent les conditions de dispersion des suspensions ainsi que leur état d'agglomération et leur stabilité. L'étude des suspensions se fait également par celle de leurs propriétés rhéologiques, qui est un aspect crucial pour leur mise en œuvre dans un procédé de mise en forme par voie liquide.

Enfin, est présenté un état de l'art de la granulation cryogénique, qui est le procédé de mise en forme des suspensions étudié par ces travaux de recherche. Ce procédé de granulation est comparé avec celui, plus répandu, de l'atomisation-séchage.

La dernière partie de ce chapitre sera consacrée à la structure cristalline des combustibles MOX et à leur frittage.

I.1. La fabrication du combustible MOX par voie sèche

I.1.1. Description et origine des matières premières

I.1.1.1. Poudres d'UO₂

I.1.1.1.1. Poudre d'UO₂ Voie Sèche « Lingen »

La poudre d'UO₂ « Voie Sèche Lingen » (abrégé VSL dans la suite) est synthétisée à Lingen (Allemagne) selon un procédé en phase gazeuse à partir d'hexafluorure d'uranium (UF₆) provenant de l'usine d'enrichissement d'uranium de Pierrelatte. L'uranium de ce composé est appauvri (env. 0,25 % ²³⁵U) car c'est le co-produit de l'opération d'enrichissement qui y est réalisée. L'UF₆ est hydrolysé en poudre d'UO₂F₂, puis réduite en UO₂ sous hydrogène humidifié [2]. Cette poudre est utilisée pour la fabrication industrielle des combustibles MOX par voie sèche. Elle contient une certaine proportion d'U₃O₈ (8,5 %m), qui y est ajoutée pour faciliter son passage industriel. La fabrication d'UO₂ voie sèche présente l'avantage de diminuer la quantité d'effluents comparativement à d'autres procédés de synthèse de poudre d'UO₂ comme les procédés en voie humide. En outre, les granules obtenus à partir de cette poudre ont une cohésion bien moins importante que celles fabriquées par voie humide.



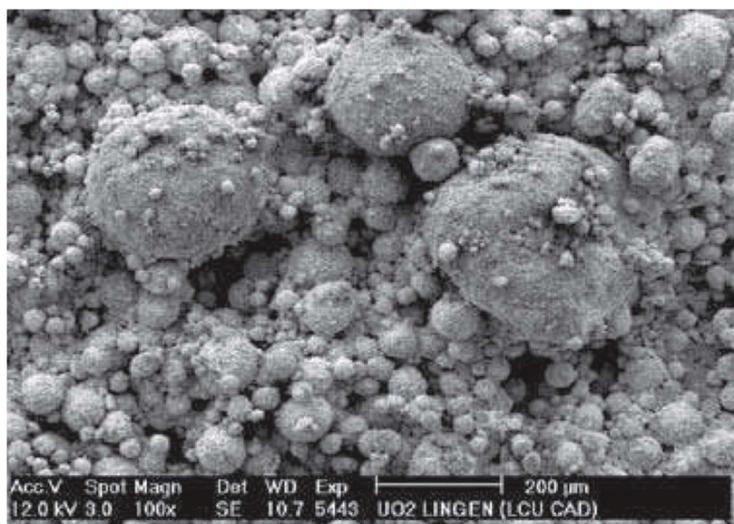


Figure 4 : Micrographie MEB de la poudre d'UO₂ VSL (source : LCU Cadarache).

I.1.1.1.2. Poudre d'UO₂ Voie Humide « TU2 »

La poudre UO₂ TU2 (Figure 5) est une poudre synthétisée par voie humide, issue des ateliers TU2 de COGEMA à Pierrelatte. La fabrication de l'UO₂ TU2 est réalisée à partir de nitrate d'uranyle précipité sous la forme d'un ammonium diuranate (ADU) grâce à l'ammoniaque. Par la suite, l'ADU obtenu est granulé par atomisation-séchage puis calciné sous air en U₃O₈ pour finalement être réduit sous hydrogène en UO₂. Généralement, le rapport O/M (oxyde/métal) de la poudre obtenue est de 2,15 [2]. Du fait de l'utilisation du procédé d'atomisation-séchage, la poudre se présente sous la forme de granules ayant un diamètre moyen compris entre 40 et 50 µm formant des agglomérats d'une taille inférieure à 100 µm. Comparativement à la poudre d'UO₂ VSL, cette poudre ne contient pas d'U₃O₈.

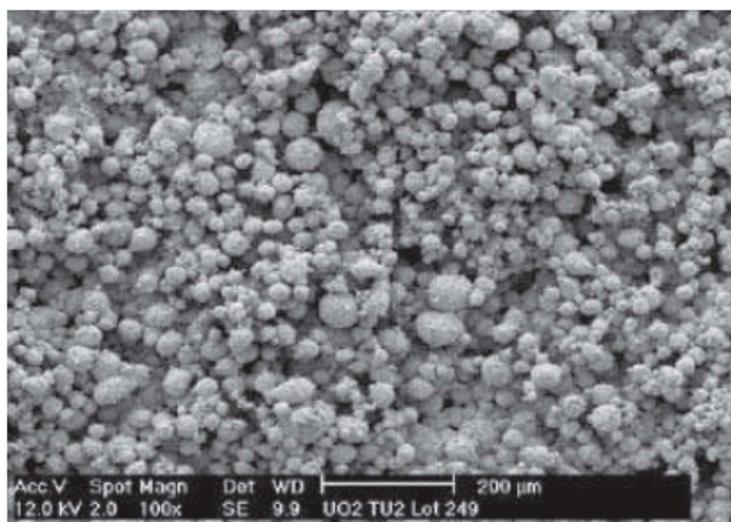


Figure 5 : Micrographie MEB de la poudre d'UO₂ TU2 (source : LCU Cadarache).

I.1.1.2. Poudres de PuO₂

L'oxyde de plutonium est, quant à lui, obtenu par dissolution du combustible irradié dans l'acide nitrique concentré bouillant et via extraction liquide-liquide grâce à une phase organique extractante séparant les éléments lourds U et Pu des produits de fission et des actinides mineurs. Les éléments U et Pu sont ensuite récupérés au moyen d'une phase aqueuse réductrice permettant au Pu de passer en valence +III, ce qui le rend insoluble dans la phase organique. Le plutonium extrait est converti en nitrate (valence +IV) puis concentré par évaporation et enfin converti en oxalate (via l'acide oxalique). L'oxalate de plutonium obtenu est filtré puis calciné sous air entre 450 et 650°C, ce qui permet la formation du dioxyde de plutonium [2]. Selon les installations de retraitement et la nature du combustible d'origine, certaines caractéristiques de la poudre PuO₂ peuvent varier (composition isotopique, granulométrie, ...). Par conséquent, il existe des variantes de PuO₂ issues de l'usine de Marcoule (notées M) et celles provenant de l'usine de La Hague (notées H ou LH). Les poudres obtenues se trouvent sous la forme d'agrégats élémentaires en forme de plaquettes de morphologie anisotrope (Figure 6).

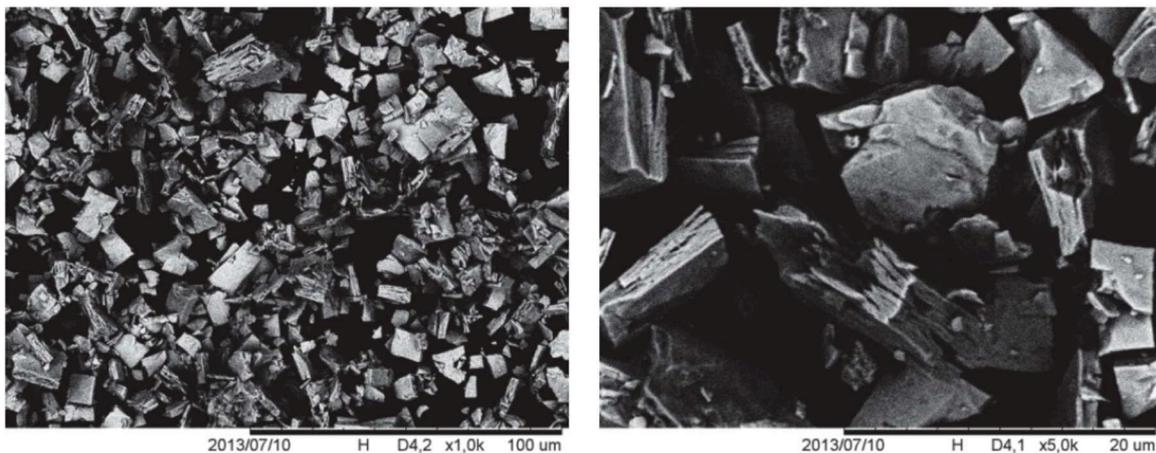


Figure 6 : Micrographie MEB de la poudre de PuO₂ M401 (source : LEFCA Cadarache).

I.1.2. Le procédé MIMAS (fabrication combustibles REL)

La fabrication du combustible MOX pour REL (Réacteurs à Eau Légère) repose sur un procédé de métallurgie des poudres appelé « Melox Process » ou « MIMAS » (Micronized MASTer blend) (Figure 7). Dans ce procédé, les oxydes d'uranium et de plutonium sont broyés avec de la chamotte (broyat de pastilles frittées mises au rebut) avec une teneur massique PuO₂/(UO₂ + PuO₂) de l'ordre de 28 % (mélange mère ou primaire) avant une nouvelle dilution avec l'oxyde d'uranium. Le mélange, de teneur Pu finale comprise entre 3 et 13 %, est pressé puis les comprimés sont frittés [2]. Le frittage réactif à haute température permet de densifier le combustible (95 % de la densité théorique) et d'ajuster sa composition en oxygène à la stœchiométrie (U_{1-x}Pu_xO_{2,00}). La microstructure du MOX ainsi obtenue présente des amas de mélange mère (contenant l'essentiel de l'oxyde de plutonium initialement introduit), des amas d'UO₂ de dilution et une phase dite d'enrobage de teneur en plutonium intermédiaire entre celle du mélange mère et celle de UO₂ de dilution [4]. Le plutonium est ainsi réparti de manière hétérogène dans la pastille (Figure 8). Le rapport O/M (oxyde/métal) du MOX MIMAS est égal à 2,00.



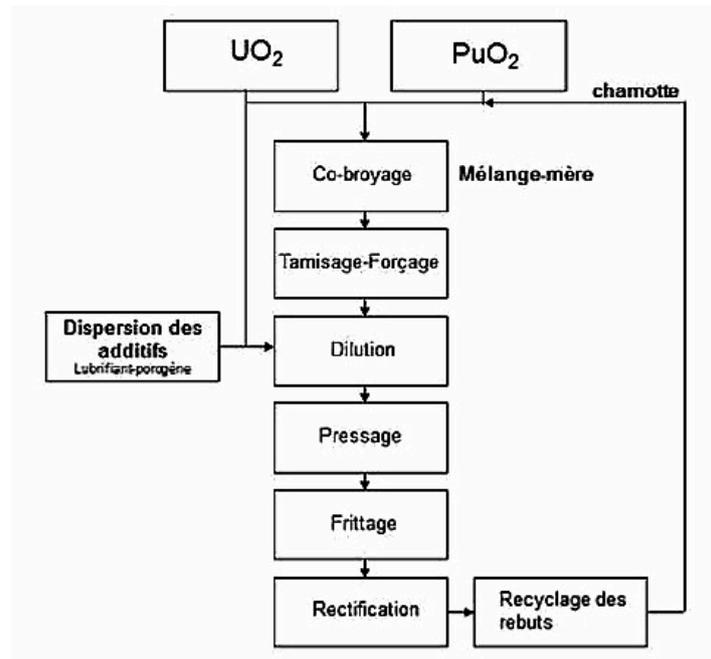


Figure 7 : Diagramme synoptique du procédé de fabrication MIMAS [2].

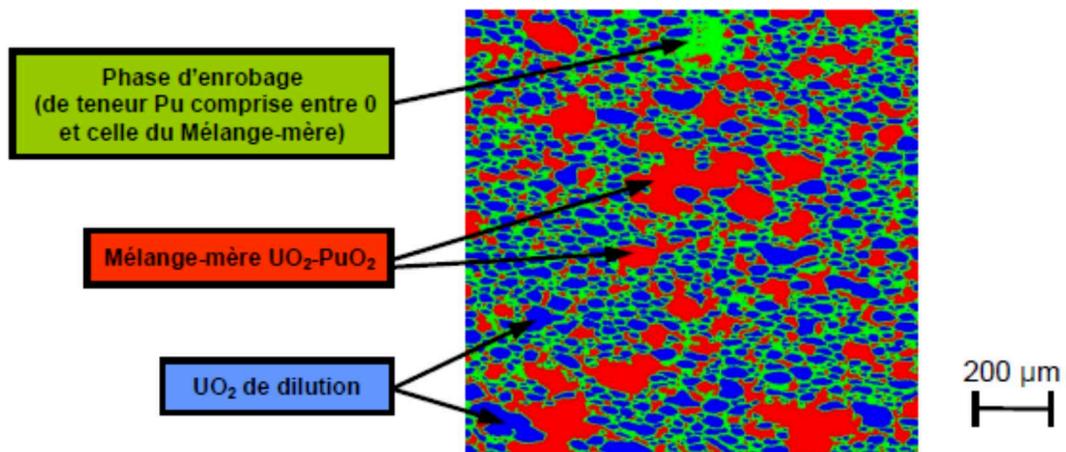


Figure 8 : Cartographie X de l'élément plutonium traitée par analyse d'images et colorisée en fonction de seuils de concentration en plutonium montrant l'hétérogénéité de la répartition en plutonium au sein d'une pastille MOX MIMAS [4].

I.1.3. Le procédé COCA (fabrication combustibles RNR)

Pour fabriquer les combustibles MOX des Réacteurs à Neutrons Rapides et à caloporteur sodium (RNR-Na), qui ont alimenté dans le passé les réacteurs Phénix et Super-Phénix, un autre procédé appelé « CoCa » (Cobroyage Cadarache) est utilisé (Figure 9). La différence majeure par rapport au procédé MIMAS est que la totalité des poudres (UO_2 , PuO_2 et chamotte) est soumise au broyage, sans adjonction d'une phase de dilution, avant pastillage et frittage. De plus, ces réacteurs prévoient l'utilisation de combustibles MOX plus concentrés en plutonium, avec des teneurs comprises entre 20 et 30 % en Pu (teneur massique $\text{Pu}/(\text{U}+\text{Pu})$). La micronisation de l'intégralité de la poudre, associée au traitement thermique à haute température permet une répartition sensiblement plus homogène du plutonium dans le

combustible (voir Figure 10) [2]. Le rapport O/M du MOX COCA est généralement compris entre 1,95 et 1,98. Cette stœchiométrie correspond principalement à un compromis entre l'obtention d'un matériau ayant une bonne conductivité thermique et une minimisation de l'oxydation des gaines dans lesquelles sont introduites les pastilles de MOX.

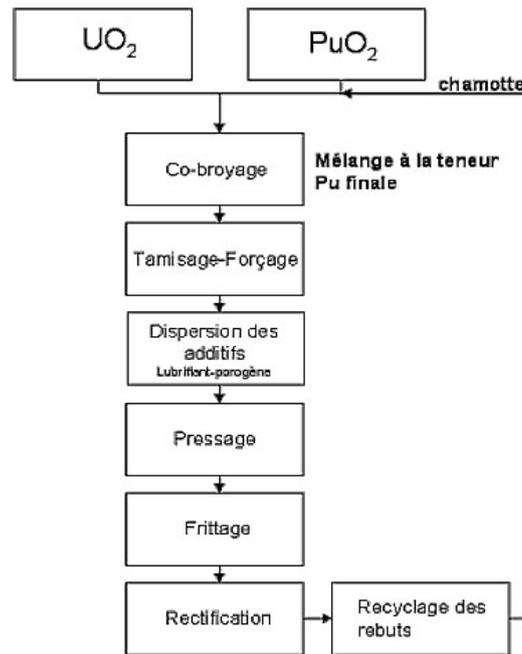


Figure 9 : Diagramme synoptique du procédé de fabrication COCA [2].

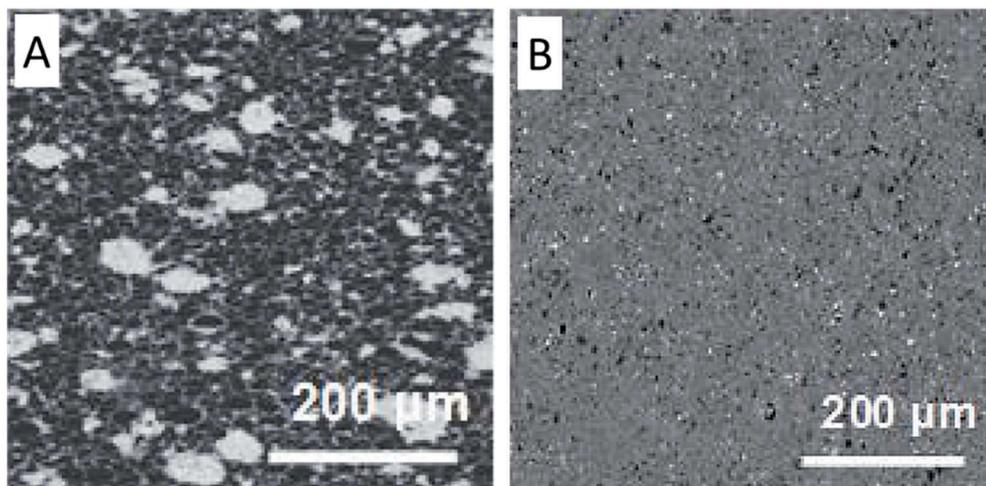


Figure 10 : Cartographies X de l'élément plutonium au sein de pastilles MOX MIMAS (A) et COCA (B) [2,4].

Après avoir présenté les procédés de fabrication de MOX par voie sèche, la suite du chapitre de bibliographie se focalise sur le procédé de fabrication par voie liquide envisagé pour le MOX.

I.2. Les suspensions colloïdales et l'interface oxyde/eau liquide

Une suspension désigne un solide pulvérulent (ou finement divisé) mélangé dans un liquide, et contenant éventuellement des additifs organiques ou minéraux tels que des dispersants ou des liants. Une suspension est dite colloïdale lorsque les particules solides qui s'y trouvent sont de taille suffisamment faible pour être soumises au mouvement brownien. La taille des particules pouvant former des suspensions colloïdales est généralement comprise entre 1 nm et 1 μm . Dans un tel cas, les forces browniennes (dues à l'agitation thermique) qui s'appliquent à la particule ne sont plus négligeables devant celles dues à la gravité, ce qui permet à la particule de rester en suspension sans sédimenter [5]. Des fluides tels que les peintures, le lait, le vin ou le plasma sanguin sont des exemples courants de suspensions colloïdales pouvant être rencontrées au quotidien. Le comportement des suspensions colloïdales est gouverné par les propriétés de surface des particules qui les composent.

I.2.1. Origine des charges de surface

La surface des particules de poudres céramiques peut être considérée comme non parfaite (défaut cristallin), dans le sens où la structure périodique du réseau cristallin prend fin. Les atomes de surface présentent un défaut de coordinence car ils sont privés de certains de leurs plus proches voisins. Ces atomes de surface se retrouvent ainsi dans un état métastable. En atmosphère humide ou dans l'eau liquide, ces atomes de surface ont la possibilité de réagir avec les molécules d'eau (chimisorption) pour compléter leur coordinence et ainsi se stabiliser [6]. Ce phénomène engendre la formation de groupes chimiques à la surface de la particule et est appelé hydratation de surface (Figure 11).

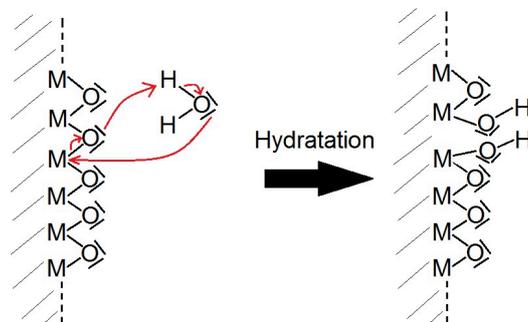
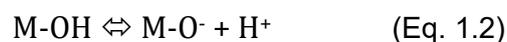
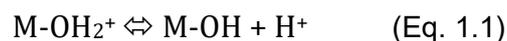


Figure 11 : Hydratation de surface d'une poudre d'oxyde M_xO_y (où M désigne l'élément chimique associé à l'oxygène) par chimisorption de molécules d'eau.

Dans le cas d'une poudre oxyde, les groupes chimiques formés lors de l'hydratation de surface sont des groupes hydroxyles. Ces groupes chimiques présentent des propriétés acido-basiques amphotères selon les deux réactions acide-base suivantes :



Où M désigne l'élément chimique constituant d'un oxyde de formule M_xO_y . Les deux constantes d'acidité correspondantes K_a^+ et K_a^- sont :

$$K_a^+ = \frac{[M-OH].[H^+]}{[M-OH_2^+]} \quad (\text{Eq. 1.3})$$

$$K_a^- = \frac{[M-O^-].[H^+]}{[M-OH]} \quad (\text{Eq. 1.4})$$

Les groupements $M-O^-$ et $M-OH_2^+$ sont ainsi à l'origine de la charge électrostatique présente à la surface des particules lors de leur introduction dans un milieu aqueux [7].

1.2.2. Point de charge nulle (PCN) et point isoélectrique (PIE)

Les constantes d'acidité des groupes hydroxyles de surface dépendent de la nature chimique de la poudre [7]. Le signe de la charge électrostatique développée par les groupes hydroxyles dépend donc de la nature de la poudre et du pH de la suspension. Cette charge électrostatique peut s'annuler, soit par l'absence de charges positives et négatives, soit par la présence d'un nombre égal de charges positives et négatives à la surface de l'oxyde. Le pH de la suspension est alors égal, par définition, à la valeur du point de charge nulle (PCN) de l'oxyde. De plus, il existe le point isoélectrique (PIE), qui correspond par définition à la valeur de pH à laquelle le potentiel zêta de la particule (voir partie 1.2.5) est nul. Le PCN et le PIE sont donc égaux s'il n'y a pas d'espèces chargées adsorbées spécifiquement (voir partie 1.2.4) à la surface de la particule.

Lorsque la charge de surface globale de l'oxyde est nulle, la proportion de groupes hydroxyles ionisés (groupes $M-OH_2^+$ et $M-O^-$) par rapport au nombre total de groupes hydroxyles, dépend des valeurs des pK_a des couples $M-OH_2^+ / M-OH$ et $M-OH / M-O^-$ de l'oxyde :

$$pK_a^- - pK_a^+ = \Delta pK_a = \log\left(\frac{[M-OH]^2}{[M-OH_2^+].[M-O^-]}\right) \quad (\text{Eq. 1.5})$$

Pour la plupart des oxydes, ΔpK_a est élevé (>3). Ainsi, lorsque la charge globale de l'oxyde est nulle, la quasi-totalité (> 99,9 %) des groupes hydroxyles sont sous la forme $M-OH$. Ainsi, pour les oxydes, en l'absence d'adsorption spécifique, il peut être établi que $PCN \approx PIE$.

- lorsque le pH de la suspension est inférieur au PCN, le nombre de groupes $M-OH_2^+$ est supérieur au nombre de groupes $M-O^-$ et donc la charge globale de l'oxyde est positive,
- réciproquement, lorsque le pH est supérieur au PCN, le nombre de groupes $M-OH_2^+$ est inférieur au nombre de groupes $M-O^-$ et donc la charge globale de l'oxyde est négative. Plus le pH est éloigné du PCN, plus la densité de groupes chargés est importante et plus la charge électrostatique globale est développée.

Le PCN d'un oxyde ne dépend, en théorie, que de la nature chimique de l'oxyde [7]. En effet, les valeurs de pK_a^+ et pK_a^- ne dépendent, par définition, que la nature chimique de M. Plus précisément, c'est l'électronégativité de M qui est prépondérante. Plus l'électronégativité de M est importante, plus la forme $M-O^-$ sera stable et plus sa plage de pH de prédominance sera large et ainsi la valeur du PCN sera faible. Un raisonnement réciproque peut être établi de la même manière pour les éléments électropositifs. Cependant, d'autres facteurs peuvent influencer sur la valeur de PCN d'un oxyde, dont par exemple :

- La technique de synthèse de la poudre : celle-ci peut laisser des impuretés (provenant du précurseur) à la surface des particules et ainsi affecter leurs propriétés de surface

- La présence d'espèces chimiques (ions, molécules organiques) adsorbées spécifiquement à la surface de l'oxyde

Le Tableau 1 présente la valeur moyenne des PCN de différentes poudres d'oxydes.

Poudre oxyde	SiO ₂	TiO ₂	UO ₂	ZrO ₂	Al ₂ O ₃ (α)	Y ₂ O ₃	MgO
PCN	2	5,5	5,5	6	9	9	12,5

Tableau 1 : Valeur moyenne des PCN de différentes poudres d'oxydes [8].

I.2.3. Modèle de la double couche électrique

La charge électrostatique surfacique des particules a pour effet de perturber fortement la distribution spatiale des ions présents dans la suspension. Ces ions peuvent provenir de l'addition volontaire d'un électrolyte (sel métallique), d'un acide ou d'une base dans la suspension (voir partie I.2.7), ou bien d'impuretés apportées par la poudre elle-même, par exemple. La surface repousse les ions de même charge (co-ions) et attire les ions possédant une charge opposée (contre-ions). En l'absence d'agitation thermique, une couche compacte de contre-ions possédant une charge exactement opposée à celle de la surface se formerait autour de la particule pour neutraliser sa charge de surface. Cependant, une telle couche ne peut pas se former à cause de l'agitation thermique et les contre-ions sont dispersés dans le liquide pour former une couche diffuse autour de la particule.

Les effets de l'agitation thermique sont à l'origine de la mobilité de ces ions, qui s'organisent en couches électriques entourant la particule. Ces couches comportent une concentration en ions ainsi qu'une proportion en contre-ions de plus en plus faibles tandis que la surface de la particule s'éloigne (voir Figure 12). En conséquence, le potentiel électrique diminue rapidement lorsque la surface de la particule s'éloigne. Ces couches électriques peuvent être modélisées par deux couches modèles distinctes : la couche de Stern et la couche diffuse.

La couche de Stern est la couche qui se situe au voisinage direct de la surface de la particule. Cette couche, fortement structurée, est composée de contre-ions et de plusieurs couches de molécules d'eau physisorbées à la surface de la particule et solidaires de ses mouvements. La physisorption de ces molécules d'eau se fait par l'intermédiaire de liaisons hydrogène avec les groupes hydroxyles présents à la surface de la particule. L'épaisseur de la couche de Stern, notée δ , est de l'ordre du nanomètre et dépend de la nature chimique de l'oxyde [5]. La limite de la couche de Stern est atteinte lorsque les molécules d'eau sont libres et non plus physisorbées à la surface de la particule. Dans la couche de Stern, le potentiel électrique ψ décroît de manière affine avec la distance d'éloignement par rapport à la surface de la particule, selon une équation de la forme suivante :

$$\Psi = \Psi_0 - K.x \quad (\text{Eq. 1.6})$$

Où Ψ est le potentiel électrique régnant à une distance x de la particule, K est une constante positive et Ψ_0 est le potentiel électrique de surface de la particule (non mesurable expérimentalement).

La couche diffuse (aussi appelée couche de Gouy-Chapman) est une couche située au-delà de la couche de Stern et composée de molécules d'eau libres ainsi que de co- et contre-ions. Les charges de surface de la particule ne sont pas entièrement compensées par les contre-ions présents dans la couche de Stern, et ainsi une zone électriquement perturbée existe en périphérie des particules, contenant plus de co-ions que de contre-ions. La compétition entre l'attraction électrostatique et l'agitation thermique provoque leur distribution



en une couche dans le solvant, au voisinage de la particule, appelée couche diffuse [9]. L'épaisseur de la couche diffuse est typiquement égale à une dizaine de nanomètres et est appelée longueur de Debye-Hückel, notée κ^{-1} . L'inverse de cette longueur, appelée longueur inverse de Debye-Hückel, est notée κ . Elle peut être calculée à partir de l'expression suivante [5] :

$$\kappa (\text{\AA}^{-1}) = \sqrt{\frac{e^2}{\epsilon k_B T} \sum_i n_i z_i^2} \quad (\text{Eq. 1.7})$$

Où e est la charge électrique élémentaire, ϵ la constante diélectrique statique du solvant, k_B la constante de Boltzmann, T la température et n_i et z_i représentent respectivement la densité volumique de charge et la charge de l'espèce i . En milieu aqueux et pour une température de 25 °C, cette expression peut se simplifier sous la forme :

$$\kappa (\text{nm}^{-1}) = \frac{0,304}{\sqrt{I (\text{mol.L}^{-1})}} \quad (\text{Eq. 1.8})$$

Où I est la force ionique du milieu, qui se calcule avec l'équation suivante :

$$I (\text{mol.L}^{-1}) = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 C_i \quad (\text{Eq. 1.9})$$

où z_i et C_i représentent respectivement la charge et la concentration molaire de l'espèce i .

La couche diffuse contient également le plan de glissement (parfois appelé plan de glissement externe ou plan de glissement hydrodynamique). Par définition, les ions situés à l'intérieur de ce plan de glissement accompagnent la particule dans son mouvement, tandis que ceux situés en dehors ne l'accompagnent pas. La Figure 12 illustre la disposition des ions dans la couche de Stern et dans la couche diffuse, dans le cas d'une particule d'oxyde possédant une charge de surface négative (groupes hydroxyles déprotonés).

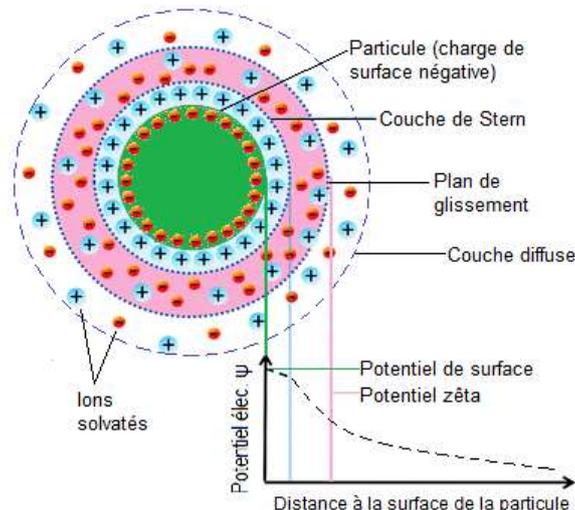


Figure 12 : Représentation de l'interface particule-suspension et du potentiel électrique dans le cas d'une particule possédant une charge de surface négative.

Au fur et à mesure que la distance avec la particule augmente, la concentration totale en ions ainsi que la proportion en contre-ions deviennent de plus en plus faibles et il en va de même pour le potentiel électrique ψ dans la couche diffuse [9,10], qui est exprimé par l'équation suivante :

$$\psi(x) = \frac{2k_B T}{\varepsilon} \ln \left(\frac{1 + B e^{-\kappa(x-\delta)}}{1 - B e^{-\kappa(x-\delta)}} \right) \quad (\text{Eq. 1.10})$$

Où x est la distance par rapport à la surface de la particule, δ est l'épaisseur de la couche de Stern, κ est la longueur inverse de Debye et B est un paramètre dépendant de la température et du potentiel électrique à la frontière entre la couche de Stern et la couche diffuse. La Figure 13 illustre l'évolution du potentiel électrique en fonction de la distance par rapport à la surface de la particule.

La force ionique joue un rôle important sur le potentiel électrique des particules. En effet, plus celle-ci est élevée, plus la longueur de Debye diminue (voir équation 1.8), ce qui comprime la couche diffuse. En se référant à l'équation 1.10, cela se traduit par une diminution du potentiel électrique dans la couche diffuse de la particule.

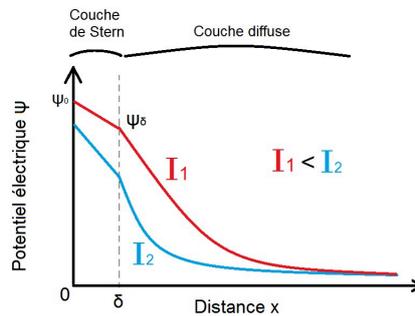
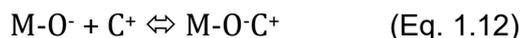
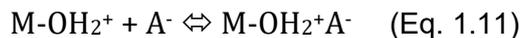


Figure 13 : Potentiel électrique en fonction de la distance par rapport à la surface de la particule, pour deux forces ioniques différentes I_1 et I_2 .

I.2.4. Adsorption spécifique

Certains ions présents dans le liquide ont une affinité particulièrement importante avec la surface de la particule et peuvent ainsi s'en approcher davantage que les autres. Ces ions pénètrent dans la couche de Stern, s'adsorbent fortement et spécifiquement sur la surface de la particule par formation de complexes avec les groupes hydroxyles de la particule. Ainsi, ces ions neutralisent partiellement la charge de surface de la particule. Par exemple, les ions lithium Li^+ sont capables de former de telles liaisons avec les groupes hydroxyles [11], par formation d'une liaison dative (c'est-à-dire ayant un caractère à la fois covalent et ionique) avec les groupes M-O^- de la surface de l'oxyde. Généralement, l'adsorption spécifique et les interactions électrostatiques vont dans le même sens, c'est-à-dire que les cations s'adsorbent sur une surface négative et les anions, sur une surface positive, selon les équations suivantes :



Les groupements de surface M-OH_2^+ et M-O^- interviennent à la fois dans les équilibres acido-basiques et dans les équilibres d'adsorption spécifique. Il y a donc compétition et déplacement des équilibres et les charges de surface s'en trouvent affectées. Puisque l'adsorption spécifique modifie directement la charge de surface, elle peut modifier la valeur du PCN. Par exemple l'adsorption spécifique de cations sur une surface chargée négativement favorisera l'adsorption d'ions hydroxyles par rapport aux protons. Ainsi, il faudra un pH plus bas pour annuler la charge de surface globale de la particule et le PCN diminuera.

Réciproquement, l'adsorption spécifique d'anions sur une surface chargée positivement entraînera une augmentation du PCN des particules.

I.2.5. Le potentiel zêta

Expérimentalement, les techniques de mesure de la charge de surface d'une particule se font par analyse de sa mobilité électrophorétique μ . Cette grandeur correspond à la réponse en mouvement d'une particule chargée soumise à un champ électrique sinusoïdal. L'amplitude de ce mouvement est proportionnelle à la charge de surface de la particule [12,13]. Toutes les techniques de mesure de charge de surface impliquent de mettre la particule en mouvement, c'est pourquoi le seul potentiel électrique mesurable expérimentalement est le potentiel au plan de glissement hydrodynamique de la particule, situé dans la couche diffuse. Ce potentiel électrique est appelé potentiel zêta. **Plus la surface de la particule sera chargée électriquement, plus le potentiel électrique sera élevé, et plus le potentiel zêta sera élevé en valeur absolue, plus les particules seront dispersées.** Le signe (positif ou négatif) du potentiel zêta d'une particule sera le même que celui de ses charges de surface. Le point isoélectrique (PIE) correspond par définition au pH pour lequel le potentiel zêta est nul (voir partie I.2.2). Dans ces conditions, les particules ne sont pas affectées par un champ électrique externe.

Il existe également le potentiel zêta de Smoluchowski [9,13]. Ce modèle fait l'hypothèse que l'épaisseur de la couche diffuse (longueur de Debye-Huckel κ^{-1}) est faible devant le diamètre de la particule. Si cette hypothèse est vérifiée, ce modèle permet, à partir du signal de la réponse en mouvement d'une particule soumise à un champ électrique alternatif, de calculer le potentiel zêta de manière plus simple (mathématiquement) qu'avec le modèle standard. Expérimentalement, l'utilisation de ce modèle de calcul (si l'hypothèse précédente est vérifiée) permet de mesurer le potentiel zêta de manière plus précise et plus reproductible.

I.2.6. La théorie DLVO

La stabilité d'une suspension désigne la capacité de ses particules à résister à l'agglomération et à la sédimentation, c'est-à-dire à perdurer dans le temps à l'état dispersé (stabilité cinétique et thermodynamique). Cette stabilité plus ou moins importante résulte des interactions répulsives qui existent entre les particules : plus celles-ci seront fortes et de longue portée, plus la suspension sera stable dans le temps et restera dispersée pendant une longue durée.

La théorie proposée par Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek (théorie DLVO) consiste à établir le bilan des forces attractives et répulsives entre particules en suspension [14,15]. Cela permet de déterminer l'évolution de l'énergie de répulsion entre particules en fonction de la distance qui les sépare et ainsi d'évaluer l'ampleur de la barrière énergétique d'agglomération entre particules. La force répulsive est la répulsion électrostatique et la force attractive est la force de Van der Waals. Ces forces sont usuellement exprimées en termes d'énergie d'interaction. Plus la différence entre l'énergie répulsive et l'énergie attractive sera élevée, plus les particules auront de mal à s'agglomérer et plus la suspension sera stable et résistante à la sédimentation. L'énergie d'attraction de Van der Waals peut s'exprimer par différentes équations selon la géométrie des particules considérées [5]. Le Tableau 2 présente des exemples de ces expressions pour des particules sphériques et planes. D est la distance interparticulaire, a , a_1 et a_2 sont les diamètres des sphères considérées et $A_{1,2}$ est la constante de Hamaker globale des particules considérées. Cette constante ne dépend que de la nature des particules et du solvant [16]. Elle est obtenue avec l'équation 1.13 qui donne une forme

approchée de la constante de Hamaker globale $A_{1,2}$ des deux particules 1 et 2 en fonction des constantes de Hamaker respectives A_1 et A_2 de chacune des deux particules [5]. Ces constantes ont été déterminées pour de nombreux oxydes et sont disponibles dans la littérature [17].

Formes géométriques	Energie d'attraction de Van der Walls
Deux surfaces plates (par unité de surface)	$\frac{-A_{1,2}}{12\pi D^2}$ (J.m ⁻²)
Sphère de diamètre a et surface plate	$\frac{-A_{1,2}a}{12D}$ (J)
Deux sphères de diamètres a_1 et a_2	$\frac{-A_{1,2}}{12D} \left(\frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2} \right)$ (J)

Tableau 2 : Energies d'attraction de van der Walls pour différentes géométries de particules [5].

$$A_{1,2} \approx \sqrt{A_1 A_2} \quad (\text{Eq. 1.13})$$

L'énergie de répulsion électrostatique provient de l'interpénétration des couches diffuses (voir partie 1.2.3) de deux particules en suspension lorsque celles-ci se rapprochent suffisamment l'une de l'autre. Cette superposition des couches diffuses augmente localement la concentration en ions de même charge dans le milieu, ce qui crée une répulsion électrostatique entre les particules. L'énergie de répulsion électrostatique entre deux particules sphériques 1 et 2 est exprimée par l'équation 1.14, où a_1 et a_2 sont les diamètres des particules 1 et 2, ϵ est la constante diélectrique statique du solvant, ψ_1 et ψ_2 sont les potentiels zêta des particules 1 et 2, κ est la longueur inverse de Debye et D est la distance interparticulaire [18]. L'équation 1.14 montre que plus le potentiel zêta des particules est élevé en valeur absolue, plus l'énergie de répulsion électrostatique sera élevée et plus la suspension sera stable. **Augmenter la valeur absolue du potentiel zêta des particules est donc un moyen efficace d'assurer la dispersion et la stabilité d'une suspension.**

$$E_{\text{répulsion}} = \frac{\epsilon a_1 a_2 (\psi_1^2 + \psi_2^2)}{8(a_1 + a_2)} \left[\frac{2\psi_1 \psi_2}{\psi_1^2 + \psi_2^2} \ln \left(\frac{1 + e^{-\kappa D}}{1 - e^{-\kappa D}} \right) + \ln(1 - e^{-2\kappa D}) \right] \quad (\text{Eq. 1.14})$$

La Figure 14 présente l'évolution typique de l'énergie totale (positif = répulsion, négatif = attraction) d'un système de deux particules en suspension dans un fluide en fonction de la distance qui les sépare. L'attraction gravitationnelle (poids) s'appliquant aux particules est négligée en raison de leur faible taille. L'évolution de l'énergie du système peut suivre différents profils. Dans le cas le plus général (Figure 14), un maxima et deux minima sont observés [19]. Lorsque les particules sont très éloignées, les forces attractives et répulsives sont nulles (zone A). Lorsque la distance interparticulaire diminue légèrement, les forces attractives dominent légèrement les forces répulsives, ce qui fait apparaître un minimum local d'énergie (zone B). Les particules sont alors dans un état coagulé métastable. Cette coagulation est réversible car les interactions attractives sont de faible intensité. Lorsque les particules se rapprochent encore, l'effet des interactions répulsives augmente fortement. En conséquence, un maximum local d'énergie est observé. Il existe ainsi une barrière énergétique (zone C). Si cette barrière d'énergie est suffisamment élevée, les collisions entre particules n'entraînent pas d'agglomération de ces dernières et la suspension reste dispersée. Si au

contraire, la barrière énergétique est trop faible, les particules se rapprocheront les unes des autres jusqu'à une distance où les forces attractives sont prépondérantes par rapport aux forces répulsives (zone D). Ainsi, les particules s'aggloméreront et la suspension sédimentera.

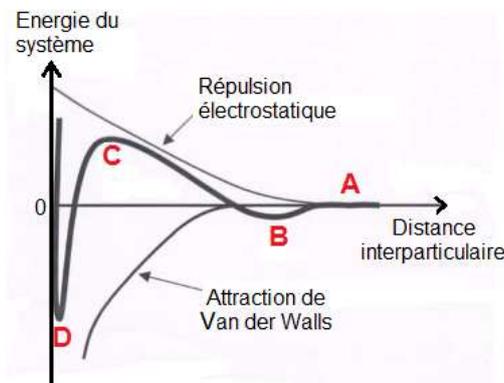


Figure 14 : Evolution de l'énergie d'un système de deux particules en fonction de la distance interparticulaire.

La théorie DLVO est un modèle général mais ne rend cependant pas compte de toutes les interactions pouvant exister entre particules. Par exemple, la théorie DLVO suppose que la charge électrique est répartie de manière homogène sur toute la surface de la particule. Cette hypothèse n'est pas vérifiée pour toutes les morphologies de particules et n'est pas non plus vérifiée si la particule est dispersée par adsorption d'espèces chargées [20,21]. L'adsorption d'espèces à la surface des particules peut également engendrer une répulsion de type stérique (voir partie I.2.7), qui n'est pas prise en compte par la théorie DLVO. Enfin, les forces hydrodynamiques (induites par l'agitation mécanique du solvant) ne sont pas non plus prises en compte par le modèle DLVO [22].

I.2.7. Dispersion de suspensions par ajout de polyélectrolytes

Il existe plusieurs voies pour favoriser la dispersion d'une poudre en suspension et pour assurer son maintien à l'état dispersé. La plupart de ces méthodes consistent à augmenter la valeur absolue du potentiel zêta par différents moyens.

I.2.7.1. Force ionique

La première voie consiste à diminuer la force ionique de la suspension (voir 1.1.3), ce qui augmentera l'épaisseur de la couche diffuse (longueur de Debye-Hückel κ^{-1}). Ainsi, la portée et l'intensité des interactions électrostatiques répulsives entre particules augmenteront, ce qui renforcera la stabilité de la suspension (voir 1.2.5). Cependant, cette approche est difficile à mettre en œuvre en pratique car la plupart des ions présents dans une suspension sont introduits soit directement par la poudre elle-même (impuretés présentes sur les particules) soit par l'ajout d'additifs organiques (liants, dispersants, etc.) nécessaires à la formulation et la mise en forme de la suspension. Il n'y a donc pas de façon simple de réduire la force ionique d'une suspension.

I.2.7.2. Modification du pH

Un autre moyen d'augmenter la dispersion d'une suspension est de modifier le pH de celle-ci, par ajout d'acide ou de base forte (le plus souvent minérale). Cela augmentera respectivement la protonation ou la déprotonation des groupes hydroxyles de surface des particules et donc la valeur absolue de leur charge de surface. Ainsi, les interactions répulsives électrostatiques entre particules seront plus fortes et la suspension sera plus stable. Cependant, pour donner aux particules des charges de surface suffisamment importantes pour assurer leur dispersion, cette méthode peut conduire à des pH fortement acides ou basiques, notamment dans le cas de suspensions concentrées ou bien constituées de particules comportant peu de groupes hydroxyles par unité de surface (hydratation de surface de faible ampleur). Ces pH extrêmes peuvent conduire à la dissolution du matériau. De ce fait, cette méthode n'est applicable qu'aux procédés qui utilisent des matériaux résistants aux environnements acides ou basiques. De plus, l'ajout d'acide ou de base forte induit une augmentation de la force ionique, ce qui limite le gain de répulsion électrostatique (voir partie I.2.3 et équation 1.10).

I.2.7.3. Ajout de dispersants

En raison des inconvénients des deux méthodes précédentes, la voie la plus couramment utilisée pour favoriser et maintenir la dispersion de particules en suspension consiste à les mettre en présence de molécules organiques hydrosolubles appelées dispersants [23,24]. Il peut s'agir de polymères ou de molécules organiques de faible poids moléculaire. Ces molécules ont la capacité de s'adsorber à la surface des particules en suspension et de modifier les propriétés de surface de ces dernières. Plus précisément, trois types de dispersion peuvent être distingués : électrostatique, stérique et électrostérique.

I.2.7.3.1. Dispersants à effet électrostatique

Ces molécules organiques possèdent un grand nombre de fonctions chimiques ionisables à caractère acido-basique comme des groupes carboxylates ($\text{CO}_2\text{H}/\text{CO}_2^-$), sulfonates ($\text{SO}_3\text{H}/\text{SO}_3^-$) ou amines ($\text{NH}_3^+/\text{NH}_2$). Des exemples de tels composés sont visibles dans le Tableau 3. Les charges électriques portées par ces molécules organiques adsorbées viennent s'ajouter à celles présentes à la surface des particules. Par ce biais, il est ainsi possible d'augmenter la charge électrique totale présente à la surface des particules et donc d'augmenter la force de répulsion électrostatique qui existe entre ces dernières. La dispersion et donc la stabilité de la suspension s'en trouvent ainsi renforcées [29]. Pour être efficace, un dispersant à effet électrostatique doit non seulement pouvoir s'adsorber à la surface de la particule, mais aussi avoir ses fonctions ionisables sous forme ionisée (par exemple, dans le cas d'un dispersant portant des groupes carboxylates, ces derniers doivent être sous leur forme basique CO_2^-) afin de pouvoir apporter des charges électriques à la surface de la particule. Or, de par le caractère acido-basique des fonctions ionisables, leur état d'ionisation dépend fortement du pH de la suspension. Pour que des fonctions chargées négativement soient ionisées, le pH doit être supérieur au pKa de celles-ci, tandis que pour des fonctions chargées positivement, le pH doit être inférieur à leur pKa.

I.2.7.3.2. Dispersants à effet stérique

Les dispersants à effet stérique sont des polymères organiques qui ne sont pas chargés électriquement. Une fois adsorbés à la surface des particules, les dispersants à effet stérique créent un encombrement spatial autour de celles-ci (voir Figure 15), ce qui les empêche de se rapprocher les unes des autres et donc de s'agglomérer. Des exemples de tels composés sont présentés dans le Tableau 3. Plus précisément, deux théories permettent d'expliquer le mécanisme de la répulsion stérique :

- la répulsion entropique : lorsque deux particules portant des chaînes de dispersant se rapprochent l'une de l'autre, le mouvement de ces chaînes s'en trouve restreint, ce qui limite le nombre de conformations possibles pour ces chaînes. Cela provoque une diminution de l'entropie du système et le rapprochement des deux particules devient donc énergétiquement défavorable [30].
- la répulsion osmotique : lors du rapprochement de deux particules couvertes de chaînes de dispersant, la concentration en chaînes polymères augmente localement dans le volume de liquide situé entre les deux particules. La pression osmotique va alors augmenter dans cette zone et le liquide situé à l'extérieur va migrer vers cette zone pour faire diminuer la concentration locale en chaînes polymères. Cet afflux de liquide entre les deux particules va alors induire leur éloignement l'une de l'autre [31].

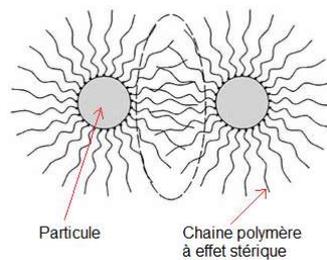


Figure 15 : Dispersion à effet stérique entre deux particules couvertes de chaînes polymères adsorbées.

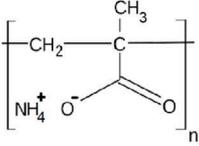
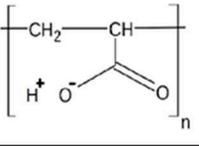
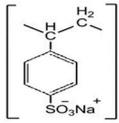
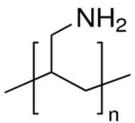
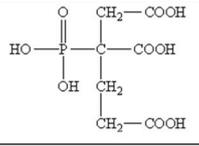
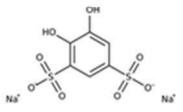
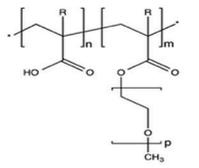
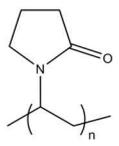
Nom	Formule semi-développée	Type de répulsion majoritaire
Polyméthacrylate d'ammonium		Electrostatique
Acide polyacrylique		Electrostatique
Polysulfonate de sodium		Electrostatique
Polyallylamine		Electrostatique
Acide 1,2,4-Tricarboxylique du 2-Phosphonobutane (PBTCA)		Electrostatique
Sel de sodium de l'acide 4,5 dihydroxy-1,3-benzène disulfonique (Tiron)		Electrostatique
Copolymère polyacrylate-co-polyéthylène glycol		Stérique
Polyvinyl pyrrolidone		Stérique

Tableau 3 : Structures chimiques de dispersants à effets électrostatique ou stérique. Pour les dispersants à répulsion électrostatique, celle-ci peut être électrostérique si leur masse molaire est suffisamment élevée.

Certains dispersants induisent à la fois des effets de répulsion électrostatique (présence de groupes chargés dans leur structure chimique) et de répulsion stérique (chaines polymères de grande longueur). De tels dispersants sont appelés dispersants à effet électrostérique. C'est le cas de la plupart des dispersants électrostatiques polymères ayant une masse molaire élevée.

I.2.7.3.3. Mécanismes d'adsorption des dispersants

Les mécanismes d'adsorption des molécules de dispersant peuvent être de plusieurs types. Ceux dont les interactions sont les plus fortes induisent une adsorption spécifique, tandis que les autres induisent seulement une adsorption non spécifique. Le mécanisme le plus couramment évoqué dans la littérature est l'adsorption par liaison hydrogène [25,26] entre d'une part les atomes d'oxygène de surface ou les groupes hydroxyles de la particule, et d'autre part les fonctions chimiques polaires portées par les molécules de dispersant (par exemple les groupes carboxylates, carbonyles, hydroxyles, éthers, etc.). Cette adsorption est non spécifique. L'énergie d'interaction de chaque fonction polaire avec la surface est faible, mais dans le cas de dispersants de type polymérique, les chaînes polymères s'adsorbent efficacement en raison du nombre élevé de points de contact possibles. Dans le cas de dispersants de faible poids moléculaire, le nombre élevé de fonctions polaires et/ou ioniques portées par chaque molécule (en général 3 ou 4) permet de maximiser la probabilité d'adsorption de la molécule sur la surface de la particule par au moins l'une de ses fonctions polaires, tout en gardant des fonctions polaires ionisables libres [28]. D'autres mécanismes d'adsorption sont parfois évoqués dans la littérature, comme les attractions électrostatiques particule-dispersant et la formation de paires d'ions de charges opposées, dans le cas où la surface de la particule et les fonctions ionisables du dispersant sont de signes opposés [122]. Un autre mécanisme possible est l'interaction de type hydrophobe si la chaîne polymère comporte des sections apolaires de type alkyles, ou des cycles benzéniques, par exemple.

La nature et l'intensité du ou des mécanismes d'adsorption qui interviennent dépendent de la nature des particules d'oxydes et des groupements portés par le dispersant. Selon le pH de la suspension, le PIE des particules et le pKa des groupes chargés du dispersant, les charges électriques présentes sur le polymère et celles de la surface de la particule peuvent être de signes identiques ou opposés, ce qui détermine si une adsorption électrostatique est possible ou non. Par exemple, les dispersants portant des groupes carboxylate ($\text{CO}_2\text{H}/\text{CO}_2^-$) peuvent se chimisorber à la surface d'oxydes tels que l'alumine, la zircone ou le TiO_2 mais pas la silice, à cause de son PIE faible [24,121,122]. Dans le cas des groupements sulfonate ($\text{SO}_3\text{H}/\text{SO}_3^-$), ceux-ci ne permettent pas de chimisorption, mais seulement la formation de paires d'ions M-OH_2^+ et SO_3^- [122, 123]. Le Tiron, un dispersant moléculaire portant des fonctions sulfonate et phénol, s'adsorbe à la surface du TiO_2 grâce à ses fonctions phénol [123]. La géométrie des groupes chargés ou des fonctions polaires a aussi un effet sur les mécanismes d'adsorption qui peuvent exister (catéchol par exemple). De plus, la masse molaire du dispersant a également une influence importante sur certains mécanismes d'adsorption, en particulier sur les interactions de type hydrophobe [24].

Enfin, la conformation spatiale du polymère dans la suspension (linéaire, boucle, pelote, etc.) a une influence sur son adsorption, sur la surface de particule qu'il couvrira et sur l'épaisseur de la couche adsorbée [25,26], permettant ou non une dispersion par répulsion stérique. Cette conformation spatiale dépend de sa nature, de sa masse molaire, du pH de la suspension, etc.). Par exemple, dans le cas de dispersants de type polyméthacrylate d'ammonium, la conformation spatiale des macromolécules peut être sous forme de pelote, de boucle ou linéaire [29,124]. Au dessus du pH de dissociation des groupes carboxylates (environ 3,5), ces macromolécules sont principalement sous forme linéaire à cause de la répulsion électrostatique existant entre les groupes carboxylate d'une même chaîne. Ainsi, lorsque celles-ci sont adsorbées à la surface d'une particule, une répulsion de type stérique est possible, en plus de la répulsion de type électrostatique. Cependant, les macromolécules non adsorbées peuvent s'enchevêtrer les unes aux autres avec différentes conséquences possibles, dont, par exemple, une augmentation de la viscosité des suspensions.

I.3. La rhéologie des suspensions concentrées

Usuellement, les suspensions céramiques sont qualifiées de concentrées (ou chargées) lorsque leur concentration en matière solide dépasse 15 %v. En général, il est question de suspension céramique jusqu'à des taux de solide de 45-50 %v. Au-delà (> 50 %v.), il s'agit plutôt de pâte céramique. La viscosité des suspensions céramiques joue un rôle clé dans la plupart des procédés en voie liquide qui mettent en œuvre des suspensions concentrées. Il est donc nécessaire de mesurer et de maîtriser cette caractéristique afin que celle-ci convienne au procédé envisagé. En général, la viscosité des suspensions dépend fortement du taux de cisaillement auquel elles sont soumises. C'est pourquoi la gamme de taux de cisaillement mise en œuvre pour étudier les suspensions doit correspondre à celle du procédé voie liquide dont il est question. Le Tableau 4 résume les gammes de taux de cisaillement mis en œuvre dans plusieurs procédés céramiques en voie liquide usuels.

Procédé ou phénomène	Gamme de taux de cisaillement (s ⁻¹)
Sédimentation	10 ⁻⁵ - 10 ⁻³
Coulage	10 ⁻¹ - 10 ¹
Mélange	10 ¹ - 10 ³
Pompage	10 ¹ - 10 ³
Coulage en bande	10 ² - 10 ⁵
Atomisation	10 ³ - 10 ⁶

Tableau 4 : Gammes de taux de cisaillement existants dans divers procédés mettant en œuvre des suspensions céramiques.

I.3.1. Profils et comportements rhéologiques

Les suspensions céramiques peuvent présenter différents profils rhéologiques, selon la nature, la forme, la concentration et les interactions interparticulaires du solide contenu.

I.3.1.1. Suspensions newtoniennes

Ces suspensions présentent une viscosité constante, indépendante du taux de cisaillement. C'est généralement le cas pour les suspensions diluées (taux de solide < 10 %v) [32]. Dans de telles suspensions, les particules sont relativement éloignées les unes des autres, c'est pourquoi les interactions entre particules sont de faible ampleur. Ainsi, le caractère newtonien du liquide suspenseur est conservé. Le comportement de ces suspensions est relativement facile à modéliser. L'équation d'Einstein [33] permet de relier la viscosité d'une suspension très diluée (< 1 %v solide) à son taux de solide :

$$\eta = \eta_s \cdot (1 + 2,5 \phi_v) \quad (\text{Eq. 1.15})$$

Où η est la viscosité de la suspension, η_s est la viscosité du solvant seul et ϕ_v est la fraction volumique de solide. Ce modèle suppose que les particules sont placées à l'infini les unes des autres et qu'ainsi les interactions entre particules peuvent être négligées.

Batchelor et al. [34] ont proposé une version modifiée de cette équation, qui tient compte des interactions hydrodynamiques entre particules, avec un développement à l'ordre 2 et valable pour des concentrations en solides inférieures à 10 %v :

$$\eta = \eta_s \cdot (1 + 2,5 \phi_v + 6,2 \phi_v^2) \quad (\text{Eq. 1.16})$$

Il est à noter que les équations 1.15 et 1.16 ne sont applicables que dans le cas de suspensions de particules sphériques.

I.3.1.2. Suspensions rhéofluidifiantes

Les suspensions plus concentrées en solide (taux de solide > 10 %v) sont usuellement utilisées pour les procédés céramiques en voie liquide [35]. En effet, l'avantage de travailler avec des suspensions à forte teneur en solide est de pouvoir éliminer l'eau plus facilement lors de l'étape où celle-ci doit être retirée du produit formé, par exemple l'évaporation ou la lyophilisation de l'eau dans le cas d'une granulation. Ces suspensions concentrées ont très souvent un caractère rhéofluidifiant (aussi appelé pseudoplastique) : leur viscosité diminue quand le taux de cisaillement augmente et tend vers une valeur minimale (courbe à asymptote horizontale) notée η_∞ . Le comportement des fluides rhéofluidifiants a fait l'objet de nombreuses équations modélisant l'évolution de la viscosité avec le taux de cisaillement. Les modèles les plus courants sont résumés dans le Tableau 5, où K est une constante positive, a et n sont des paramètres d'ajustement.

Certains de ces modèles introduisent la notion de seuil d'écoulement. Les suspensions dites « à seuil d'écoulement » (ou encore suspensions viscoplastiques) présentent la particularité de ne s'écouler qu'à partir d'une valeur seuil de taux de cisaillement. L'écoulement n'a lieu qu'au-delà d'une certaine valeur de contrainte à appliquer sur le fluide, appelée contrainte seuil et notée τ_0 , correspondant à une viscosité seuil notée η_0 . Au-delà de cette contrainte seuil, apparaît en général un comportement de type rhéofluidifiant. De telles suspensions sont constituées de particules dont les interactions attractives sont si importantes au repos que la suspension se comporte alors comme un solide. Certaines peintures et graisses sont des fluides à seuil.



Nom du modèle	Equation modèle
Ostwald - de Waele	$\tau = K \dot{\gamma}^n$
Herschel - Bulkley	$\tau = \tau_0 + K \dot{\gamma}^n$
Casson	$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_0} + \sqrt{\eta_\infty \dot{\gamma}}$
Cross	$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{1 + (K\dot{\gamma})^n}$
Carreau - Yasuda	$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = (1 + (K\dot{\gamma})^a)^{\frac{n-1}{a}}$

Tableau 5 : Equations modèles de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour des suspensions rhéofluidifiantes [36].

Le caractère rhéofluidifiant s'explique par l'existence de forces attractives faibles entre particules. Lorsque ces dernières sont au repos ou soumises à de faibles taux de cisaillement, les particules forment des structures 3D dans la suspension, ce qui contribue à lui donner une viscosité importante. Lorsque le taux de cisaillement devient plus important, ces structures sont progressivement brisées par l'énergie apportée par le cisaillement (force hydrodynamique) et la viscosité de la suspension diminue [37].

Le caractère rhéofluidifiant d'une suspension dépend du nombre de Péclet particulaire, noté Pe (attention, il existe aussi le nombre de Péclet pour les transferts de masse ou de chaleur). Parfois, ce nombre adimensionnel est également appelé nombre de Brenner. Pour des particules en suspension, ce nombre adimensionnel est défini comme le rapport entre les forces hydrodynamiques, qui vont avoir tendance à disperser les particules et à briser leurs structures, et les forces browniennes, liées à l'agitation thermique (aussi appelées forces d'agitation thermique), qui au contraire vont avoir tendance à favoriser la construction de ces structures [35,38]. L'expression du nombre de Péclet est la suivante :

$$Pe = \frac{6\pi^3 \eta_s \dot{\gamma}}{k_B T} \quad (\text{Eq. 1.17})$$

Où a est le diamètre de la particule, η_s est la viscosité du solvant, $\dot{\gamma}$ est le taux de cisaillement, k_B est la constante de Boltzmann et T est la température.

Lorsque $Pe < 1$, les forces hydrodynamiques ne sont pas suffisantes pour briser les structures de particules et la viscosité de la suspension ne dépend pas du taux de cisaillement. A partir de $Pe = 1$, les structures commencent progressivement à être brisées par les forces hydrodynamiques. Cela entraîne une diminution de la viscosité de la suspension et celle-ci montre un caractère rhéofluidifiant. Pour $Pe \gg 1$, les structures de particules sont totalement brisées et la viscosité de la suspension est indépendante du taux de cisaillement. De ce fait, lorsque la viscosité d'une suspension rhéofluidifiante est mesurée en fonction du taux de

cisaillement, celle-ci est d'abord indépendante du taux de cisaillement ($Pe < 1$), puis diminue ensuite avec le taux de cisaillement ($Pe > 1$), et enfin connaît une asymptote horizontale lorsque le taux de cisaillement est très élevé ($Pe \gg 1$), où la viscosité atteint sa valeur limite, notée η_∞ (aussi appelée viscosité asymptotique ou viscosité à taux de cisaillement infini). En pratique, le domaine $Pe < 1$ correspond à des taux de cisaillement extrêmement faibles et n'est pas observé sur la plupart des représentations graphiques de la viscosité en fonction du taux de cisaillement.

De plus, dans le cas de particules de forme anisotrope, les forces hydrodynamiques (proportionnelles au taux de cisaillement) vont avoir tendance à aligner les particules les unes par rapport aux autres afin de faciliter leurs mouvements relatifs (glissement), tandis que les forces thermiques vont au contraire avoir tendance à rendre leur alignement (orientation relative) aléatoire [35,39]. La Figure 16 illustre cette tendance dans le cas de particules en forme de bâtonnets.

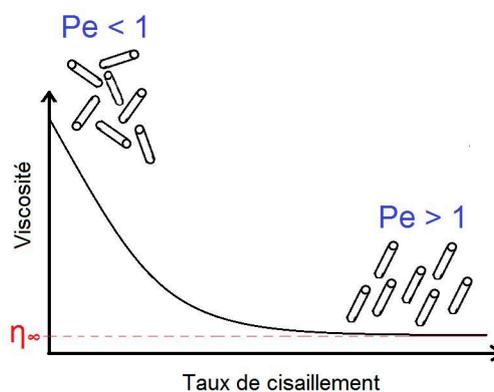


Figure 16 : Alignement de particules anisotropes (bâtonnets) en suspension sous l'effet du cisaillement de celle-ci.

Pour des particules anisotropes, l'écart à l'isotropie est défini par le rapport d'aspect R_p , rapport des deux dimensions extrêmes de la particule. Plus la particule est anisotrope et plus R_p est différent de 1. Un nombre de Péclet anisotrope est alors défini [35]. Celui-ci prend alors différentes expressions selon la morphologie de la particule. Les expressions de R_p et Pe pour différentes morphologies de particules sont présentées dans le Tableau 6.

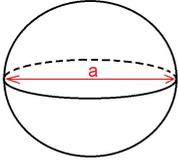
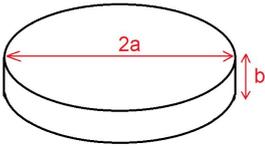
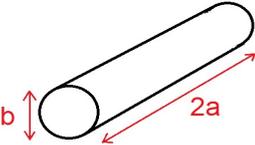
Forme de particule	Représentation et dimensions	Rapport d'aspect R_p	Expression du nombre de Péclet
Sphère		1	$\frac{6\pi a^3 \eta_s \dot{\gamma}}{k_B T}$
Disque		$\frac{b}{2a}$	$\frac{32a^3 \eta_s \dot{\gamma}}{3k_B T}$
Bâtonnet		$\frac{2a}{b}$	$\frac{8\pi a^3 \eta_s \dot{\gamma}}{3k_B T \ln(2R_p - 0,5)}$

Tableau 6 : Expression de R_p et Pe pour différentes morphologies de particules [35].

Dans le cas où $Pe > 1$ pour une suspension de particules anisotropes, non seulement les structures de particules sont brisées (comme c'est également le cas pour une suspension de particules isotropes), mais en plus, les orientations des particules vont s'aligner dans une direction commune [40]. Ainsi, la viscosité va diminuer de manière plus importante dans le cas de particules anisotropes qu'isotropes. De ce fait, en général, le caractère rhéofluidifiant d'une suspension est plus important dans le cas de particules anisotropes qu'isotropes (tous autres paramètres étant égaux par ailleurs), comme illustré sur la Figure 17.

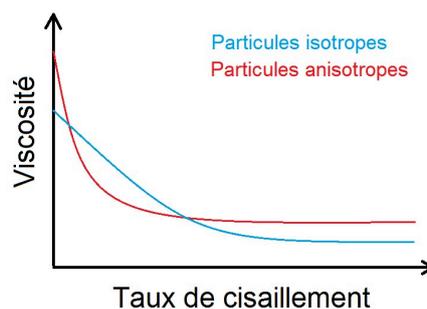


Figure 17 : Représentation de la viscosité de suspensions de particules isotropes ou anisotropes en fonction du taux de cisaillement.

I.3.1.3. Suspensions rhéoépaississantes

Les suspensions à caractère rhéoépaississant sont des suspensions dont la viscosité augmente lorsque le taux de cisaillement augmente. C'est le cas pour les suspensions très concentrées en solide (45-50 %v solide) et pour les pâtes céramiques, entre autres. Différentes théories ont été proposées pour expliquer ce comportement.

Dans les suspensions très concentrées, les particules sont si proches les unes des autres qu'elles forment des structures tridimensionnelles régulières dans l'espace (à la manière des réseaux cristallins dans certains solides), de compacité élevée. La disposition de ces structures dépend de la morphologie et de la distribution de taille des particules. Au repos (sans cisaillement), leur compacité est proche de la compacité maximale. Le cisaillement impose aux particules une modification de cette structure tridimensionnelle, qui diminue de compacité afin d'être plus déformable et de pouvoir répondre à la sollicitation mécanique causée par le cisaillement. Cette diminution de compacité est d'autant plus importante que le taux de cisaillement est élevé. Ce phénomène est illustré sur la Figure 18. La diminution de compacité entraîne une dilatation de la suspension, qui fait augmenter la contrainte et s'oppose à l'écoulement, ce qui fait augmenter la viscosité [41,42].

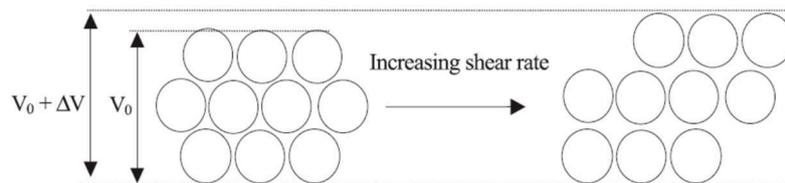


Figure 18 : Changement de la disposition de particules (sphériques) dans une suspension sous l'effet du cisaillement : passage d'une disposition de forte compacité à une disposition de plus faible compacité.

D'après une autre théorie [42,43], n'importe quelle suspension peut potentiellement présenter un caractère rhéoépaississant si le taux de cisaillement est suffisamment élevé. Le phénomène serait dû à un passage de l'écoulement d'un mode laminaire (faible nombre de Reynolds Re) où des lames de particules glissent les unes sur les autres, à un écoulement de type turbulent qui contraindrait les particules à adopter une disposition en trois dimensions désordonnée appelée hydroclusters. Ces hydroclusters se forment sous l'action des forces hydrodynamiques qui poussent les particules les unes sur les autres. La forme anisotrope de ces hydroclusters et leur capacité à piéger du liquide en leur sein ferait augmenter la viscosité. Ce phénomène est illustré sur la Figure 19. Le caractère rhéoépaississant d'une suspension est souvent caractérisé par un séchage de la surface de la suspension lorsqu'elle est soumise à un taux de cisaillement élevé, voire par une formation de fissures à la surface, ce qui serait le signe que le liquide se trouverait piégé dans les hydroclusters.



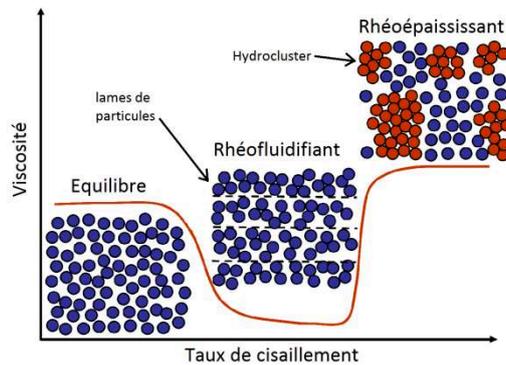


Figure 19 : Disposition de particules en suspension selon le taux de cisaillement. De gauche à droite : disposition pour une suspension au repos, pour une suspension rhéofluidifiante et pour une suspension rhéoépaississante.

I.3.2. Suspensions thixotropes

Certaines suspensions possèdent une mémoire du cisaillement qui leur est appliqué. Ce comportement est qualifié de thixotrope [35]. Les suspensions présentant un tel caractère sont en général rhéofluidifiantes. Lorsque les structures tridimensionnelles des particules (qui se forment lorsque la suspension est au repos (voir partie I.3.1.2) sont brisées et dispersées sous l'effet d'un cisaillement, la reformation de ces structures après arrêt du cisaillement se produit avec une cinétique lente. Ainsi, la viscosité d'une suspension thixotrope sera plus faible si elle est mesurée immédiatement après un cisaillement que si elle est mesurée après que la suspension ait été laissée au repos. La Figure 20 illustre ce type de comportement. Corollairement, si une telle suspension est laissée au repos puis cisailée avec un taux de cisaillement constant dans le temps, la viscosité de la suspension va diminuer avec le temps jusqu'à atteindre sa valeur minimale correspondant à un état où ses particules sont totalement déstructurées. Ce type de comportement s'observe surtout pour des suspensions de produits organiques naturels (biologiques, alimentaires) et pour des suspensions de particules minérales naturelles (sables, argiles).

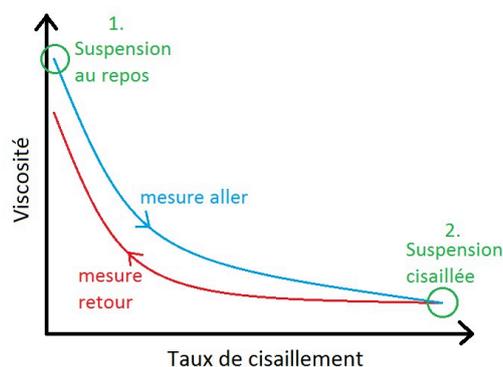


Figure 20 : Rhéogramme d'une suspension rhéofluidifiante à caractère thixotrope.

I.3.3. Arrangements de particules en suspension concentrée : notion de fraction volumique limite

Lorsqu'il est question de suspensions à haute teneur en solide, il est nécessaire de définir le taux de compacité (rapport entre le volume occupé par la phase solide et le volume total) car les particules en suspension forment des arrangements dont la structure est tridimensionnelle [35]. Quand la concentration en solide est très élevée, les particules forment des structures qui rendent l'écoulement impossible et la viscosité tend vers l'infini. La distribution granulométrique et la forme (mais pas la taille) des particules sont les paramètres qui définissent la fraction volumique maximale de solide. Cette grandeur a été calculée par des modèles théoriques et des valeurs de fraction volumiques de solide maximales ont ainsi pu être déterminées pour plusieurs types d'arrangements et de morphologies de particules. Pour des particules sphériques monomodales, le taux de compacité d'un empilement aléatoire est souvent pris égal à 64 %, tandis que la compacité maximale de particules sphériques monomodales vaut 74 % [44].

Une équation semi-empirique souvent utilisée pour relier la viscosité de suspensions concentrées à leur taux de solide est l'équation de Maron-Pierce [45], qui prend en compte la fraction maximale de solide atteignable pour la suspension considérée :

$$\eta = \eta_s \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{\max}}\right)^{-2} \quad (\text{Eq. 1.18})$$

Où η est la viscosité de la suspension, η_s est la viscosité du solvant seul, ϕ est la fraction volumique de solide et ϕ_{\max} est la fraction volumique de solide maximale. Cette équation permet également, par la méthode de Prestidge et Tadros (linéarisation de l'équation 1.18 et régression linéaire) [46], de déterminer le taux de solide maximal (limite) d'une suspension en connaissant l'évolution de sa viscosité avec son taux de solide.

I.3.4. Rôle de la morphologie des particules

Pour les suspensions peu concentrées (taux de solide < 10 %v), la viscosité ne dépend pratiquement pas de la morphologie des particules [47]. Dans le cas de suspensions plus concentrées, la viscosité augmente avec l'anisotropie (et donc le rapport d'aspect) de la particule [35]. En général, l'ordre d'augmentation de la viscosité avec la forme est le suivant : sphères < disques < plaquettes < bâtonnets < croix.

Cela s'explique par deux facteurs :

- la différence de volume hydrodynamique : lorsque la particule est en mouvement dans le liquide, celle-ci entraîne avec elle une quantité plus ou moins importante de liquide, selon sa forme et son rayon de giration. Cette quantité de liquide est appelée volume hydrodynamique et correspond au volume parcouru par la particule lorsque celle-ci est en rotation sur elle-même. Il est d'autant plus important que le rapport d'aspect de la particule (et sa porosité, s'il y en a) sont élevés. Lors d'un cisaillement de la suspension, le liquide correspondant au volume hydrodynamique ne peut pas intervenir pour faciliter les mouvements relatifs entre particules. La viscosité est alors d'autant plus élevée que le volume hydrodynamique est important [35],

- la différence de surface spécifique : plus le rapport d'aspect d'une particule est élevé, plus sa surface spécifique est importante. Or les interactions attractives (forces de van der Waals) entre particules sont d'autant plus importantes que leur surface est grande. Ainsi, des particules de rapport d'aspect élevé seront sujettes à des forces attractives de plus grande ampleur et la viscosité de la suspension sera plus élevée [48].

I.3.5. Rôle de la taille et de la distribution de taille des particules

I.3.5.1. Particules monomodales

La taille des particules joue un rôle important sur la viscosité d'une suspension. Pour des particules monomodales, la viscosité augmente quand la taille des particules diminue [49,54]. Cet effet est de faible ampleur aux faibles taux de solide, mais devient plus prononcé aux forts taux de solide, comme illustré sur la Figure 21.

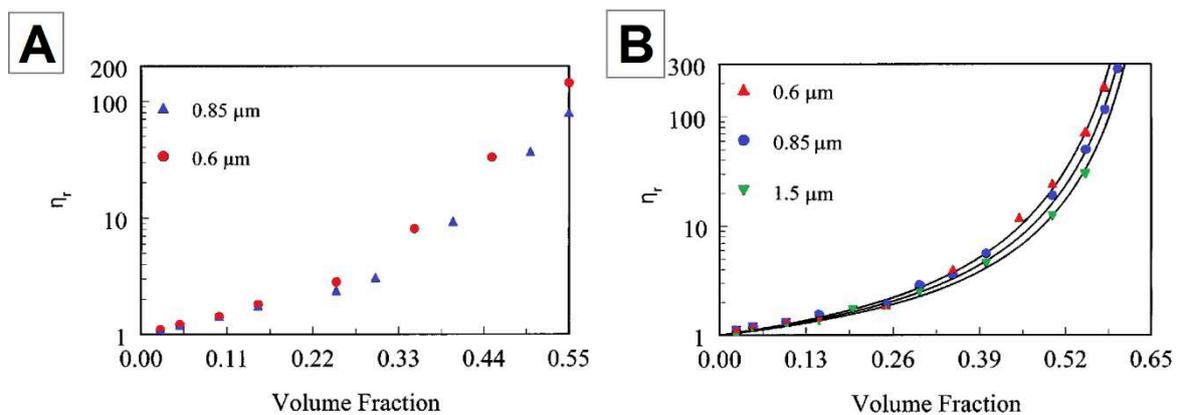


Figure 21 : Viscosité de particules de silice monomodales de tailles différentes, à un taux de cisaillement de A) 10 s^{-1} et B) 1000 s^{-1} [54].

Cet effet s'explique par la différence de surface spécifique, selon le même raisonnement que celui décrit en 1.3.4. Dans le cas où les particules ne sont pas poreuses, plus leur taille diminue, plus leur surface spécifique est élevée. Or, les interactions attractives (forces de van der Waals) entre particules sont d'autant plus importantes que leur surface l'est aussi. Ainsi, des particules de faible taille seront sujettes à des forces attractives de plus grande ampleur et ainsi, à taux de solide égal, la viscosité d'une suspension de petites particules sera plus élevée que celle d'une suspension contenant des particules de taille plus importante. Cet effet est plus marqué lorsque le taux de cisaillement est faible que lorsqu'il est élevé [49]. En effet, lorsque le taux de cisaillement est faible, les forces colloïdales prédominent vis-à-vis des forces hydrodynamiques, tandis qu'à taux de cisaillement élevé, c'est le contraire.

Les suspensions constituées de particules nanométriques présentent en général une viscosité bien plus importante que les suspensions de particules micrométriques, à taux de solide égal. Ainsi, les suspensions de poudres nanométriques utilisées dans des procédés par voie liquide présentent généralement des taux de solide relativement faibles (15 à 20 %v de solide).



I.3.5.2. Particules multimodales : rapport des tailles de particules

Il a été constaté par beaucoup d'auteurs [50-52] que la distribution de taille des particules d'une suspension a un effet très important sur sa viscosité. De manière générale, plus la distribution de taille des particules est large, plus la viscosité de la suspension est faible. En effet, lorsque des particules de plusieurs tailles différentes sont présentes ensemble, les particules peuvent s'arranger d'elles-mêmes de manière à ce que l'empilement formé ait une compacité plus élevée que celle qui pourrait être obtenue avec ces particules monomodales.

Si la différence de taille entre les grosses et les fines est assez grande, ces dernières peuvent s'insérer entièrement dans les zones vides situées entre les grosses (voir Figure 22). Le réseau formé par les grosses n'est ainsi pas perturbé par l'insertion des fines. Il peut être montré à partir de calculs géométriques [53] que cela peut se produire lorsque la taille des fines est inférieure à 0,225 fois la taille des grosses (taille d'insertion). Ce raisonnement peut également être appliqué pour des distributions multimodales et pour des particules fines de taille supérieures à la taille d'insertion.

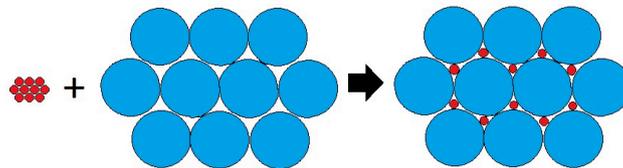


Figure 22 : Arrangement granulaire entre particules de différentes tailles.

Certains auteurs [50,54] ont essayé de déterminer expérimentalement ou par calcul, pour des particules bimodales de différentes tailles, l'influence du ratio de tailles fines/grosses et de la proportion de fines sur la viscosité d'une suspension (Figure 23). Ces recherches ont été menées pour des populations de tailles proches (micrométriques) ou éloignées (micrométrique + nanométrique). Il apparaît que la fraction volumique de fines (parmi le solide total) donnant la viscosité minimale est comprise entre 15 et 50 %v selon les cas. Cependant, les résultats sont relativement variables d'une situation à l'autre. De plus, les modèles utilisés pour les calculs ne prennent pas en compte les interactions colloïdales entre particules mais seulement les forces hydrodynamiques.

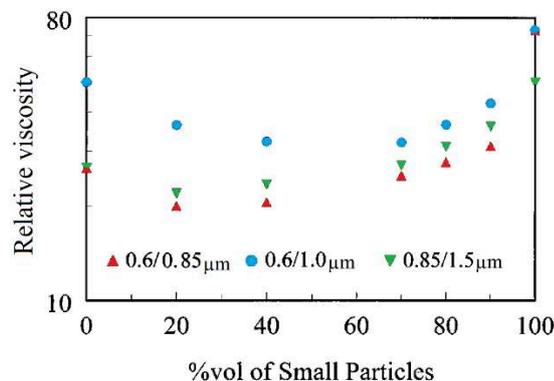


Figure 23 : Viscosité relative de suspension de particules de silice (40 %v solide) en mélanges bimodaux à un taux de cisaillement de 1000 s^{-1} , en fonction de la fraction volumique de fines parmi les particules [54].



Comme il en sera discuté dans la partie I.4, la viscosité des suspensions est un paramètre crucial pour leur atomisation et donc, entre autres, pour le procédé de granulation cryogénique. Sur une certaine gamme de taux de cisaillement, celles-ci doivent avoir une viscosité suffisamment faible pour pouvoir former des granules ayant une distribution de taille adéquate.

I.4. La granulation cryogénique et comparaison avec l'atomisation-séchage

La granulation d'une poudre consiste à former, à partir d'une poudre nanométrique ou micrométrique, des granules constitués de cette poudre. La taille des granules est environ 100 fois plus grande (ordre de grandeur) que celle des particules de départ.

I.4.1. Avantages apportés par la granulation d'une poudre

Les poudres granulées présentent plusieurs avantages par rapport à la poudre de départ :

- une meilleure coulabilité [55, 56, 57, 58] permettant un convoyage rapide des poudres, un remplissage optimal des matrices de presse et donc une production rapide et automatisée des crus,
- une plus faible émission de particules fines volatiles lors des manipulations (surtout si la poudre de départ est nanométrique) et donc moins de risques d'inhalation ou de dissémination [55, 59, 60, 61, 62],
- une meilleure compressibilité, ce qui assure un composant cru plus homogène (meilleure densité relative) et contenant moins de défauts [55, 62, 63].

La bonne coulabilité des poudres granulées peut s'expliquer, théoriquement, en introduisant un nombre adimensionnel appelé le nombre de Bond [64]. Ce nombre est le rapport entre les deux forces auxquelles une particule est soumise :

- la force gravitaire, qui correspond à l'action du poids de la particule et qui est proportionnelle à son volume (donc à son rayon au cube). Cette force est responsable de la mise en mouvement de la particule lorsque la poudre s'écoule et c'est donc elle qui lui confère sa coulabilité,
- les forces cohésives (type force de Van der Waals), qui sont proportionnelles à la surface de la particule (donc à son rayon au carré). Ces forces sont responsables du caractère cohésif plus ou moins marqué de la poudre et nuisent à sa coulabilité.

Ainsi, le nombre de Bond d'une poudre donnée varie comme le rayon des particules qui la composent. Pour des particules de petite taille, le nombre de Bond sera faible et les forces cohésives seront prépondérantes par rapport aux forces de gravité : la coulabilité de la poudre sera donc faible. Pour une poudre composée de particules de grande taille, c'est le raisonnement inverse qui s'applique : leur coulabilité sera élevée car les forces gravitaires seront prépondérantes par rapport aux forces cohésives. Pour améliorer la coulabilité d'une poudre, il faut donc augmenter la taille de ses particules, ce qui est le but des procédés de granulation.

I.4.2. Atomisation-séchage

Le procédé de granulation le plus couramment utilisé dans l'industrie céramique est l'atomisation-séchage [65, 66] qui consiste à pulvériser une suspension de poudre céramique dans un courant d'air chaud. Les gouttelettes formées séchent par évaporation du liquide, produisant ainsi des granules. Ce procédé est illustré sur la Figure 24.

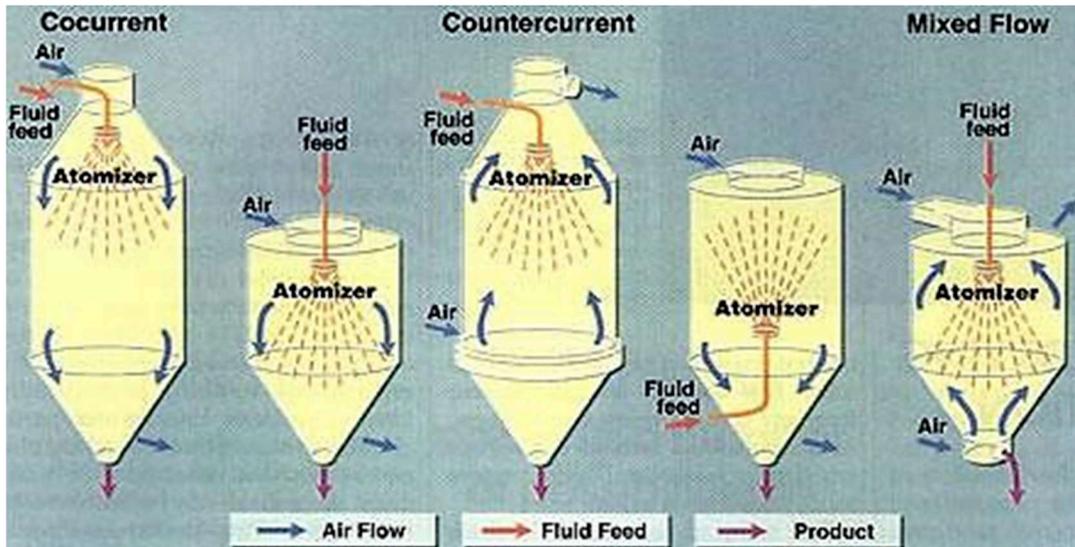


Figure 24 : Procédé d'atomisation séchage. Atomiseurs-sécheurs co-courant, contre-courant et flux mélangés.

Même s'il est très répandu dans l'industrie, ce procédé présente cependant quelques inconvénients [65, 67]. En effet, lors du séchage des gouttes atomisées, les particules fines et les additifs organiques peuvent, entraînés par le liquide, migrer vers la surface des granules. Ce phénomène nuit à l'homogénéité de la répartition des grains et des additifs, ce qui peut engendrer des problèmes de collage lors de la mise en forme par pressage uniaxial [134]. De plus, le mode de séchage par évaporation du liquide conduit à un retrait en taille de la goutte ainsi qu'à la formation de cavités internes, ce qui peut créer des granules difficiles à presser ainsi qu'une porosité non facilement résorbable par frittage après mise en forme. Les propriétés finales du matériau fritté (mécaniques, thermiques, électriques, optiques...) peuvent par conséquent être altérées. Pour éviter la migration des grains à la surface et la formation de granules à porosité centrale, des suspensions partiellement floculées sont atomisées mais cela peut engendrer des problèmes de bouchage de la buse d'atomisation.

I.4.3. Granulation cryogénique

Le procédé de granulation cryogénique, développé dans les années 80 (aussi appelé freeze-drying ou spray-freeze-drying) est une alternative à l'atomisation-séchage ; ce procédé utilise une méthode de déshydratation à basse température qui élimine le liquide par sublimation. Ce type de séchage peut apporter plusieurs avantages [67, 68] :

- l'homogénéité et la teneur en poudre des granules correspondent directement à celles de la suspension utilisée et sont conservées tout au long du processus,

- lors de la transition solide-gaz, la migration des additifs et des fines particules est limitée, la forme des granules est conservée et l'apparition de cavités internes est empêchée.

Actuellement, la granulation cryogénique n'est que très rarement utilisée à l'échelle industrielle dans le domaine des céramiques. Cependant, ce procédé est déjà très largement utilisé dans les domaines pharmaceutiques et agroalimentaires, afin de granuler des corps pulvérulents sensibles à la chaleur et donc impossibles à granuler par atomisation-séchage classique [56, 57].

I.4.4. Principe théorique de la granulation cryogénique

Le principe de la granulation cryogénique [57, 59, 67, 69] consiste à atomiser (ou à pulvériser) une suspension fluide de poudre céramique en fines gouttelettes dans de l'azote liquide maintenu sous agitation rapide. L'eau présente dans les gouttelettes gèle dès que celles-ci entrent en contact avec l'azote liquide. La solidification de l'eau des gouttelettes est très rapide parce qu'il existe :

- une très grande surface d'échange gouttelettes /azote liquide qui est due à la faible taille des gouttelettes,
- une très grande différence de température entre l'eau des gouttelettes (température ambiante) et celle de l'azote liquide (-196°C).

Des granules gelés, constitués de glace contenant les particules de poudre céramique, sont ainsi obtenus dans le récipient contenant l'azote liquide. Ils sont ensuite extraits pour être lyophilisés afin d'éliminer par sublimation la glace qu'ils contiennent. La vapeur d'eau se condense en glace sur un piège froid (serpentin réfrigéré) situé dans la chambre à vide du lyophilisateur. L'ensemble du procédé est représenté sur la Figure 25.

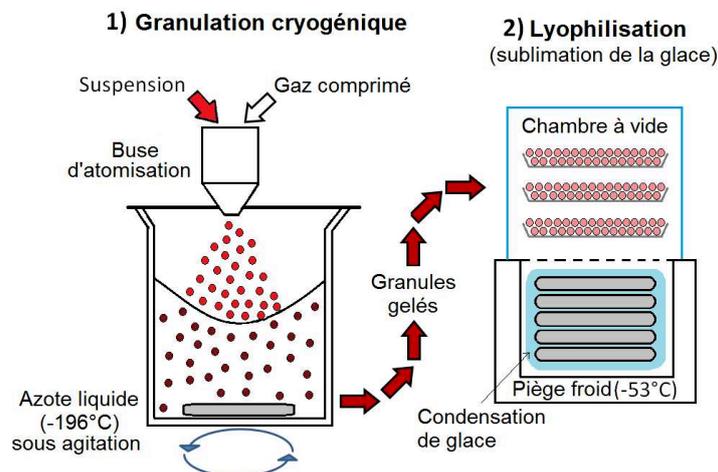


Figure 25 : Principe de la granulation cryogénique [69].

En faisant varier les paramètres opératoires, il est possible de contrôler différentes caractéristiques des granules obtenus telles que leur taille, leur forme, leur porosité et leur aspect de surface. Ce procédé permet aussi de granuler des suspensions faites avec d'autres liquides que l'eau, du moment que le point de congélation de celui-ci est compris entre -20°C et +10°C environ [67]. En dessous de -20°C, le liquide ne gèlera pas assez vite pour prévenir l'agglomération des gouttelettes. Au-dessus de +10°C, le liquide risque d'obstruer le système

d'atomisation des suspensions. Cependant, l'eau reste le liquide utilisé en quasi-exclusivité dans la littérature.

I.4.5. Les étapes du procédé de granulation cryogénique

I.4.5.1. Atomisation des suspensions

Il est tout d'abord nécessaire de disperser la suspension en gouttelettes de la taille désirée. Cette étape est similaire à celle de l'atomisation mise en œuvre dans les atomiseurs-sécheurs classiques. Pour cela, plusieurs dispositifs différents ont été mis au point :

- atomisation par buse à double fluide [58, 59, 69] : la pulvérisation est créée en injectant dans une buse, d'une part la suspension au moyen d'une pompe et d'autre part un gaz comprimé (en général de l'air entre 0,1 et 1 bar de pression relative),
- atomisation par ultrasons : la suspension s'écoule sur une plaque métallique parcourue par des ultrasons et est ainsi nébulisée en fines gouttelettes [56, 58], comme illustré sur la Figure 26. Des gouttelettes fines peuvent être générées mais sur une faible gamme d'amplitude de vibration. En dehors de cette gamme, de très grosses gouttes sont préférentiellement générées, dont la taille moyenne excède 500 μm et dont l'écart type est très important. Ce dispositif ne peut granuler que de très faibles quantités de suspension par unité de temps (environ 1 mL/min), ce qui pourrait rendre difficile sa mise en œuvre à plus grande échelle,

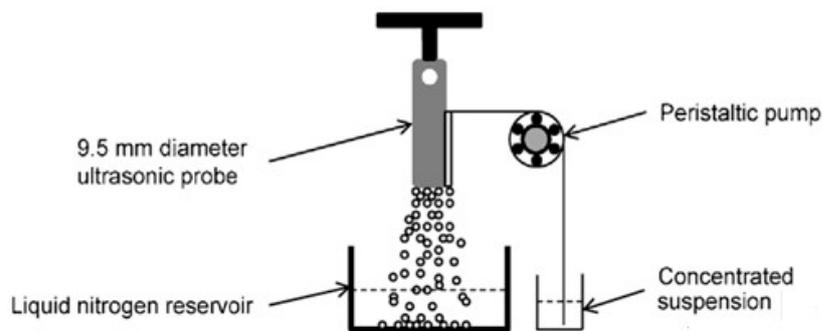


Figure 26 : Dispositif d'atomisation par ultrasons [58].

- atomisation par membrane piézoélectrique [62] : la suspension est injectée vers une membrane piézoélectrique vibrant à quelques kHz et qui dirige la suspension à travers un orifice. De fines gouttelettes sont ainsi formées. Ensuite, ce flux de gouttelettes passe à travers un anneau chargé électriquement afin d'empêcher leur agglomération en gouttes plus grandes durant leur temps de vol. Il est également à noter que ce dispositif permet de créer des gouttelettes ayant une distribution de taille très resserrée et de l'ordre du double du diamètre de l'orifice mais avec un très faible rendement (environ 1 mL/min). Ce dispositif complexe est illustré par la Figure 27.

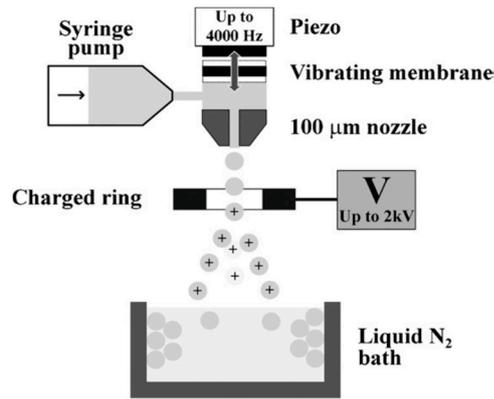


Figure 27 : Dispositif d'atomisation par membrane piézoélectrique [62].

Parmi les trois dispositifs présentés ci-dessus, le premier est le plus couramment utilisé. Enfin, les deux premiers dispositifs sont également utilisés dans les atomiseurs-sécheurs classiques. Lors de l'atomisation, il est crucial que les gouttelettes formées ne se réagglomèrent pas durant leur temps de vol (c'est-à-dire lors de leur parcours jusqu'à l'azote liquide), afin d'obtenir in fine des granules unitaires et n'étant pas collés les uns aux autres.

A cette fin, le dispositif d'atomisation doit être réglé de telle manière que le jet de gouttelettes soit suffisamment étendu, c'est-à-dire que l'angle solide du cône de projection soit suffisamment élevé. La valeur minimale dépend également des paramètres de la suspension, principalement de sa viscosité et de sa tension de surface [56,66]. L'angle du cône de projection doit tout de même rester suffisamment faible pour que toutes les gouttelettes soient projetées directement dans l'azote liquide et non vers les parois du récipient. Il a effectivement été observé dans la littérature [58, 63] que l'agglomération des gouttelettes pendant leur temps de vol peut élargir la distribution de taille des granules formés au final.

De plus, pour être atomisées, les suspensions doivent être suffisamment fluides [56] pour pouvoir être pompées par l'atomiseur sans obstruer le dispositif de dispersion du liquide, ce qui correspond à une viscosité maximale d'environ 250 mPa.s [62] pour un taux de cisaillement d'environ 10^3 à 10^5 s⁻¹ (ce taux de cisaillement correspond à celui présent dans les buses d'atomisation à double fluide). Le régime d'écoulement doit également rester laminaire [62]. Les suspensions doivent contenir un taux de solide suffisamment élevé pour assurer la cohésion des granules formés. Or, la viscosité des suspensions augmente avec le taux de solide [65, 70, 71]. Il est donc nécessaire d'étudier la dispersion des particules élémentaires pour optimiser la teneur en solide des suspensions atomisées. Usuellement, ces dernières intègrent des taux de matière sèche compris entre 10 et 40 %v [55, 56, 62, 67, 70].

I.4.5.2. Solidification des gouttelettes

Les gouttelettes formées entrent en contact avec l'azote liquide après un temps de vol qui peut varier de 1 à 100 ms environ [72], selon les conditions d'atomisation. L'eau des gouttelettes va ainsi se solidifier très rapidement et des granules, dont la taille correspond à celle des gouttes, constitués de glace et des grains de poudre céramique, sont ainsi obtenus dans le récipient contenant l'azote liquide. Ces granules gelés sont relativement durs et solides, à cause de la glace dont ils sont majoritairement constitués. Une agitation de l'azote liquide est nécessaire pour assurer la dispersion des granules formés mais elle ne doit pas être trop forte afin de ne pas les endommager.

I.4.5.3. Lyophilisation des granules gelés

A l'échelle d'une expérience de laboratoire, les granules gelés formés sont extraits de l'azote liquide, le plus souvent au moyen d'une louche ou d'un tamis. Ils sont ensuite répartis en un lit fin sur des plateaux et placés soit directement dans la chambre d'un lyophilisateur, soit d'abord dans un congélateur pour y être conservés si la lyophilisation ne peut pas être effectuée immédiatement, afin que les granules gelés ne fondent pas. Tous les équipements (plateaux, louche, tamis) avec lesquels les granules gelés entrent en contact doivent être préalablement refroidis par trempé dans l'azote liquide afin que la glace contenue dans les granules ne fonde pas.

Le lyophilisateur va permettre de sublimer la glace contenue dans les granules en quelques heures. Les conditions de faibles pressions et températures imposées par l'appareil [56, 58] vont permettre à la glace de passer directement de l'état solide à l'état gazeux, sans passer par l'état liquide, comme illustré sur la Figure 28, ce qui permet de garantir la conservation de la forme sphérique des granules.

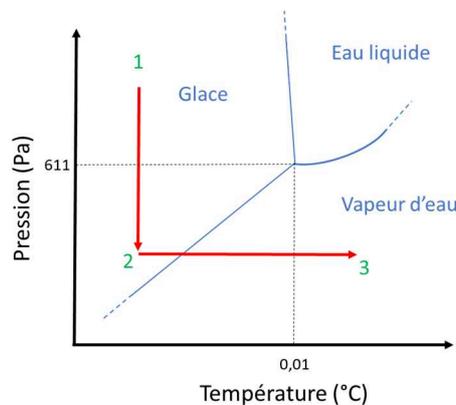


Figure 28 : Diagramme pression-température de l'eau et trajet de sublimation par étapes.

A l'aide d'une pompe à vide, la pression de l'enceinte est abaissée à une valeur inférieure à celle du point triple de l'eau (611 Pa), tout en maintenant la température en dessous de 0°C (trajet 1 => 2 de la Figure 28). Ensuite, la température est progressivement augmentée jusqu'à environ 20°C, tout en maintenant une pression très basse (trajet 2 => 3 de la Figure 28). Cela permet la sublimation de la glace des granules en vapeur d'eau. Cependant, la quantité de vapeur émise par unité de temps est élevée et la pompe à vide ne pourrait pas suffire à évacuer toute la vapeur d'eau hors de la chambre, tout en maintenant une pression suffisamment faible à l'intérieur. Pour cette raison, le lyophilisateur est équipé d'un piège froid (serpentin réfrigéré à environ - 80 °C) situé dans la chambre à vide. La vapeur d'eau émise par les granules va pouvoir se recondenser en glace sur le piège froid et ainsi un vide suffisamment poussé pourra être maintenu dans la chambre. La cinétique de sublimation de l'eau des granules est maximale durant les premières minutes de la lyophilisation, puis diminue de plus en plus au cours du temps, jusqu'à être nulle.

La fin de la lyophilisation est repérée lorsque la pression dans l'enceinte n'évolue plus [59]. Le plus souvent, elle se stabilise à une valeur inférieure à 10 Pa, mais cette valeur dépend du produit lyophilisé et surtout des caractéristiques techniques du lyophilisateur. La durée nécessaire à la lyophilisation complète des granules dépend de plusieurs paramètres : quantité de granules, surface spécifique, taux de matière sèche, épaisseur du lit de granules, etc. En général, à l'échelle des lyophilisateurs couramment utilisés en laboratoire, cette durée est inférieure à 24 heures [55], pour des granules issus de suspensions à 30%vol. de matière sèche. Cependant, il n'a pas été fait d'étude plus approfondie sur la cinétique de sublimation

de l'eau pour la lyophilisation de granules de poudre céramique. Le taux d'humidité résiduelle présent dans les granules après lyophilisation est compris entre 0,1 et 3% en général [57].

I.4.6. Morphologie des granules lyophilisés

Selon les caractéristiques de la suspension et les conditions opératoires de l'appareil de granulation cryogénique, les granules peuvent présenter des morphologies très variées, en ce qui concerne leur taille, leur forme, mais aussi leur aspect de surface et leur porosité. Toutes ces caractéristiques ont un impact important sur le comportement que présentera la poudre granulée à l'écoulement et dans les opérations de pressage et de frittage, qui suivent l'étape de granulation.

I.4.6.1. Taille et distribution de taille

A l'instar de l'atomisation-séchage conventionnelle, les granules formés par granulation cryogénique présentent des tailles variant de quelques micromètres à quelques centaines de micromètres [55-57, 59, 62, 70, 71]. Le procédé conduit généralement à un gain de taille des particules de deux ordres de grandeur environ ; les poudres nanométriques produisent des granules de quelques μm , et les poudres micrométriques des granules d'une centaine de μm . Comme le procédé s'appuie sur une solidification rapide de l'eau liquide des gouttelettes en glace, la taille des granules finaux est, en théorie (s'il n'y a pas de réagglomération des gouttelettes durant leur vol), directement et uniquement dépendante de deux facteurs :

- la taille des gouttelettes formées lors de l'atomisation de la suspension,
- le taux de matière sèche de la suspension.

La solidification de l'eau entraînant une augmentation de son volume de 8,3 % [59], l'équation suivante peut donc être posée :

$$D_{\text{granule}} = D_{\text{goutte}} [1 + 0,083(1-\varphi)]^{1/3} \quad (\text{Eq. 1.19})$$

Avec : D_{granule} le diamètre du granule final, D_{goutte} le diamètre de la gouttelette en sortie de buse et φ la fraction volumique de matière sèche de la suspension.

La taille des gouttelettes n'évoluera donc que très faiblement lors de leur transformation en granule [62], ce qui est différent du procédé d'atomisation-séchage, où les gouttelettes subissent une diminution de taille très importante lors de l'évaporation de l'eau qu'elles contiennent [65,66]. La référence [73] donne une équation reliant le diamètre moyen des gouttelettes (D_d) à celui des granules formés (D_p) lors d'une atomisation-séchage, en fonction des paramètres de la suspension :

$$D_p = D_d \left(\frac{1}{(1-\varepsilon)} \sum_i \frac{T_i}{\rho_i} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{Eq. 1.20})$$



Où T_i est le titre massique en solide ou sel i dans la suspension (g/L), ρ_i la masse volumique théorique du solide i et ε la porosité des granules. Ainsi, en général, le retrait linéaire lors du séchage peut être de l'ordre de plusieurs dizaines de % du diamètre des gouttelettes.

La taille des gouttelettes produites par atomisation (que ce soit lors d'une atomisation-séchage ou d'une granulation cryogénique), quant à elle, dépend de nombreux paramètres :

- des propriétés de la suspension : viscosité, tension de surface, concentration en solide [74, 75]. Certains auteurs [73, 76] ont formulé une équation empirique reliant, pour un même atomiseur, le diamètre des gouttelettes formées (D_d) aux paramètres mentionnés ci-dessus :

$$D_d = K_f \cdot Q^n [\rho^a \cdot \sigma^b \cdot \mu^c] \quad (\text{Eq. 1.21})$$

Où K_f est une constante propre à l'atomiseur, Q le débit de suspension, ρ sa masse volumique, σ sa tension de surface et μ sa viscosité. Les paramètres a , b , c et n sont des paramètres obtenus par interpolation et résumés dans des tables de la littérature [74,75] pour les différents dispositifs d'atomisation usuellement utilisés dans les procédés d'atomisation-séchage : buse double fluide, disque rotatif, atomisation par ultrasons, etc.

- de l'atomiseur : diamètre de la buse, débit de la suspension, pression de gaz comprimé (pour une atomisation par buse à double fluide), fréquence des ultrasons (pour un atomiseur à ultrasons), fréquence de vibration de la membrane piézoélectrique (pour un atomiseur à membrane piézoélectrique).

Ces dépendances entre la taille des gouttelettes d'une part et les paramètres de la suspension et de l'atomiseur d'autre part, sont vérifiées aussi bien pour la granulation cryogénique que pour un procédé d'atomisation-séchage classique, étant donné que la première étape (l'atomisation) est identique pour les deux procédés.

Pour tous les types d'atomisation, la taille des gouttelettes augmente avec le débit de suspension. En considérant un volume défini de suspension, plus sa vitesse de passage dans la buse sera élevée, moins il sera fragmenté par l'atomisation ce qui produira des gouttelettes de diamètre élevé. [57, 58, 59]. Pour les buses à double fluide, la taille des gouttelettes diminue avec la pression de gaz d'atomisation, car l'augmentation de pression de gaz transmet plus d'énergie à la suspension dans la chambre de la buse et ainsi la suspension est atomisée en gouttelettes plus fines [57, 59]. Enfin, pour une atomisation ultrasonique, la taille des gouttelettes est inversement proportionnelle à la fréquence des ultrasons [56]. En utilisant un dispositif d'atomisation par membrane piézoélectrique [62], il est possible d'obtenir des granules de distributions de tailles très resserrées et dont le diamètre est environ le double de celui de la buse (100-200 μm).

Certains auteurs [70] ont observé que, pour les suspensions contenant une faible teneur en solide (10 %v.), la taille des granules augmente avec le taux de solide. Par contre, le diamètre de la buse d'atomisation ainsi que la pression d'air comprimé utilisé n'ont pas d'influence significative sur la taille des granules (pour une atomisation par buse double fluide) de par la très faible viscosité des suspensions. Les granules formés présentent usuellement une distribution de taille monomodale.

Pour les teneurs en solide plus élevées (15 %v.), la taille des granules augmente également avec le diamètre de la buse et la pression d'air comprimé utilisée (pour une atomisation par buse double fluide). Les granules formés présentent usuellement une distribution de taille monomodale ou bimodale et ceux issus des suspensions plus concentrées (> 15 %v.) présentent des distributions de tailles plus larges, comme illustré en Figure 29.

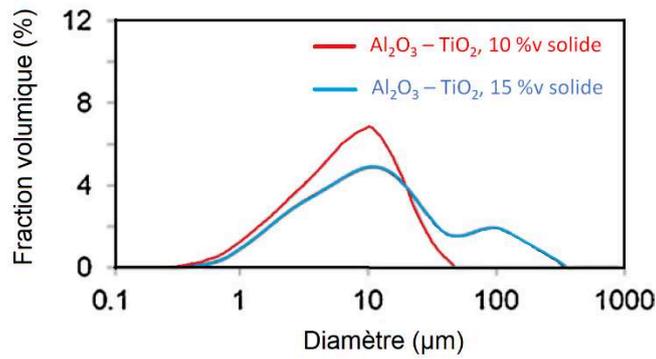


Figure 29 : Distribution de tailles de granules de $Al_2O_3-TiO_2$ (13 %m TiO_2) issus de la granulation cryogénique de suspensions à 10 %v (en rouge) et 15 %v (en bleu) de matière sèche [70].

D'autres auteurs [59] ont également remarqué que la taille des granules augmente avec le taux de solide de la suspension (Figure 30). Des faibles aux moyens taux de solide (< 15 %v.), cette augmentation est importante (d'un facteur 10). Au-delà des moyens taux de solide (> 15 %v. environ), la taille des granules n'augmente que très faiblement.

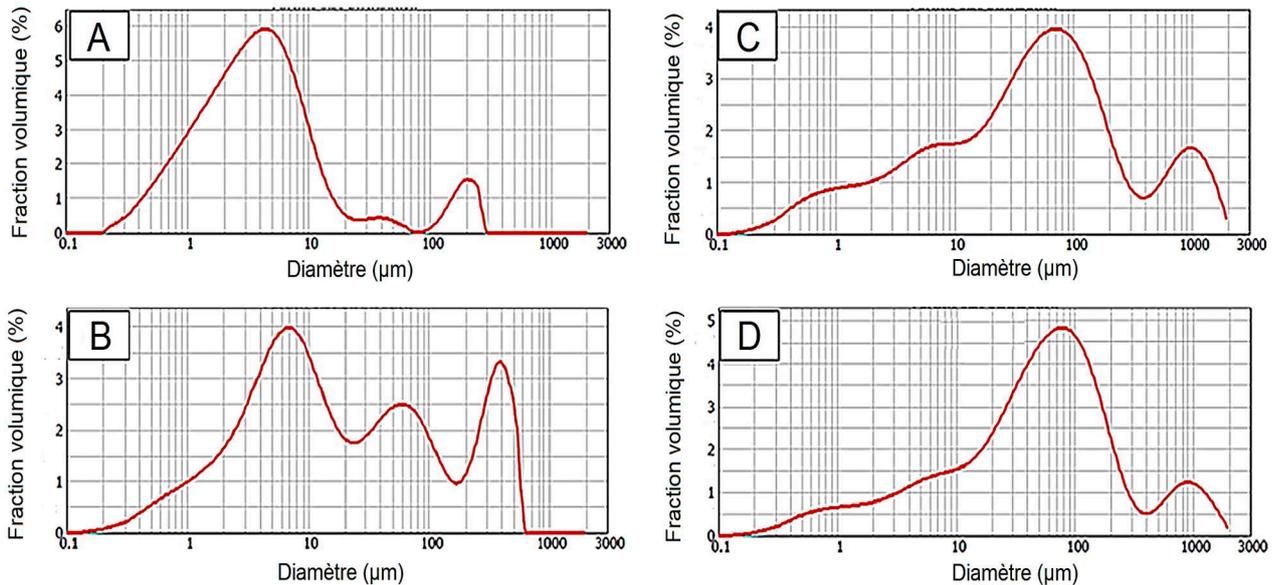


Figure 30 : Distributions de tailles de granules de SiC obtenus par granulation cryogénique de suspensions à (A) 5%, (B) 10%, (C) 15% et (D) 18 %v. de solide [59].

Une corrélation entre la taille des gouttelettes et le rapport des débits de suspension et de gaz d'atomisation a également été démontrée dans une étude réalisée sur l'atomisation des liquides [77]. Plus le ratio des débits de gaz et de liquide est élevé, plus les gouttelettes sont petites.

I.4.6.2. Porosité

A cause de la rapide solidification de l'eau dans les gouttelettes de suspension (cf. partie I.4.5.2), les granules obtenus par le procédé de granulation cryogénique présentent toujours une porosité intragranulaire plus ou moins importante, souvent fine et uniformément répartie à l'intérieur des granules. En considérant le principe même de solidification instantanée puis

de sublimation de l'eau présente dans les gouttelettes de suspension, le taux de porosité (fraction de volume vide à l'intérieur du granule) est égal à la fraction volumique d'eau de la suspension de départ [56, 78], augmentée de 8 % afin de prendre en compte le volume gagné par l'eau lors de sa solidification.

Contrairement au procédé d'atomisation séchage classique, il est peu probable d'obtenir par granulation cryogénique des granules creux (à grande cavité centrale, ou bien de forme torique), c'est-à-dire constitués d'une coquille plus ou moins fine renfermant du vide ou de l'air [57, 59, 65, 69]. En effet, la transition de phase liquide → vapeur mise en jeu dans l'atomisation-séchage est progressive et non-uniforme car elle commence par les bords de la gouttelette pour se terminer par son centre. Ainsi, lorsque l'eau commence à s'évaporer, une « coquille » poreuse se forme à la surface de la gouttelette et les petites particules de solide peuvent migrer, par capillarité, du centre de la gouttelette vers sa périphérie. Ce phénomène de migration capillaire peut ainsi créer des granules de périphérie bien plus dense et plus dure que le centre, voire des granules creux dont la cavité centrale est remplie de gaz ou de vide.

La transition de phase liquide / solide mise en œuvre dans le procédé de granulation cryogénique se réalise quasi-instantanément dans tout le volume de la gouttelette. Cette transition rapide ne permet pas aux particules contenues dans la gouttelette de migrer par capillarité vers les bords de la sphère et ainsi des granules à coquille dure ou à grande cavité centrale ne peuvent pas être obtenus par granulation cryogénique [55, 56, 57, 59, 69, 80]. Ainsi, les granules préparés par granulation cryogénique présentent souvent une répartition de grains bien plus homogène que ceux préparés par atomisation-séchage. Cette différence est illustrée par la Figure 31.

Granulation cryogénique vs. Atomisation-séchage

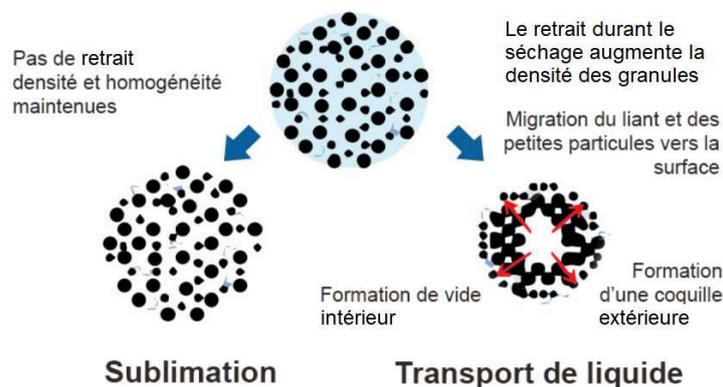


Figure 31 : Evolution de la répartition des particules d'une gouttelette de suspension selon le procédé de granulation : granulation cryogénique (gauche) et atomisation-séchage (droite) [81].

Dans les granules obtenus par granulation cryogénique de suspensions relativement concentrées en solide (> 25 %v.), les pores présentent souvent une distribution de taille monomodale et leur taille est de l'ordre de celle des particules de la poudre céramique de départ [56, 70, 78]. Granuler des suspensions ayant un taux de solide élevé permet de diminuer la porosité des granules [63, 70], comme illustré par les micrographies de la Figure 32.

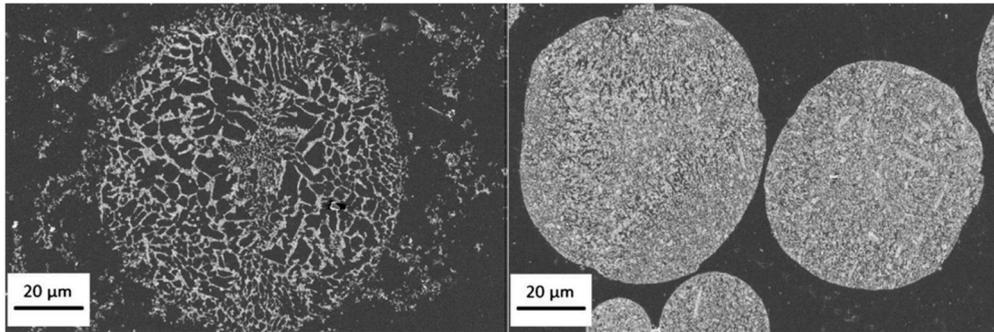


Figure 32 : Clichés MEB d'enrobés polis de granules de YAG préparés par granulation cryogénique à partir de suspensions à 15,4%v. (gauche) et 40%v. de solide (droite) [63].

En général, les granules obtenus par lyophilisation présentent un taux de porosité plus élevé (d'un facteur 1,5 à 3) que ceux obtenus par atomisation-séchage, tous les autres paramètres étant égaux par ailleurs [57, 70], comme illustré par la Figure 33. Cette figure montre que la porosité intergranulaire (10-200 μm) est identique pour les deux types de granules, alors que la porosité intragranulaire (< 10 μm) est bien plus importante dans les granules obtenus par granulation cryogénique.

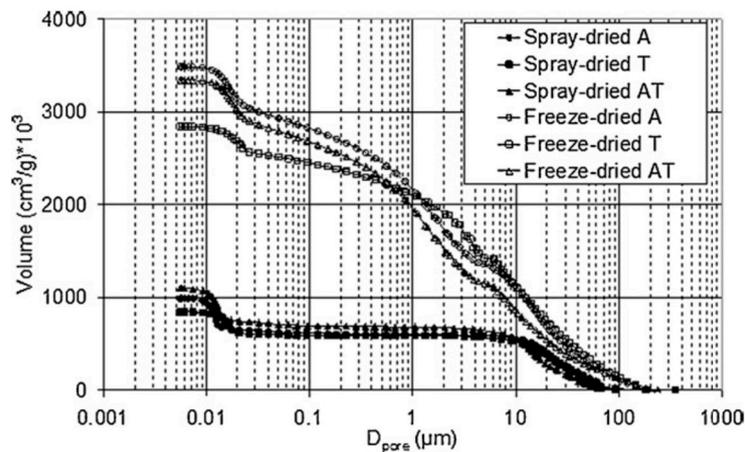


Figure 33 : Distribution de taille des pores (porosimétrie par intrusion de mercure) de granules d' Al_2O_3 (A), TiO_2 (T) ou $Al_2O_3-TiO_2$ (AT) obtenus par atomisation-séchage ou granulation cryogénique [70].

La granulation cryogénique de suspensions faiblement concentrées en solide (< 20%v., comme c'est le cas avec les suspensions de poudres nanométriques) conduit à des granules dont les pores présentent des formes colonnaires caractéristiques et sont orientés radialement [62, 70]. La section de ces colonnes est couramment de forme hexagonale [70, 82] et elles se présentent souvent sous forme de dendrites (ramification des colonnes). Par contre, les granules issus de suspensions plus concentrées en solide (> 30 %v.) et/ou contenant un liant, ne présentent généralement pas de porosité en colonnes. Cette dernière est plus fine et répartie plus uniformément à l'intérieur des granules. Ces caractéristiques sont illustrées par les micrographies de la Figure 34 à la Figure 36.

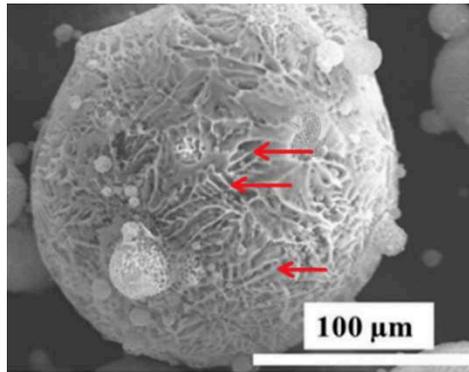


Figure 34 : Cliché MEB de granule de nanopoudre SiC obtenu par granulation cryogénique d'une suspension à 5%v. de solide, montrant la présence de pores colonnaires (désignés par des flèches rouges) [59].

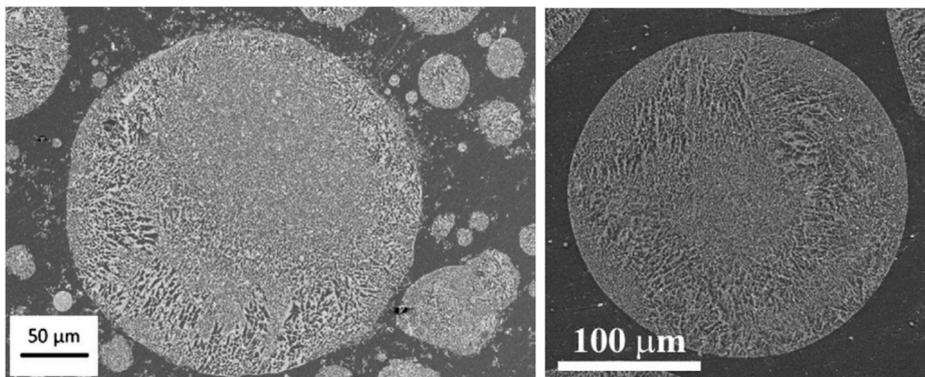


Figure 35 : Clichés MEB d'enrobés de granules de YAG (gauche) ou d'alumine (droite) obtenus par granulation cryogénique de suspensions à 30 %v. de solide [62, 63].

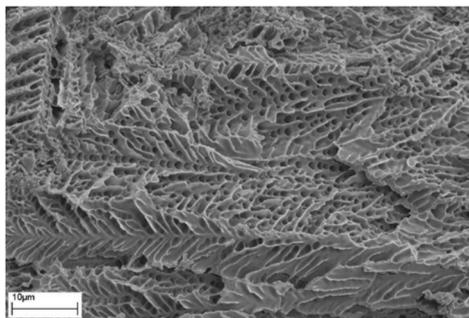


Figure 36 : Cliché MEB de l'intérieur d'un granule de zircone obtenu par granulation cryogénique d'une suspension à 17%v. de solide. La structure dendritique des pores est clairement visible [58].

La structure colonnaire de la porosité s'explique par l'étude de la formation des cristaux de glace [83]. Entre 273 et 70 K et pour une pression inférieure à 200 MPa, ces derniers ont une forme en hexagone (appelée forme I h) et croissent de manière anisotrope, comme illustré par la Figure 37. Les cristaux de glace ont une direction de croissance privilégiée selon la direction de la face de plus haute énergie (face prismatique, la moins stable), ce qui explique la formation de colonnes ou de lamelles de glace dans les gouttelettes de suspension, une fois en contact avec l'azote liquide.

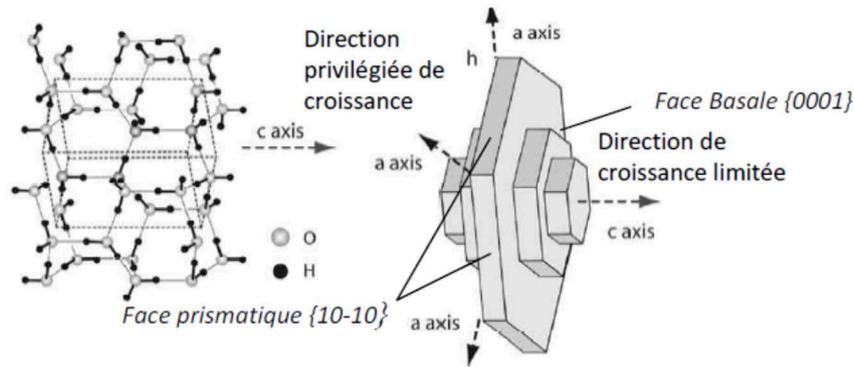


Figure 37 : Maille cristalline de la glace et structure du cristal [83].

Plus la vitesse de refroidissement est lente, plus les cristaux de glace sont gros [57, 58], car plus de temps leur est laissé pour se structurer (cette tendance se retrouve dans le domaine de l'étude de la formation des cristaux et minéraux, par exemple). Dans le cas de la granulation cryogénique, la vitesse de refroidissement est extrêmement rapide, ainsi les cristaux de glace sont de petite taille, ce qui explique que la porosité des granules finaux soit très fine et homogène. Cependant, le fait de laisser au congélateur les granules gelés avant leur lyophilisation peut accentuer la cristallisation de la glace qu'ils contiennent ainsi que la taille des cristaux [57].

La présence de particules solides ou de substances dissoutes (ions, additifs polymères, etc.) dans l'eau lors de sa congélation peut également influencer la croissance des cristaux de glace. En effet, ces entités peuvent interagir avec la surface des cristaux de glace en croissance (par adsorption ou pression osmotique) et orienter, favoriser ou ralentir la croissance des cristaux, ou même être à l'origine de la formation de dendrites. Dans le cas d'un procédé de granulation cryogénique, de nombreuses particules solides sont présentes dans l'eau. Elles vont être soit repoussées par le front de congélation vers la phase liquide, soit emprisonnées dans la glace. Le front de congélation va progresser en formant des colonnes de glace orientées selon la direction de congélation, comme illustré sur la Figure 38. C'est ainsi que des cristaux de glace et finalement des pores, orientés radialement et de structure colonnaire, peuvent être retrouvés dans les granules.

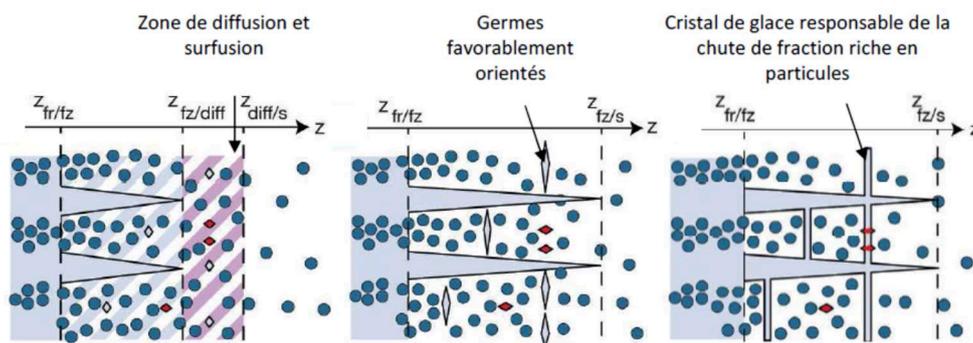


Figure 38 : Progression du front de congélation, interaction avec les particules et formation de colonnes [135].

Pour un procédé de granulation cryogénique, le gradient de température est très élevé, donc la vitesse de progression du front de congélation est extrêmement élevée, ce qui favorise une structure glace/solide de structure colonnaire ou lamellaire, comme montré sur la Figure 39.

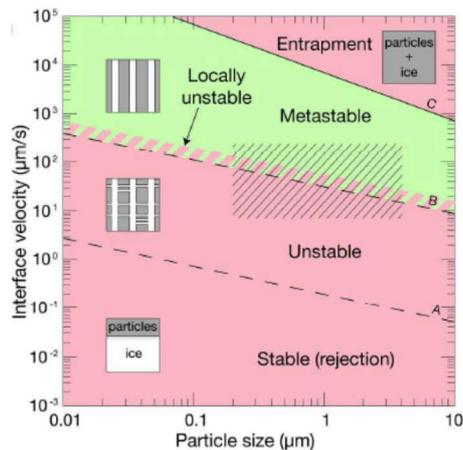


Figure 39 : Morphologie des structures particules/glace obtenues selon la vitesse de congélation et la taille des particules [135].

Enfin, des pores sphériques peuvent également être observés (Figure 40) dans les granules. Ils sont dus à la présence de microbulles d'air dans la suspension si celle-ci n'a pas été désaérée avant atomisation [78].

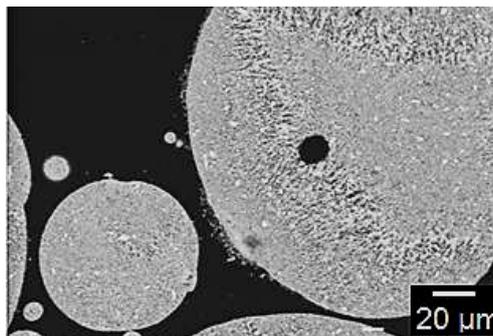


Figure 40 : Cliché MEB d'enrobé de granules de zircone obtenus par granulation cryogénique [87].

I.4.6.3. Forme extérieure et aspect de surface

Dans la littérature, les granules obtenus par granulation cryogénique sont presque toujours de forme sphérique, contrairement à ceux obtenus par atomisation séchage, qui eux peuvent présenter une grande variété de formes : haltère, larme, donut, parabole, etc. Immédiatement après sa formation, une gouttelette de suspension est sphérique mais peut se déformer si elle est exposée à des mouvements d'air, comme c'est le cas dans la chambre d'un atomiseur-sécheur, qui est balayée par un ou plusieurs courants d'air chaud, à co- ou contre-courant par rapport aux mouvement des gouttelettes. Ainsi, sous ce mouvement d'air, la gouttelette initialement sphérique va osciller entre plusieurs formes différentes (haltère, donut, champignon, etc.) [65, 73, 84]. Ce processus est illustré sur la Figure 41.

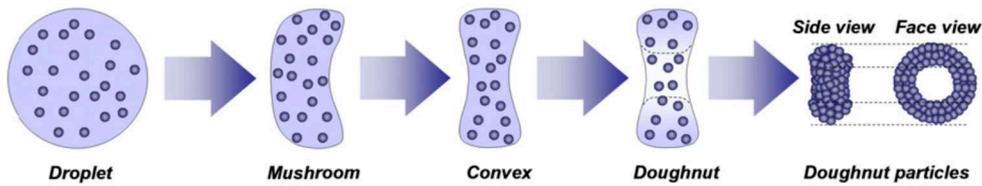


Figure 41 : Formes intermédiaires prises par une gouttelette de suspension exposée à un flux d'air dans un atomiseur-sécheur [73].

La durée et les étapes du processus d'évolution de la forme de la gouttelette dépendent de nombreux facteurs dont principalement la tension de surface de la suspension [85] ainsi que de sa viscosité [86], mais aussi de facteurs hydrodynamiques comme le débit de gaz sécheur et la configuration relative du jet de gouttelettes par rapport au flux de gaz sécheur. Si la surface de la gouttelette reste déformable suffisamment longtemps (évaporation lente), elle pourra prendre des formes intermédiaires variées, jusqu'à se stabiliser en sphère à nouveau, car c'est la forme la plus stable thermodynamiquement [73, 87]. Ainsi, des granules sphériques seront obtenus [86]. Par contre, si la surface de la gouttelette devient rigide avant que sa forme ne se soit stabilisée en sphère (évaporation rapide), le granule créé prendra la dernière des formes intermédiaires prises par la gouttelette. Cela explique la non-sphéricité que peuvent bien souvent présenter des granules formés par atomisation-séchage [66, 84, 85].

En ce qui concerne la granulation cryogénique, il n'y a pas de courant d'air (autre que le gaz d'atomisation injecté dans la buse) qui puisse déformer les gouttelettes de suspension une fois que celles-ci ont été formées. De plus, leur temps d'existence avant de devenir des granules est beaucoup plus faible que celui des gouttelettes dans un atomiseur-sécheur (temps de vol inférieur à 100 ms). Ainsi, leur forme sphérique initiale n'est pas altérée et est conservée jusqu'au séchage.

Cependant, deux facteurs peuvent nuire à la sphéricité des granules créés par granulation cryogénique. Il peut y avoir coalescence entre les gouttelettes de suspension si le jet du spray d'atomisation est trop concentré en gouttelettes, c'est-à-dire si l'angle solide du cône du jet est trop faible (cf. partie I.4.5.1). Cela peut se produire si le débit de suspension est trop élevé et/ou si le débit d'air comprimé est trop faible, ou que la tension de surface du liquide est grande. Cela donnera des granules type « clusters », c'est-à-dire des amas de grande taille constitués de granules fusionnés, comme illustré par la Figure 42.

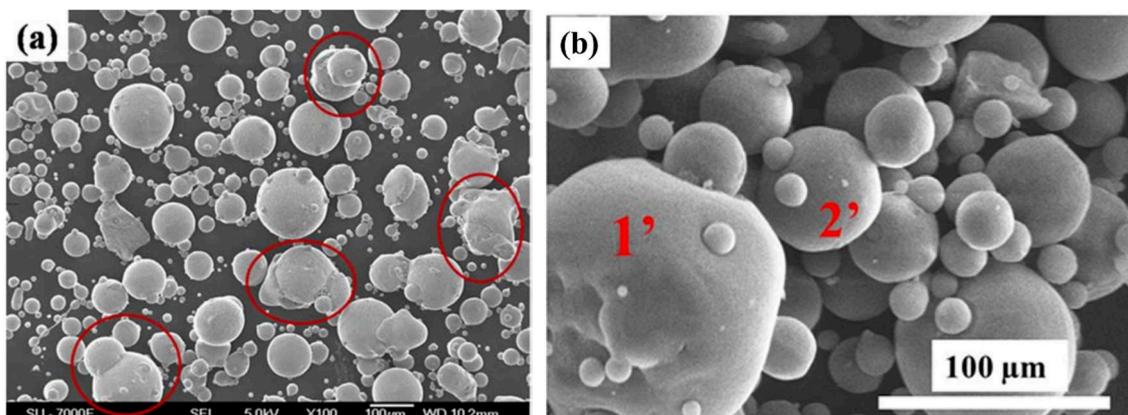


Figure 42 : Clichés MEB de granules d'alumine (a) et de SiC (b) obtenus par granulation cryogénique. Des granules de petite taille sont présents à la surface des granules entourés en rouge ou notés 1' et 2' [55,59].

D'autre part, si la suspension est trop visqueuse ou trop concentrée en solide, il se peut que des floccs de particules se forment à cause de la réduction des distances interparticulaires dans la suspension. L'atomisation de la suspension ne produit alors pas uniquement des gouttelettes mais aussi des aiguilles et peut être assimilée à de l'extrusion [59]. Des granules de forme longiligne sont alors obtenus, en bâtonnets ou en aiguilles, comme illustré par la Figure 43.

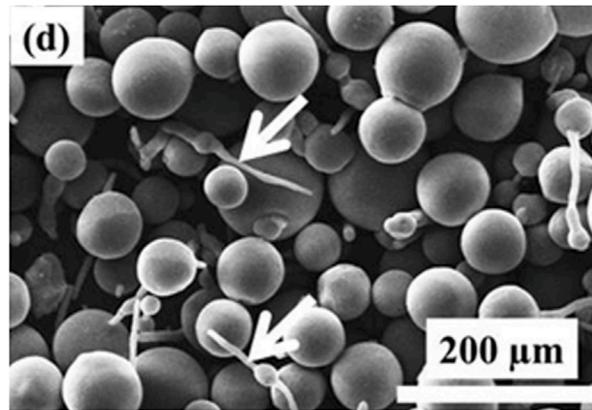


Figure 43 : Cliché MEB de granules et aiguilles de SiC obtenus par granulation cryogénique. Les aiguilles sont désignées par des flèches blanches [59].

Pour remédier à ce phénomène, les auteurs préconisent d'utiliser un débit d'air plus élevé pour l'atomisation. Il a également été montré [59, 70] que la granulation cryogénique de suspensions plus concentrées en solide permet généralement d'obtenir des granules de formes plus sphériques. Enfin, certains auteurs [69] ont montré (Figure 44) que les granules obtenus par granulation cryogénique possèdent dans l'ensemble une forme plus sphérique que ceux obtenus par atomisation-séchage à partir de la même suspension.

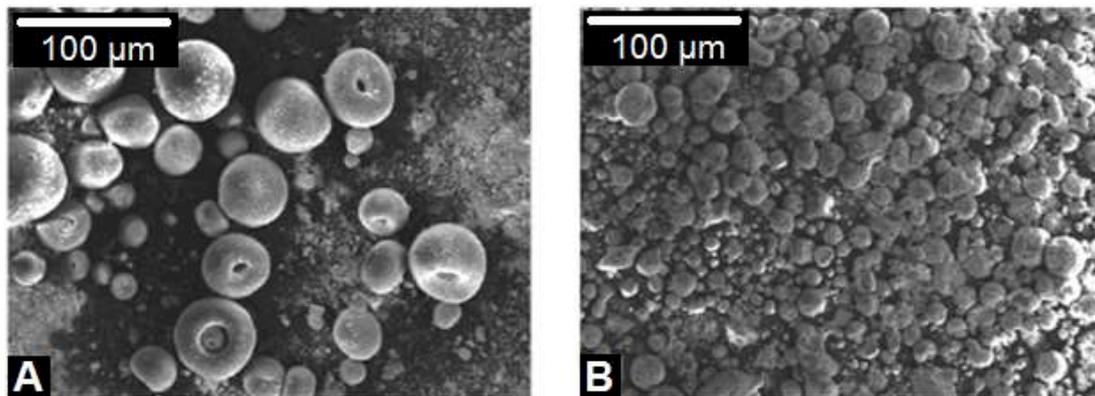


Figure 44 : Poudre de ferrite zinc-manganèse granulée par atomisation-séchage (A) et par granulation cryogénique (B) [69].

Les granules formés par granulation cryogénique peuvent présenter différents types de surface, dont l'aspect et la rugosité dépendent principalement de la teneur en solide de la suspension, des conditions de granulation ainsi que de la présence d'additifs organiques, comme des liants par exemple. Certains auteurs [59, 63] ont remarqué que la surface des granules est plus lisse lorsque les taux de solide des suspensions sont plus élevés (Figure 45).



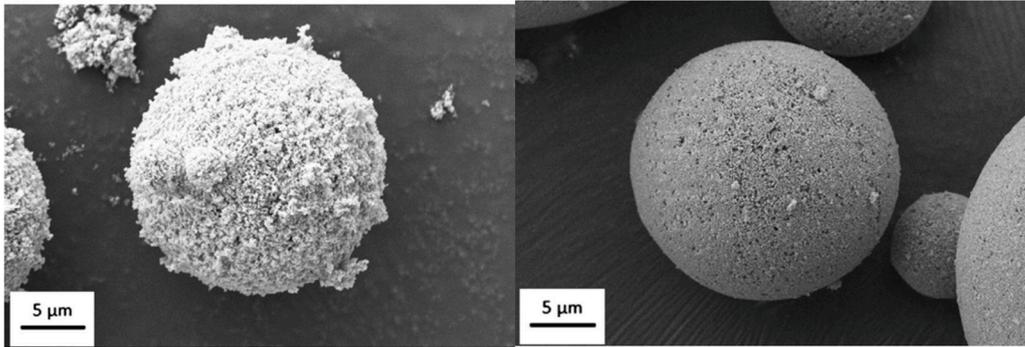


Figure 45 : Images MEB de granules de YAG (Yttrium Aluminium Garnet) obtenus par granulation cryogénique à partir de suspensions à 29,2 %v. (gauche) et 47 %v. (droite) de solide [63].

En effet, plus la suspension est concentrée en particules, plus la distance interparticulaire est faible et plus les domaines de glace formés lors de la plongée de la gouttelette dans l'azote liquide seront petits. Ainsi, une fois la glace éliminée, les vides présents entre les particules de poudre du granule seront plus petits et donc sa surface sera plus lisse [63]. Pour les mêmes raisons, un taux de solide plus élevé dans la suspension permet d'éviter la formation d'une porosité de structure colonnaire. De plus, la tension de surface d'une suspension plus concentrée en particules est plus élevée, ce qui a pour effet de donner aux gouttelettes de suspension atomisée (et donc aux granules) une surface plus lisse [59].

Une autre cause d'irrégularité de surface des granules peut être la présence de petits granules liés ou adsorbés à la surface de granules bien plus gros [55]. Elle est due au phénomène de coalescence des gouttelettes lors de l'atomisation ou à une fusion de la surface des granules gelés avant leur lyophilisation. Lorsque les granules adsorbés sont nombreux et de taille très inférieure à celle de leur granule support (alors appelés granules satellites), cela peut conduire à de l'irrégularité de la surface, comme illustré par la Figure 46.

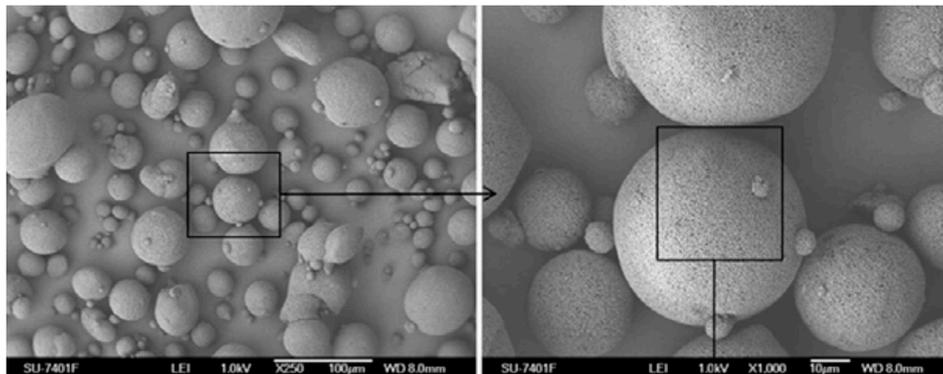


Figure 46 : Clichés MEB de granules d'alumine obtenus par granulation cryogénique [55].

Certains auteurs [57, 70] ont remarqué que les granules obtenus par granulation cryogénique avaient en général une surface plus rugueuse et moins lisse que celle des granules obtenus par atomisation séchage (cf. Figure 47). Ces observations sont expliquées par la migration capillaire (voir partie I.4.6.2) des petites particules vers la périphérie des granules, qui a lieu lors de l'atomisation-séchage. Cette migration contribue à réduire la distance séparant les particules présentes à la périphérie du granule et ainsi à rendre sa surface plus compacte et plus lisse [70].

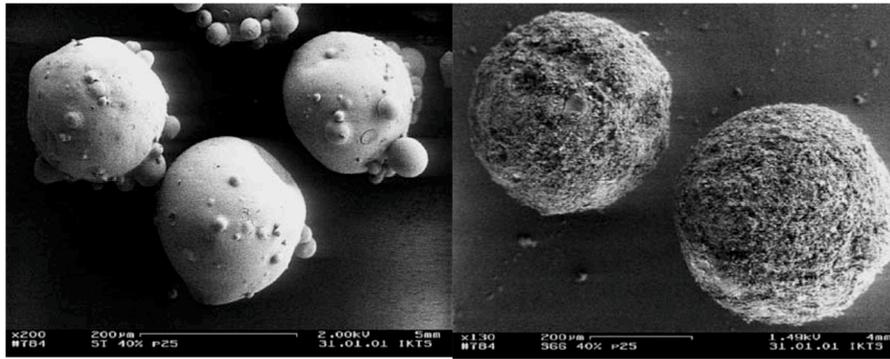


Figure 47 : Images MEB de granules de nanopoudre de TiO_2 issus d'une atomisation-séchage (gauche) ou d'une granulation cryogénique (droite) [57].

I.4.7. Répartition interne des espèces chimiques et des additifs

Avec le procédé d'atomisation-séchage, lors de la transformation des gouttelettes de suspension en granules, il peut se produire une migration préférentielle des petites particules (au détriment des plus grosses) vers la périphérie des granules. Les raisons de ce phénomène sont expliquées à la partie I.4.6.2 (attraction capillaire vers la coquille poreuse). Ainsi, l'atomisation-séchage de suspensions contenant une poudre multimodale ou deux types de poudres différentes, peut engendrer des granules présentant une structure cœur/coquille, c'est-à-dire comportant une des deux poudres en son centre et l'autre poudre en sa périphérie [73, 88]. Ce phénomène est dû à la différence de mobilité que possèdent les deux types de particules présentes à l'intérieur de la gouttelette de suspension atomisée. En effet, les particules les plus petites ont une diffusivité plus importante que les grandes [73, 87] et vont donc migrer (par capillarité) vers la surface poreuse de la gouttelette en séchant plus rapidement que les grandes. Ainsi, la poudre de plus grande taille va se retrouver au cœur du granule final, tandis que la poudre ayant la plus petite granulométrie va se retrouver en périphérie du granule [73,90,91] (Figure 48).

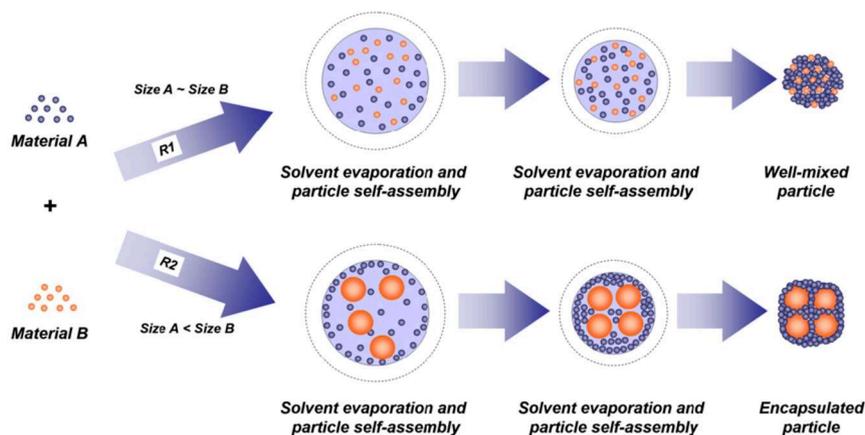


Figure 48 : Etapes de formation par atomisation-séchage de granules issus de deux poudres différentes A et B [73].

Cette situation peut aussi se produire avec les espèces moléculaires ou polymériques dissoutes dans la suspension (liant et dispersant par exemple). Ainsi, les granules obtenus par atomisation-séchage présenteront une périphérie très riche en liant tandis que l'intérieur en sera appauvri [55, 60]. Ce phénomène de migration est donc une cause importante d'hétérogénéités dans la répartition des espèces chimiques et des additifs dans les granules

produits par atomisation-séchage. Cela peut engendrer des granules difficiles à presser et persister sous forme de reliques ou d'inhomogénéités dans la microstructure de la pièce finale [55, 92]. Cependant, la migration des grains durant l'évaporation de l'eau peut être limitée en dispersant partiellement les suspensions pour former des agglomérats moins mobiles [65].

Dans le cas du procédé de granulation cryogénique, lors du gel des gouttelettes, les particules et molécules sont piégés instantanément dans la glace lors de l'immersion dans l'azote liquide, ce qui conserve l'état de dispersion de la suspension initiale [55, 62, 69]. Dans la littérature [57, 59, 62, 63, 69, 70, 93, 94], une très bonne homogénéité de répartition des espèces chimiques (poudres et additifs) a toujours été constatée sans qu'il n'y ait de migration des espèces à la surface des granules.

Généralement, les additifs (dispersant, liants) présents dans une suspension céramique sont dissouts dans le liquide ou adsorbés à la surface des particules. La glace formée doit donc contenir une partie des additifs qui doit être évacuée lors de la lyophilisation. A la connaissance de l'auteur, aucune étude sur cette question n'existe dans la littérature pour le cas de la granulation cryogénique de suspensions céramiques.

I.4.8. Propriétés mécaniques des granules

Afin de comparer les techniques de granulation par atomisation-séchage et par granulation cryogénique, il convient d'évaluer les caractéristiques mécaniques des granules produits par ces deux techniques. En effet, ce sont ces caractéristiques qui détermineront la coulabilité et le comportement au pressage des poudres granulées et donc les propriétés de la pièce crue ainsi formée.

I.4.8.1. Coulabilité

La coulabilité des poudres granulées est un facteur ayant une influence importante sur leur transport (alimentation des presses par transfert pneumatique et/ou gravitaire) et sur la qualité des crus. La coulabilité doit être élevée afin d'assurer un remplissage optimal et robuste de la matrice par la poudre granulée et ainsi permettre de réaliser de manière reproductible un cru le plus homogène possible [56, 57, 80]. Comparées aux poudres micrométriques de départ, les coulabilités des poudres granulées sont bien meilleures. Cette différence est encore plus importante dans les cas où la poudre de départ est nanométrique [58]. Cette différence de coulabilité selon la taille s'explique en considérant les forces cohésives et gravitaires qui s'appliquent aux particules (voir partie I.4.1).

Une forme sphérique [57], une surface lisse, une densité élevée [56, 59] et une distribution de tailles monomodale [59] sont des caractéristiques de granules connues dans la littérature pour améliorer leur coulabilité. Ces tendances se retrouvent également dans la littérature consacrée plus particulièrement aux poudres granulées obtenues par granulation cryogénique. Il est souvent rapporté que la taille moyenne (D_{v50} , distribution en volume) de granules présentant la meilleure coulabilité est d'environ 100 à 250 μm [55, 58]. La coulabilité est plus faible pour les granules de petite taille (tous autres paramètres égaux par ailleurs) car les points de contact entre granules sont plus nombreux dans un même volume de poudre et donc les forces de friction entre granules sont plus importantes [59]. Certains auteurs [70] rapportent que des granules très peu denses et très poreux (issus de suspension à 10 et 15 %v. de solide) possèdent une faible coulabilité. Cela est confirmé par d'autres auteurs [56, 59] qui constatent que la coulabilité des granules augmente avec le taux de solide des suspensions desquelles ils sont issus.

I.4.8.2. Solidité et aptitude au pressage

Les granules doivent être assez déformables et fragiles pour s'écraser suffisamment lors du pressage, sans laisser de traces de granules non-écrasés, ni de porosités résiduelles trop grandes dans la pièce crue [55-59, 63, 78-80]. Cependant, les granules doivent tout de même présenter un minimum de solidité afin de ne pas s'effriter lors des étapes de manutention [57, 59]. Un compromis doit donc être trouvé sur la solidité et la déformabilité des granules. Certains auteurs [57, 60, 69] ont observé que les poudres granulées obtenues par granulation cryogénique formaient par pressage des crus bien plus homogènes (cf. Figure 49) et mécaniquement résistants (contrainte à la rupture en compression axiale deux fois plus élevée) que ceux issus de poudres granulées par atomisation-séchage. Cela a été attribué au fait que les granules préparés par granulation cryogénique présentent souvent en leur sein une répartition de densité et de liant bien plus homogène que ceux préparés par atomisation-séchage (pour les raisons détaillées respectivement aux parties I.4.6.2 et I.4.7).

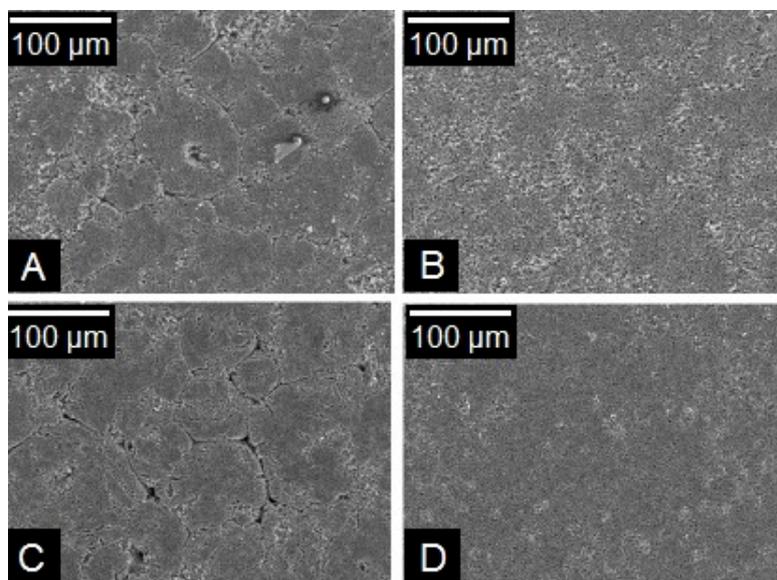


Figure 49 : Images MEB en coupe de pastilles obtenues par pressage (pression appliquée 50 MPa) de poudres de ferrite granulées par atomisation séchage (A et C) ou par granulation cryogénique (B et D). Traitement thermique à 400°C (A et B) ou à 1000°C (C et D) [69].

D'autres auteurs [57, 62, 69] ont également montré que les granules obtenus par granulation cryogénique présentent une meilleure déformabilité que ceux issus d'une atomisation-séchage (voir Figure 50). Là encore, les auteurs attribuent ceci à la rapidité du processus de solidification de l'eau mis en jeu par la granulation cryogénique (cf. partie I.4.6.2), qui permet aux granules de présenter une répartition de densité homogène en leur sein.

Le phénomène de migration des additifs organiques en périphérie des granules produits par atomisation-séchage (cf. partie I.4.7) est, d'après certains auteurs [55], responsable de la trop grande dureté de la surface des granules, ce qui est nuisible à leur bonne déformabilité lors du pressage. Cela explique pourquoi il est généralement constaté [55, 56, 57, 70] que les granules obtenus par granulation cryogénique ont une meilleure déformabilité (ils se désintègrent doucement et progressivement) que ceux réalisés par atomisation-séchage, qui sont, quant à eux, durs et cassants. Cela est illustré par la Figure 50 provenant de la référence [57]. Dans le cas des granules obtenus par granulation cryogénique, la pente de la courbe de déformation est plus faible, donc leur module d'Young l'est également, ce qui montre que ces granules sont plus déformables que ceux obtenus par atomisation séchage. La contrainte à la

rupture des granules obtenus par granulation cryogénique est également plus faible, ils sont donc plus fragiles.

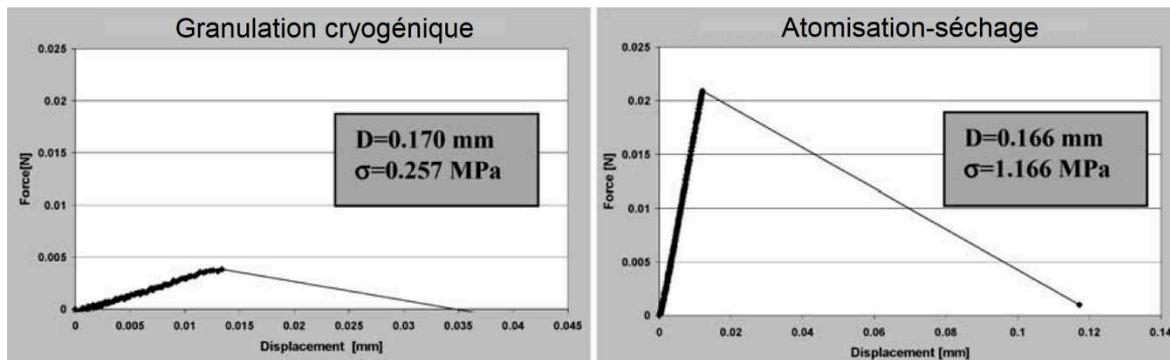


Figure 50 : Courbes de déformation (essai de compression) de granule de TiO_2 réalisé par granulation cryogénique (gauche) ou par atomisation-séchage (droite) d'une suspension contenant 27 %v de solide. Dans les encadrés : diamètre du granule (D) et contrainte à la rupture (σ) [57].

Il a été observé que la résistance mécanique des granules augmente avec le taux de solide présent dans les suspensions utilisées pour la granulation cryogénique [56, 57, 59] (Figure 51 A). Cela est nuisible à leur déformabilité et il y a donc un compromis à trouver au vu des effets bénéfiques du taux de solide sur les autres caractéristiques des granules (cf. parties I.4.6.1 à I.4.6.3).

Généralement, la taille de granules présentant la meilleure déformabilité est d'environ 100 à 250 μm [55, 57, 58] et les granules de grande taille présentent la résistance mécanique la plus faible [57], comme illustré sur la Figure 51 B. La distribution des tailles des granules joue également un rôle sur l'homogénéité des crus. Il a été constaté [59] que les poudres granulées monomodales laissent moins de restes de granules non-écrasés dans les crus que les poudres présentant de plus larges distributions de tailles. Cela est expliqué par le fait que les granules de petite taille sont protégés par les gros lors du pressage et qu'ainsi les petits subissent un pressage moins important que les gros, ce qui laisse des reliques dans la pièce crue.

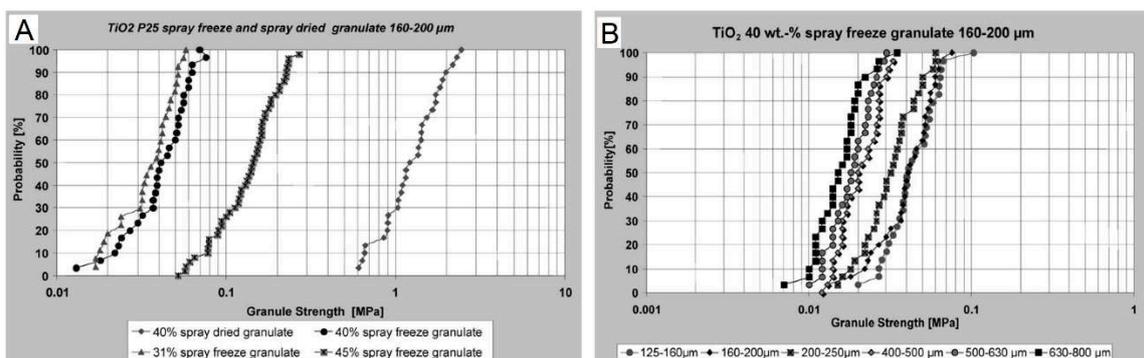


Figure 51 : Résistance mécanique de granules individuels de TiO_2 formés par granulation cryogénique ou atomisation-séchage, selon le taux de solide de la suspension (A) ou la taille des granules (B) [57].

I.4.9. Conclusion sur le procédé de granulation cryogénique

La granulation des poudres par granulation cryogénique, bien que basée sur un principe relativement simple, permet de produire des granules de caractéristiques très variables. Leur morphologie dépend non seulement des conditions de granulation elles-mêmes, mais aussi de la composition des suspensions de poudre céramique. Ce procédé rapide et très versatile est donc à même de répondre à de nombreux besoins différents, selon les caractéristiques morphologiques requises pour la poudre granulée. Le Tableau 7 présente l'impact des conditions expérimentales de préparation et de granulation des suspensions sur la morphologie des granules obtenus.

		Taille granules	Ecart-type des tailles	Rugosité de surface	Taux de porosité	Forme des granules
Suspension	Taux de solide	X	XX	XXX	XXX	X
	Viscosité	XXX	X	X	X	XXX
	Présence de liant	X	X	XXX	XX	X
	Tension de surface	XX	XX	XX	X	X
Granulateur	Pression de gaz d'atomisation	XXX	XXX	X	X	XX
	Débit de suspension	XXX	XXX	X	XX	X

Tableau 7 : Influence des paramètres expérimentaux sur les caractéristiques des granules produits par granulation cryogénique (XXX = forte influence, XX = influence modérée, X = influence faible).

Ce procédé présente des avantages [57, 67, 68] par rapport au procédé de granulation par atomisation-séchage classique [65, 66], qui est actuellement le plus répandu. En effet, la granulation cryogénique permet de s'affranchir de nombreux problèmes couramment rencontrés lors de l'atomisation séchage, qui peuvent conduire à l'obtention de granules difficiles à presser et donc sources de défauts physiques dans la pièce céramique finale. Cependant, la granulation cryogénique n'est actuellement pas utilisée à l'échelle industrielle dans le domaine des céramiques car l'utilisation de grandes quantités d'azote liquide peut rendre sa mise en œuvre plus complexe à grande échelle. La Figure 52 résume les principaux avantages et inconvénients de la granulation cryogénique par rapport à l'atomisation-séchage [81].



AVANTAGES DE LA GRANULATION PAR CONGÉLATION PAR RAPPORT AU SÉCHAGE PAR ATOMISATION

- + La densité des granulés peut être contrôlée (contenu solide de la barbotine)
- + Aucune cavité (vide) dans les granulés
- + L'absence de migration des petites particules et/ou du liant assure un haut degré d'homogénéité des granulés
- + Les nanopoudres peuvent être granulées et séchées en une poudre, puis redispersées en nanopoudres, ce qui évite l'agglomération (agrégats) de nanoparticules. Cela est impossible avec d'autres méthodes de granulation comme le séchage par atomisation.
- + Granulation et séchage à basse température de produits pharmaceutiques, médicaments, biomatériaux et produits chimiques fins
- + Un procédé de séchage modéré minimise l'oxydation des non-oxydes et des métaux
- + Une faible densité des granulés et une répartition uniforme des agents de compactage produisent des granulés plus tendres et garantissent qu'ils soient tous désintégrés pendant le compactage
- + Faible gaspillage de matériaux (rendement élevé)
- + Il est possible de traiter facilement des grandes quantités, mais également de très petits lots expérimentaux (barbotine de 50 à 100 ml)
- + L'équipement est facile à nettoyer (permet d'utiliser du latex comme liant)
- + Possibilité de recycler les solvants organiques

INCONVÉNIENTS DE LA GRANULATION PAR CONGÉLATION PAR RAPPORT AU SÉCHAGE PAR ATOMISATION

- Deux étapes de procédé : congélation par atomisation et lyophilisation
- Limitation dans le choix du solvant en fonction des propriétés de congélation – un point de congélation compris entre -20 et $+10$ °C est recommandé (eau et cyclohexane)
- La faible densité de tassement des granulés impose un volume de remplissage plus important (moule de pressage plus profond)
- Le développement d'un équipement à grande échelle d'une capacité supérieure à 100 kg de granulés/jour est en cours

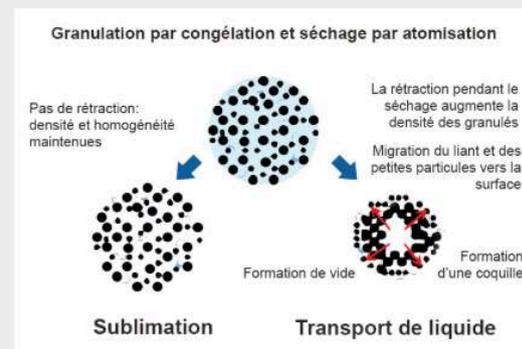
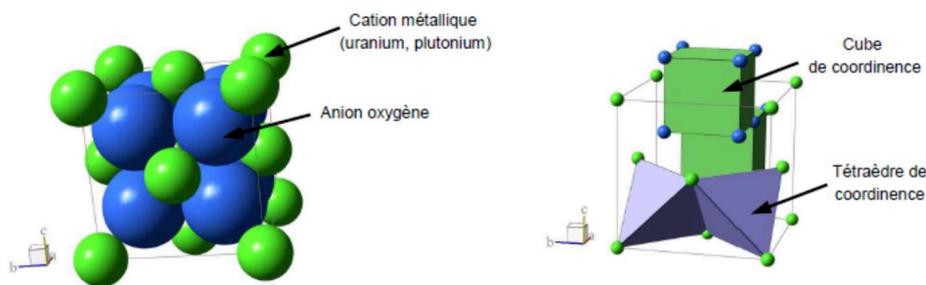


Figure 52 : Avantages et inconvénients de la granulation cryogénique par rapport à l'atomisation-séchage [81].

Jusqu'à présent, le procédé de granulation cryogénique n'a pas été investigué dans le cadre du développement de matériaux nucléaires. Seul le procédé d'atomisation-séchage a été appliqué pour la granulation de l'oxyde d'uranium [95] mais pas pour la fabrication de granules de MOX ou d'autres mélanges d'oxydes d'actinides. Le procédé de fabrication de matériaux nucléaires par granulation cryogénique a donc fait l'objet d'un brevet [3]. Les avantages que présente ce procédé de granulation par rapport à celui d'atomisation-séchage ont motivé le choix de réaliser les granulations nécessaires à la thèse par granulation cryogénique plutôt que par atomisation-séchage.

I.5. Structure cristallographique des oxydes d'uranium, de plutonium et des combustibles MOX

Bien que possédant une structure cristallographique identique, UO_2 et PuO_2 présentent des domaines d'écart à la stœchiométrie très différents : UO_2 étant plutôt sur-stœchiométrique et PuO_2 uniquement sous-stœchiométrique. Les oxydes d'uranium $\text{UO}_{2,00}$ et de plutonium $\text{PuO}_{2,00}$ stœchiométriques ont une structure cristallographique de type fluorine (CaF_2) pour laquelle le groupe d'espace est Fm-3m . Leur maille peut être décrite soit à partir du réseau formé par les anions d'oxygène, soit à partir du réseau des cations métalliques (Figure 53). Les cations métalliques (U^{4+} ou Pu^{4+}) forment une structure cubique à faces centrées et les anions d'oxygène (O^{2-}) occupent l'intégralité des sites tétraédriques. Les cations et les anions ont respectivement une coordinence de 8 et de 4. La maille élémentaire contient quatre unités MO_2 (avec $\text{M} = \text{U}$ ou Pu).



Les valeurs des rayons ioniques de U^{4+} et Pu^{4+} en coordinence 8 étant très proches (respectivement 1,00 et 0,96 Å [136]), ils peuvent facilement se substituer l'un à l'autre dans le réseau cationique de la structure fluorine MO_2 (avec $\text{M}=\text{U}$ ou Pu). Ce remplacement de l'uranium par le plutonium donne lieu à la formation d'une solution solide $\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y\text{O}_2$ sur une large gamme de teneur en plutonium [99].

Le paramètre « a » de la maille fluorine obtenu par Buisson et al. [1], après traitement thermique sous atmosphère contrôlée permettant l'obtention d'un dioxyde stœchiométrique, donne une valeur de 547 pm pour $\text{UO}_{2,00}$ et de 539 pm pour $\text{PuO}_{2,00}$. Ces valeurs leur ont permis d'établir une loi de type Vegard de variation du paramètre de maille de la solution solide $(\text{U}_{1-y},\text{Pu}_y)\text{O}_{2,00}$ (Tableau 8). Belbeoch et al. [101] a établi une loi de variation (Tableau 9) concernant le paramètre a de UO_{2+x} en fonction de x. Ces travaux indiquent une contraction du réseau cristallin avec l'augmentation de la sur-stœchiométrie. Aucune loi concernant le paramètre de maille de PuO_{2-x} n'a été établie dans la littérature. La loi retenue pour la solution solide $(\text{U}_{1-y},\text{Pu}_y)\text{O}_{2-x}$ (Tableau 8) par le catalogue européen des propriétés de l'oxyde mixte, prenant en compte l'évolution du paramètre a avec l'écart à la stœchiométrie x et la fraction cationique de plutonium, est en adéquation avec les résultats postérieurs de Buisson et al. [100] dans le cas où $x=0$.

Composé	Loi de variation de a (pm)
$(U_{1-y}, Pu_y)O_{2,00}$	$547,1 - 7,5 y$
UO_{2+x}	$547,0 - 11,2 x$
$(U_{1-y}, Pu_y)O_{2-x}$	$547,0 - 7,74 y + 32 x$

Tableau 8 : Lois de variation du paramètre a de la structure fluorine de dioxyde $MO_{2\pm x}$ en fonction de la composition [1,100,101].

I.6. Généralités sur le frittage des céramiques [97,98,130,131]

I.6.1. Définition du frittage

Le frittage est un traitement thermique permettant de produire des matériaux à densité contrôlée en partant d'une poudre / d'un compact de poudre, sans que la fusion complète d'au moins l'un de ses constituants ne se produise.

I.6.2. Les différents types de frittage

Il existe trois types de frittage distincts :

- frittage en phase solide : la consolidation se produit en l'absence de phase liquide,
- frittage en phase liquide : une faible quantité de phase liquide (inférieure à quelques % en volume), de faible viscosité ($< 10^{3-4}$ dPa.s), favorise la consolidation,
- frittage par flux visqueux : fait intervenir une grande quantité (> 10 % en volume) de phase plus ou moins visqueuse ($< 10^8$ dPa.s).

Dans le cadre de cette thèse, le frittage en phase solide est supposé intervenir. C'est donc ce type de frittage qui est détaillé dans la suite.

I.6.3. Mécanismes de transport en phase solide : origine des phénomènes

I.6.3.1. Minimisation de l'énergie

Pour une poudre quelconque, il lui correspond un excès d'énergie de surface par rapport à un monocristal parfait de même masse. Cet excès d'énergie quantifie la force motrice du frittage. Soit E l'énergie de surface, γ_{sv} la tension de surface solide / vapeur, γ_{ss} la tension de surface solide / solide et A_{sv} et A_{ss} leurs aires de surface respectives. Alors E peut s'écrire :

$$E = A_{sv} \cdot \gamma_{sv} + A_{ss} \cdot \gamma_{ss} \quad (\text{Eq 1.22})$$

Un système pulvérulent a deux solutions pour diminuer son énergie de surface (Figure 54) :



- soit diminuer l'aire globale de ses interfaces solide-gaz en diminuant le nombre de grains. Il s'agit alors de grossissement / croissance des grains, (mécanisme basé sur le mûrissement d'Ostwald), qui est schématisé sur le parcours de droite de la Figure 54,
- soit diminuer l'aire globale de ses interfaces solide-gaz par formation de joints de grains (interfaces solide-solide). Le matériau se consolide et la porosité se résorbe. Il y a donc frittage et densification, comme représenté sur le parcours de gauche de la Figure 54.

En général, les deux mécanismes interviennent simultanément, ce qui fait que densification et croissance granulaire sont indissociables.

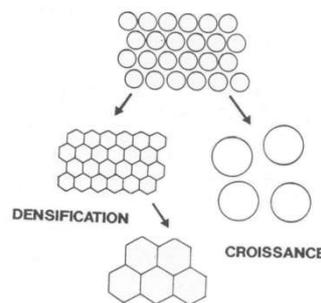


Figure 54 : Minimisation de l'énergie d'un système pulvérulent [98].

I.6.3.2. Effet des courbures

Pour qu'il y ait transfert de matière, il faut qu'il existe une différence de pression générée par une surface courbe séparant deux phases, notées 1 et 2.

I.6.3.2.1. Loi de Laplace

L'équation (1.23) présente la loi de Laplace pour deux phases 1 et 2, séparées par une surface courbe. Elle traduit la différence de pression existant de part et d'autre de la courbure :

$$\Delta P = P_1 - P_2 = \gamma \left(\frac{1}{r'} + \frac{1}{r''} \right) \quad (\text{Eq 1.23})$$

avec r' et r'' les deux rayons de courbure principaux de la surface au point considéré, et γ la tension de surface de cette interface.

L'équilibre thermodynamique impose que le potentiel chimique soit le même de part et d'autre de la surface courbe. Soit la phase solide le milieu 1, et la phase vapeur le milieu 2 (illustré sur la Figure 55 pour le cas d'un solide de forme convexe), et en considérant que le volume molaire de la phase gazeuse est très grand par rapport à celui de la phase solide ($\Omega_1 \ll \Omega_2$) et que la phase gazeuse se comporte comme un gaz parfait ($\Omega_2 = RT/P_2$), alors :

- dans la phase solide, la matière subit, sous une surface courbe convexe, une différence de pression ΔP_1 ayant pour expression :

$$\Delta P_1 = P_1 - P_\infty = \gamma_{sv} \left(\frac{1}{r'} + \frac{1}{r''} \right) \quad (\text{Eq 1.24})$$

avec P_∞ la pression subie par la matière sous une surface plane.

- dans la phase vapeur :

$$\ln \left(\frac{P_2}{P_\infty} \right) = \frac{\Omega_1 \gamma_{sv}}{RT} \left(\frac{1}{r'} + \frac{1}{r''} \right) \quad (\text{Eq 1.25})$$

C'est l'équation de Thompson-Kelvin. Si $\Delta P_2 = P_2 - P_\infty$ est petit devant P_∞ , alors :

$$\frac{\Delta P_2}{P_\infty} = \frac{\Omega_1 \gamma_{sv}}{RT} \left(\frac{1}{r'} + \frac{1}{r''} \right) \quad (\text{Eq 1.26})$$

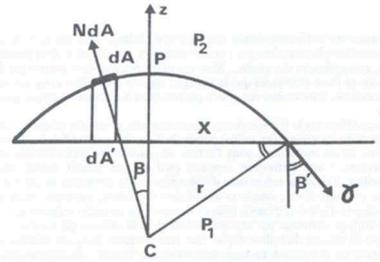


Figure 55 : Schéma en deux dimensions d'une interface diphasique convexe solide-vapeur.

Ces expressions montrent que sous une surface de solide convexe (r' et $r'' > 0$), la matière peut être considérée comme étant en « compression ». La pression d'équilibre au-dessus de cette surface est alors supérieure à celle au-dessus d'un plan. La matière est dite en « tension » en dessous d'une surface concave (r' et $r'' < 0$) et la pression d'équilibre au-dessus de cette surface est inférieure à celle au-dessus d'un plan.

Puisque la matière est en compression au-dessous de la surface convexe d'un grain, il peut être attendu que la masse volumique augmente à cet endroit. Soit C la nombre de moles par unité de volume dans la phase solide et C_∞ la nombre de moles par unité de volume de solide sous une surface plane. Sous la surface convexe d'un grain sphérique qui est en compression ($\Delta P_1 > 0$), l'excès relatif de matière par unité de volume est donné par :

$$\frac{\Delta C}{C_\infty} = \frac{2\Omega_1 \gamma_{sv}}{rRT} \quad (\text{Eq 1.27})$$

Sous la surface concave d'un pont qui est en tension ($\Delta P_1 < 0$), le défaut de matière est donné par :

$$\frac{\Delta C}{C_\infty} = -\frac{\Omega_1 \gamma_{sv}}{\alpha RT} \quad (\text{Eq. 1.28})$$



avec α le rayon de courbure du pont torique (représenté sur la Figure 56).

Ceci donne un gradient de concentration en matière entre la surface convexe d'un grain et la surface concave d'un pont. Ce gradient est donc à l'origine d'un flux de matière entre ces différentes zones. Ce flux est représenté sur la Figure 56. La matière a donc tendance à converger vers les surfaces du cou qui sont en tension, soit depuis la surface des grains, soit depuis le joint de grains.

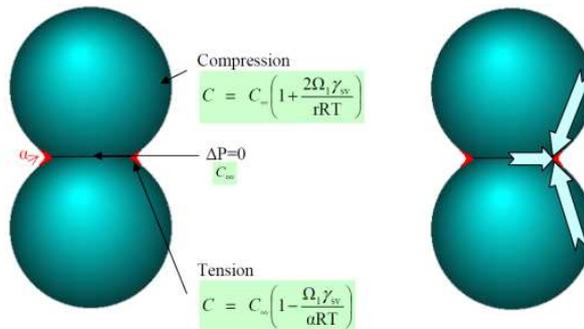


Figure 56 : Flux de matière entre deux grains lors du frittage.

I.6.3.3. Les différentes étapes du frittage en phase solide [98]

Le frittage d'un matériau pulvérulent se réalise en deux étapes :

- 1) Cohésion des grains : formation de ponts
- 2) Densification – Elimination de la porosité

La Figure 57 représente la courbe-type de l'évolution de la densité relative au cours du temps pour un frittage réalisé dans des conditions isothermes. Au début, le compact a une densité relative de l'ordre de 50-60 % suivant la méthode de mise en forme (pressage uniaxial à froid, coulage, etc.) du cru. Ensuite, il y a formation de ponts entre les grains jusqu'à atteindre 65 % de densité relative, ce qui permet de consolider le matériau. L'étape suivante est la densification avec l'élimination de la porosité. Tout d'abord, il y a résorption de la porosité ouverte (communiquant avec l'extérieur), puis en fin de frittage, élimination de la porosité fermée (les pores sont alors des sphères emprisonnées à l'intérieur du solide). La porosité fermée peut être difficile à éliminer dans le cadre d'un frittage naturel (sans application de contrainte macroscopique d'assistance). La transition entre élimination de la porosité ouverte et élimination de la porosité fermée est estimée avoir lieu aux alentours d'une densité relative de l'ordre de 92 à 95 %.

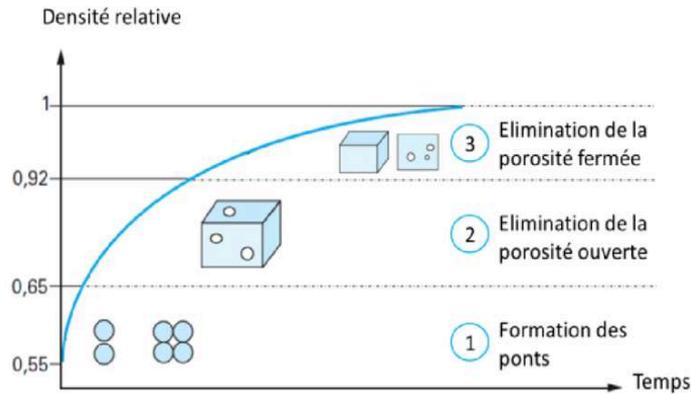


Figure 57 : Evolution de la densité relative au cours des étapes de densification, en conditions de frittage isotherme [97].

I.6.3.3.1. Stade initial du frittage – formation des ponts

Le stade initial correspond à la formation de ponts (ou cous) entre les grains. Le modèle des sphères tangentes (Figure 58) permet de caractériser les différentes possibilités de transport de matière, lors de cette première étape de frittage nommée coalescence (sans génération de retrait). La présence de gradients de potentiel chimique (correspondants à des gradients de contrainte dus aux effets de courbure des surfaces impliquées) va conduire à la diffusion de matière vers la surface extérieure du pont de morphologie torique, en rouge sur la Figure 58. La source de matière peut provenir de la surface des grains (mécanismes 1 à 3 cités dans le tableau ci-dessous) ou du centre des joints de grains (mécanismes 4 et 5). Il est également possible d'observer une croissance des cous toriques par déformation plastique des grains mettant en jeu des mécanismes de création / déplacement de dislocations (mécanisme 6). Cette dernière possibilité est plus particulièrement rencontrée pour la densification des poudres métalliques sous charge, à une température suffisante pour que les mécanismes impliquant des dislocations soient activés. Au final, ces différents types de transport de matière sont recensés dans le tableau adjoint à la Figure 58.

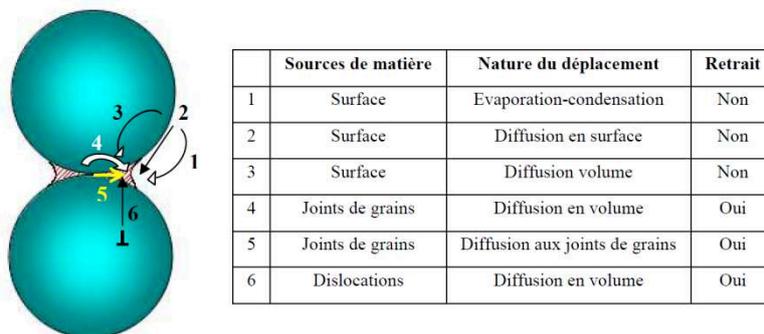


Figure 58 : Représentation schématique des mécanismes de transport de matière intervenant au cours du frittage en phase solide.

Pour passer de la phase de coalescence à la densification, il faut que les centres des grains se rapprochent, se traduisant par un retrait macroscopique du compact frittant. Ceci est

possible si la source de matière se situe au niveau des joints de grains, ou si une déformation plastique des grains est possible (dislocations).

I.6.3.3.2. Stade intermédiaire et final du frittage – élimination de la porosité

Une fois les ponts formés entre les particules, il reste environ 30 % de porosité dans le matériau (Figure 57). Pour modéliser l'empilement des grains et visualiser la localisation de la porosité, la représentation de cuboctaèdres tronqués (Figure 59) proposée par Coble, est couramment utilisée [132].

La porosité ouverte se situe sur les centres des arêtes des grains (Figure 59, en bleu clair) et est représentée par des cylindres. Chaque pore ouvert est commun à trois grains. Cette porosité ouverte est la première à s'éliminer par diffusion en volume ou par diffusion aux joints de grains. Au cours de la densification, les pores deviennent isolés (pour une densité relative de 92 – 95 %). La porosité fermée est représentée par des sphères centrées sur les sommets des cuboctaèdres (Figure 59, en bleu foncé). Elle est plus difficile à éliminer que la porosité intergranulaire. En effet, un grossissement des grains est tout à fait possible à ce stade, ce qui peut avoir pour conséquence un ralentissement de la densification. De plus, la présence d'un gaz piégé dans la porosité fermée aura pour effet de réduire la force motrice de frittage.

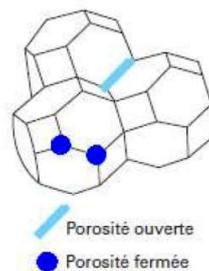


Figure 59 : Empilement de cuboctaèdres tronqués pour représenter l'empilement de grains lors de l'étape d'élimination des pores.

I.6.4. Déliantage et élimination des additifs organiques

De nombreux procédés de mise en forme de pièces céramiques impliquent l'utilisation d'additifs de mise en forme (dispersant, liant, plastifiant, lubrifiant, etc.) [65,96,145]. Le plus souvent, ces additifs sont des molécules organiques de poids moléculaires élevés (polymères). Lors du frittage des pièces céramiques, ces additifs subissent, sous l'effet de la température, des transformations chimiques qui peuvent avoir un impact sur la densification des pièces et sur leur pureté. Ainsi, il est nécessaire de s'assurer que l'élimination de ces additifs se déroule sans effets nuisibles sur la pièce lors de son frittage.

I.6.4.1. Méthodes d'élimination des additifs organiques

Pour les procédés n'utilisant que de faibles quantités d'additifs organiques (< 10 %m) pour la mise en forme des pièces, l'élimination des additifs organiques s'effectue généralement lors du frittage. Cette élimination se produit soit durant la rampe de montée en température du

cycle de frittage, soit durant un palier thermique d'une température modérée (entre 300 et 1000°C) appliqué avant le frittage et appelé palier de déliantage [96,145]. Les composés organiques sont alors éliminés partiellement ou en totalité par décomposition thermique (deliantage thermique). Cette élimination peut également être réalisée sous vide afin de favoriser l'évaporation des espèces issues de la décomposition des additifs.

En ce qui concerne les procédés céramiques utilisant des quantités plus importantes d'additifs organiques (> 10 %m, par exemple les procédés de stéréolithographie, d'impression 3D ou de coulage-gélification), les pièces crues peuvent également être déliantées par d'autres techniques :

- déliantage par solvant [96,145]: la pièce céramique crue est immergée dans un solvant aqueux ou organique chaud afin de dissoudre les additifs organiques contenus,
- déliantage par migration capillaire [145,146] : la pièce céramique crue est placée dans un lit de poudre ou de particules poreuses et chauffée lentement. Les additifs organiques migrent alors hors de la pièce par capillarité.

Industriellement, c'est le déliantage thermique qui est utilisé en quasi-exclusivité (lors du frittage lui-même ou bien par un traitement thermique précédant le frittage). C'est donc à ce type de déliantage que le reste de cette partie sera consacrée.

I.6.4.2. Cinétique d'élimination thermique des organiques

Durant le déliantage thermique, le processus d'élimination du polymère est contrôlé par sa dégradation et est affecté par son écoulement. Le polymère a deux moyens distincts de sortir de la pièce céramique. Premièrement, le polymère fondu peut couler de l'intérieur de la pièce vers l'extérieur sous l'effet de la pression. Il se dégrade et s'échappe des surfaces extérieures de la pièce. Deuxièmement, le polymère fondu se dégrade en vapeurs à l'intérieur de la pièce et ces vapeurs atteignent l'extérieur de la pièce par convection et diffusion. Elles sont ensuite balayées hors de la pièce céramique par le flux de gaz de l'atmosphère de frittage ou de déliantage. Dans le cas des faibles teneurs initiales en additifs (< 10 %m), c'est le deuxième mécanisme qui est prépondérant et qui pilote la cinétique du déliantage [145,147]. Elle suit alors une loi de diffusion de la forme suivante [148] :

$$\frac{M_t}{M_0} = \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D_{\text{eff}}}{4 l^2} t\right) \quad (\text{Eq 1.29})$$

Où M_0 est la masse d'additif initiale, M_t est la masse d'additif à l'instant t , l est la longueur de diffusion à travers la pièce, et D_{eff} est la diffusivité efficace, définie par :

$$D_{\text{eff}} = D \frac{\varepsilon}{\tau} \quad (\text{Eq 1.30})$$

Où D est la diffusivité de l'additif à travers le solide massif, ε est la porosité de la pièce céramique et τ est la tortuosité du chemin de diffusion (rapport des longueurs de diffusion avec et sans les particules solides).

I.6.4.3. Effets de l'atmosphère sur les mécanismes de dégradation des organiques

L'atmosphère de déliantage joue un rôle important sur les réactions de décomposition des additifs organiques. Généralement, la dégradation des organiques se déroule en trois étapes. La première correspond à la dégradation des espèces macromoléculaires en molécules plus petites, la seconde correspond à la dégradation de ces petites molécules en oxydes de carbone (CO ou CO₂) ou à la formation de résidus carbonés solides (charbons) amorphes ou partiellement graphitisés, et la troisième correspond à l'oxydation des résidus carbonés en oxydes de carbone. La nature des produits intermédiaires de dégradation dépend fortement de la nature du polymère [149]. Par exemple, des polymères de masse molaire élevée ou contenant des instaurations (polyacrylonitrile) ou des cycles aromatiques (polymères polystyréniques) formeront une plus grande proportion de résidus carbonés.

La différence de mécanisme de dégradation des polymères réside dans leur processus de rupture de chaîne. Par exemple, le polyvinyl acétate (PVAc) perd d'abord son groupe latéral, puis la chaîne principale se brise de façon aléatoire. Pour d'autres polymères (polystyrènes, acide stéarique, PMMA), c'est d'abord la chaîne principale qui se brise aléatoirement, puis les monomères ou oligomères engendrés sont ensuite oxydés. Les ruptures de chaînes se déroulent principalement de manière radicalaire et l'oxygène semble jouer un rôle important dans le processus de rupture radicalaire des liaisons carbone-carbone [150]. Cependant, ces mécanismes demeurent mal connus.

Une atmosphère oxydante (air en général) permet ainsi de former des espèces gazeuses (surtout du CO₂) beaucoup plus facilement qu'en atmosphère neutre ou réductrice. Ainsi, en atmosphère oxydante, la gazéification des espèces organiques est rapide, ce qui permet leur entraînement hors de la pièce céramique et donc une élimination rapide des additifs organiques. Cependant, si cette gazéification est trop rapide, cela peut également engendrer des problèmes de microstructure dans la pièce frittée [150].

En atmosphère neutre (CO₂, N₂ ou Ar en général) ou réductrice (NH₃, C₂H₂ ou gaz neutre hydrogéné), les réactions de combustion du polymère ou des produits de dégradation (monomères et résidus carbonés) ne peuvent pas se produire et les réactions de dégradation des espèces sont donc différentes. Il se produit une pyrolyse [151,152], qui donne une proportion beaucoup plus importante de résidus carbonés par rapport à la proportion d'espèces gazeuses (majoritairement constituée de CO). La cinétique de gazéification des organiques est significativement plus lente que dans le cas d'une atmosphère oxydante.

I.6.4.4. Effets de l'élimination des organiques sur la microstructure frittée

L'utilisation d'additifs organiques pour la mise en forme de pièces céramiques peut laisser une quantité significative de carbone résiduel dans les pièces céramiques frittées [153]. De plus, les gaz issus des produits de dégradation des additifs organiques peuvent se retrouver piégés dans les pores de la pièce frittée, par exemple dans le cas où les pores se sont refermés avant que la gazéification des organiques ou des résidus carbonés ne soit arrivée à son terme.

Dans ce cas, la pression augmente au sein des pores fermés du matériau et conduit éventuellement à l'apparition de fissures. Les gaz peuvent également générer un gonflement du matériau du fait d'une déformation par fluage, imputable à la poussée exercée par les gaz sur les parois des pores. Le frittage en présence de carbone peut donc conduire à l'existence de pressions importantes exercées par les gaz dans les porosités du matériau [102].

I.7. Le frittage du combustible MOX

I.7.1. Généralités et conditions industrielles

Le traitement thermique de frittage du MOX doit permettre la densification du matériau jusqu'à une valeur de densité relative de l'ordre de 95 %, ainsi que l'ajustement du rapport O/M (rapport atomique oxygène/métal) à la valeur requise. Le frittage des combustibles MOX se réalise sous gaz réducteur. Il s'agit d'argon hydrogéné, contenant environ 4 %v de H₂. L'atmosphère de frittage est réductrice afin de ne pas oxyder l'UO₂ en U₃O₈. De plus, l'atmosphère de frittage contient également de la vapeur d'eau afin d'ajuster le rapport O/M du produit final à la valeur souhaitée. Dans le cas du MOX REL, le rapport O/M visé est de 2,00. Une teneur de 1200 ppm d'eau pendant le cycle de frittage permet d'atteindre cet objectif, afin d'obtenir un combustible ayant une conductivité thermique optimale. Dans le cas du MOX RNR, le rapport O/M visé est plus faible (entre 1,95 et 1,98), pour des problèmes en lien avec la corrosion de la gaine dans laquelle les pastilles de combustible sont introduites. La teneur en eau dans l'atmosphère de frittage est alors plus faible, généralement inférieure à 500 ppm, selon la teneur de Pu du combustible. Le cycle de frittage est constitué de trois étapes : une montée en température lente (2°C/min) depuis l'ambiante jusqu'à 1700°C, d'un palier d'une durée de 4 heures à cette température et d'une descente en température assez rapide (6°C/min) jusqu'à l'ambiante. Industriellement (usine Orano MELOX), le frittage du MOX est réalisé dans un four tunnel continu.

I.7.2. Influence des matières premières

I.7.2.1. Effets de la proportion U-Pu

Dans le cas du frittage réactif en système polyphasé UO₂-PuO₂, le gradient de contraintes liées à la réaction chimique intervenant entre UO₂ et PuO₂ est en général beaucoup plus important que celui du frittage simple et l'enthalpie de la réaction peut influencer la cinétique de densification. Même si le facteur décisif du frittage est la diffusion des ions (les cations sont plus lents que les anions) et non pas la formation de la solution solide U_{1-y}Pu_yO₂, il n'en reste pas moins que la densification ou le grossissement des grains peuvent être modifiés par la migration des espèces [4]. Cette migration dépend elle-même de la formation de la solution solide. Les études réactionnelles réalisées sur des mélanges de poudres d'oxyde d'uranium et de plutonium [4] ont montré que la formation de la solution solide de U_{1-y}Pu_yO₂ débute généralement au début du troisième stade du frittage. Sa température de début de formation dépend fortement de la pression partielle d'oxygène dans l'atmosphère de frittage. La formation de la solution solide entre ainsi concurrence avec la phase de densification, à une hauteur proportionnelle à la teneur en plutonium et à la surface totale de contact.

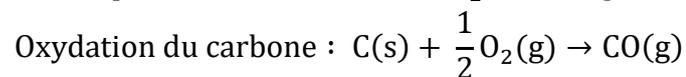
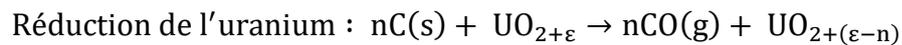


I.7.2.2. Effet de la présence d'U₃O₈

L'U₃O₈ peut être faiblement présent dans les poudres UO₂ initiales par oxydation naturelle de l'UO₂, ou incorporé volontairement à des concentrations modérées (< 20 %m) afin de faciliter son pressage industriel. Sa réduction en UO₂ au cours d'un frittage réducteur s'accompagne d'une augmentation de la masse volumique et d'une diminution de volume d'environ 24%. Cette diminution de volume peut engendrer la formation de pores dans la microstructure frittée. La porosité observée se localise alors sous la forme de réseaux situés majoritairement au niveau des joints de grains [4,102].

I.7.2.3. Influence du carbone résiduel

L'origine du carbone dans les poudres de combustibles nucléaires est liée au mode de fabrication des poudres. Il peut ainsi être un résidu de fabrication comme dans le cas du PuO₂ ex-oxalate, avoir été introduit via l'ajout d'adjuvants (lubrifiants de type stéarates) ou encore provenir des huiles servant à lubrifier le matériel de fabrication. Par conséquent, il est difficile, voire impossible, de s'affranchir des effets du carbone lors du frittage. Celui-ci conduit à l'apparition de phases gazeuses, notamment sous la forme de monoxyde de carbone CO(g) en atmosphère réductrice selon, par exemple, les réactions suivantes :



I.7.3. Influence du potentiel d'oxygène

Pour une température définie, l'équilibre thermodynamique existant entre un oxyde mixte solide de formule générale (U_{1-y}Pu_y)O_{2±x} et l'atmosphère est caractérisé par une pression partielle d'oxygène donnée. La connaissance du potentiel d'oxygène est fondamentale pour contrôler la composition lors de la fabrication du combustible MOX mais également pour l'interprétation de son comportement sous irradiation. En effet, cette donnée permet de prévoir l'état chimique des produits de fission et le risque de corrosion du matériau de gainage. Le potentiel d'oxygène dépend de trois paramètres : la température, la teneur en plutonium (pour les oxydes ternaires) et l'écart à la stœchiométrie (rapport O/M). L'écart à la stœchiométrie des oxydes d'uranium et de plutonium est fixé par la pression partielle d'oxygène de l'atmosphère en équilibre avec le matériau pour une température donnée. Cette température doit être supérieure à 900°C car en dessous de celle-ci, l'oxygène ne diffuse pas suffisamment par rapport aux dimensions de la pastille.



Chapitre 2.

Matières premières et techniques expérimentales

Chapitre II. Matières premières et techniques expérimentales

Ce chapitre présente tout d'abord les différentes caractéristiques des matières premières utilisées, en particulier, celles des poudres d'UO₂ et de PuO₂, ainsi que celles des poudres simulantes utilisées (TiO₂ et Y₂O₃) et les raisons du choix de ces dernières.

Les équipements utilisés pour caractériser les suspensions et mettre en œuvre le procédé d'élaboration par voie liquide sont décrits, en particulier au niveau des conditions expérimentales de fonctionnement. Les principales techniques de caractérisation des pastilles et granules sont également décrites dans ce chapitre.

II.1. Matières premières

II.1.1. Poudres d'oxydes radioactives

II.1.1.1. Poudres d'UO₂

II.1.1.1.1. UO₂ « Voie Sèche Lingen »

Une poudre d'UO₂ issue du procédé par voie sèche Lingen (appelée « UO₂ VSL » dans la suite) a été utilisée pour cette étude (lot UO213002). Cette poudre est synthétisée en phase gaz par hydrolyse et réduction de l'hexafluorure d'uranium. Il s'agit d'uranium appauvri (env. 0,25 % ²³⁵U) qui est utilisé pour la fabrication industrielle des combustibles MOX par voie sèche (voir partie I.1.1.1.1 pour plus de détails sur son origine). Cette poudre contient une certaine proportion d'U₃O₈ (8,5 %m) qui y est ajoutée pour faciliter sa mise en forme par pressage uniaxial à l'échelle industrielle. Les principales caractéristiques de cette poudre sont résumées dans le Tableau 9 et la morphologie des particules est illustrée sur la Figure 60. Cette poudre est constituée d'agglomérats sphériques fragiles d'une centaine de micromètres de diamètre (obtenus par granulation de la poudre en voie sèche), eux-mêmes constitués d'agrégats de cristallites submicroniques difformes. La distribution granulométrique de cette poudre est illustrée sur la Figure 62 A et obtenue par granulométrie en voie liquide avec adjonction d'ultrasons pendant dix minutes.

Morphologie	Couleur	Rapport O/M	Taux d'humidité (%m)	Taux de carbone résiduel (ppm)	Rapport de Hausner	Surface spécifique (m ² /g)	Proportion U ₃ O ₈ (%m) (ATG)	Granulométrie sèche (agglomérats compris) (µm)
Agglomérats sphériques, agrégats de cristallites difformes	Noire/marron foncé	2,20	0,07	19	1,43	2,0	8,5	D _v 10 : 25 D _v 50 : 80 D _v 90 : 150

Tableau 9 : Caractéristiques de la poudre UO₂ VSL.

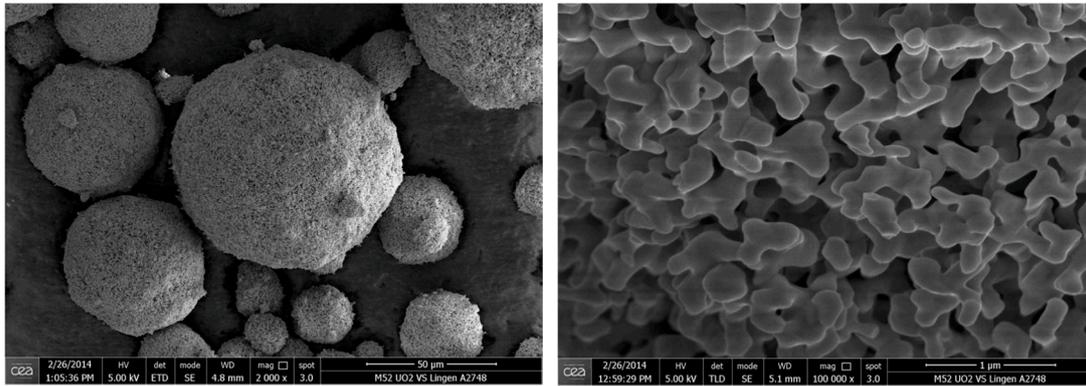


Figure 60 : Micrographies MEB de la poudre UO₂ VSL (LCU Cadarache).

II.1.1.1.2. UO₂ « voie humide TU2 »

Une poudre d'UO₂ TU2, issue du procédé de précipitation du nitrate d'uranyle par l'ammoniaque, en solution aqueuse, suivi d'une atomisation-séchage puis d'une calcination du précipité de diuranate d'ammonium (procédé ADU), a également été utilisée pour cette étude (voir partie I.1.1.1.2). Il s'agit aussi d'uranium appauvri (env. 0,25 % ²³⁵U) qui est utilisé pour la fabrication industrielle des combustibles MOX par voie sèche. Les principales caractéristiques de cette poudre (lot TU248B) sont résumées dans le Tableau 10 et la morphologie des particules est illustrée sur la Figure 61. Celle-ci est similaire à celle de l'UO₂ VSL, avec des agglomérats plus petits et plus difformes. La distribution granulométrique de la poudre TU2 est illustrée sur la Figure 62 B et obtenue à partir d'une suspension diluée désagglomérée par ultrasons pendant dix minutes.

Morphologie	Couleur	Rapport O/M	Taux d'humidité (%)	Taux de carbone résiduel (ppm)	Rapport de Hausner	Surface spécifique (m ² /g)	Proportion U ₃ O ₈	Granulométrie sèche (agglomérats compris) (µm)
Agglomérats sphériques, agrégats de cristallites difformes	Noire/marron foncé	2,14	0,1-0,2	< 50	1,41	2,6-3,5	0 %	D _v 10 : 9 D _v 50 : 30 D _v 90 : 70

Tableau 10 : Caractéristiques de la poudre UO₂ TU2.

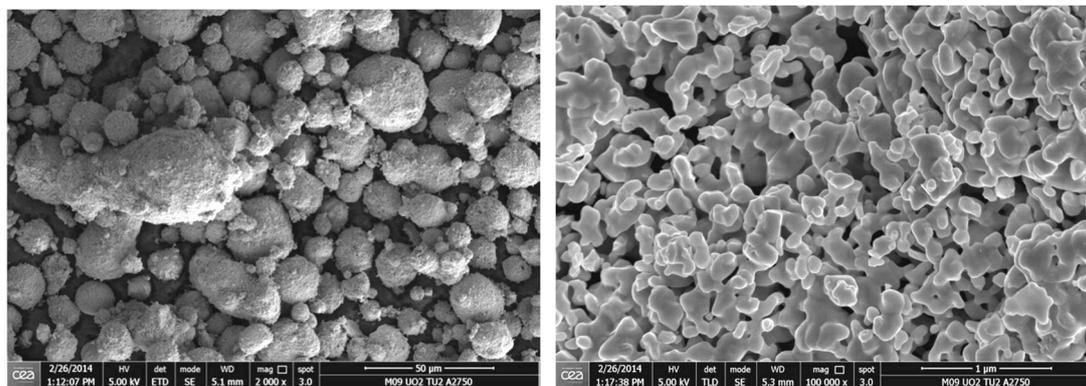


Figure 61 : Micrographies MEB de la poudre UO₂ TU2 (LCU Cadarache).

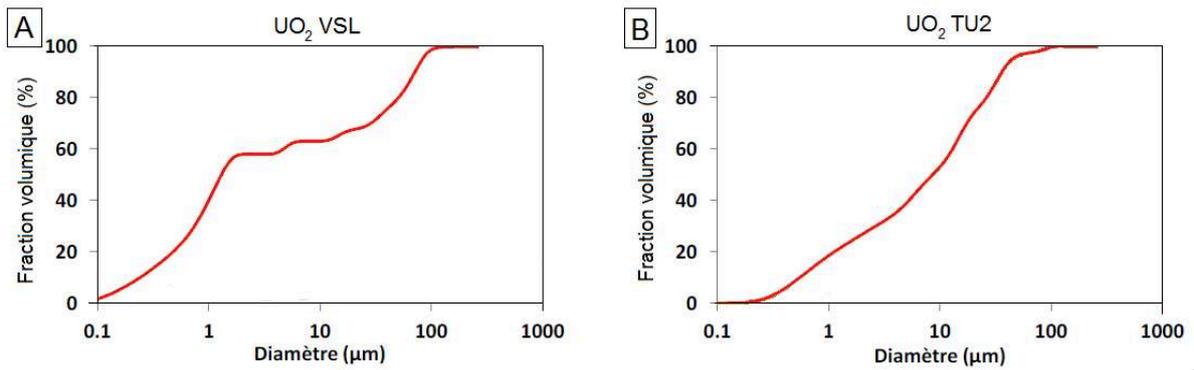


Figure 62 : Distribution granulométrique en volume (granulométrie voie liquide, ultrasons 10 min) des poudres d'UO₂ VSL (A) et TU2 (B) (LCU Cadarache).

II.1.1.2. Poudres de PuO₂

II.1.1.2.1. PuO₂ LH

La première poudre de PuO₂ utilisée pour cette étude est issue du procédé PUREX mis en œuvre à La Hague (abrégié en PuO₂ LH dans la suite). Elle est synthétisée par précipitation oxalique du nitrate de plutonium et calcination du précipité (voir partie I.1.1.2). Les principales caractéristiques de cette poudre (lot n°4013 synthétisé en 2011) sont résumées dans le Tableau 11 et la morphologie des particules (plaquettes typiques de la précipitation oxalique) est illustrée sur la Figure 63.

Morphologie	Couleur	Rapport O/M	Taux carbone résiduel (ppm)	Taux d'humidité (%)	Surface spécifique (m ² /g)	Granulométrie (µm)
Plaquettes	Noire	2,00	46 ± 16	< 0,17	7,9 ± 0,4	1 à 20 (D _{V50} : 9,1 µm)

Tableau 11 : Caractéristiques de la poudre PuO₂ LH.

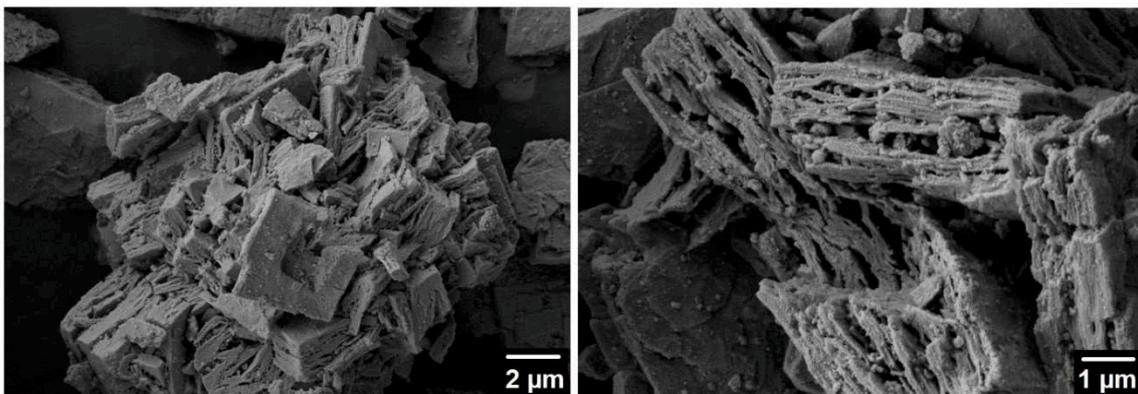


Figure 63 : Micrographie MEB de la poudre PuO₂ LH (source : LCC Atalante).

II.1.1.2.2. PuO₂ M401

La seconde poudre de PuO₂ utilisée est issue des stocks de Pu militaire fabriqués à Marcoule, appelée PuO₂ M401 (voir Tableau 12). Le procédé de synthèse de cette poudre est similaire à celui de la poudre de PUO₂ LH (extraction liquide-liquide du Pu, puis précipitation oxalique et calcination) et sa morphologie l'est également (plaquettes, voir Figure 64). Les principales différences entre ces deux poudres sont leur couleur (noire pour la LH et kaki pour la M401) et leur isotopie (54 % ²³⁹Pu pour la LH et 79 % ²³⁹Pu pour la M401). L'essentiel du travail expérimental de thèse avec du Pu a été réalisé avec la poudre M401.

Morphologie	Couleur	Rapport O/M	Taux carbone résiduel (ppm)	Taux d'humidité (%)	Surface spécifique (m ² /g)	Granulométrie (μm)
Plaquettes	Kaki	2,00 ± 0,03	537 ± 50	< 0,15	5,7 ± 0,3	1 à 20

Tableau 12 : Caractéristiques de la poudre PuO₂ M401.

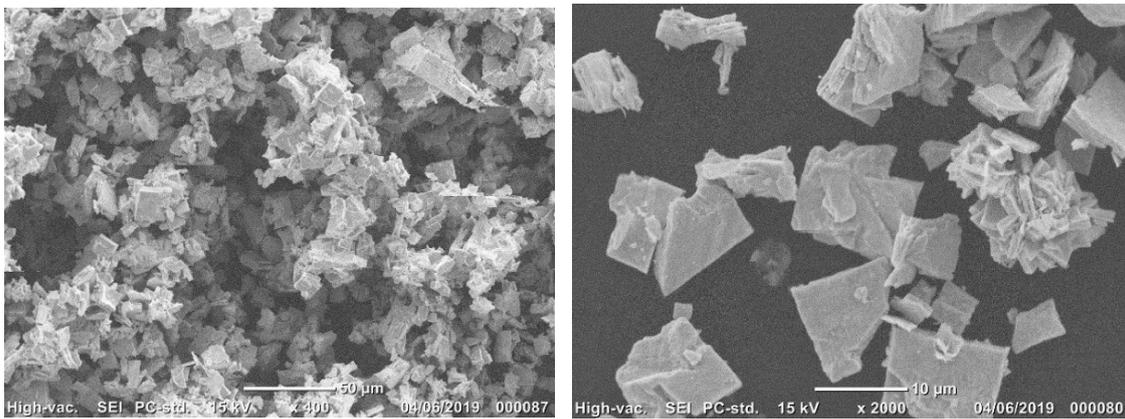


Figure 64 : Micrographie MEB de la poudre de PuO₂ M401 (source : LFC Atalante).

Les poudres de PuO₂ LH et M401 contiennent également de l'américium. Cet élément est formé dans la poudre durant son stockage, par désintégration β⁻ du ²⁴¹Pu en ²⁴¹Am. A la date où les expérimentations de la thèse ont été réalisées, le taux atomique d'américium dans les deux poudres de PuO₂ était de 1 %at Am/(Pu+Am). La présence d'américium n'a pas été prise en compte dans le calcul des teneurs en Pu des suspensions UO₂-PuO₂.

II.1.2. Choix et caractéristiques des poudres simulantes

Les quantités de poudres nécessaires pour étudier des suspensions de celles-ci et développer le procédé de granulation cryogénique sont élevées, de l'ordre de plusieurs centaines de grammes, voire plusieurs kg. Or, les quantités de poudres actives UO₂ et surtout PuO₂ sont restreintes. C'est pourquoi il a été décidé de mener la majeure partie des expériences avec des poudres simulantes, dans un premier temps, puis d'appliquer les acquis des résultats de ces expériences pour pouvoir réaliser ensuite un nombre plus restreint d'expériences avec les poudres actives UO₂ et PuO₂. D'un point de vue chronologique, les

expériences impliquant les poudres simulantes ont donc toutes été réalisées avant celles impliquant les poudres actives UO_2 et PuO_2 .

Pour sélectionner chacune des deux poudres simulantes, les propriétés à simuler sont celles qui sont pertinentes du point de vue du procédé envisagé. Dans le cas présent, le procédé de granulation cryogénique implique des poudres en suspension dans des milieux aqueux, à des concentrations élevées. De ce fait, les critères physico-chimiques importants à respecter pour une simulation pertinente sont :

- le point isoélectrique (PIE), car il détermine la charge de surface des particules de poudre en suspension et donc leur état de dispersion (cf. partie I.2)
 - ⇒ Le choix des poudres simulantes s'est donc porté sur des oxydes ayant des PIE proches de ceux de l' UO_2 et du PuO_2 ,
- la morphologie et la taille des particules de poudre sont également déterminantes pour le comportement rhéologique des suspensions qui en sont issues (voir partie I.3). Les poudres simulantes ont donc également été sélectionnées sur un critère de ressemblance morphologique et de dimension des particules individuelles avec celles présentes dans les poudres actives UO_2 et PuO_2 .
 - ⇒ Le choix des poudres simulantes s'est donc porté sur des poudres micrométriques ayant une morphologie lamellaire pour les particules simulant le PuO_2 d'une part, et une morphologie d'agrégats de sphères pour les particules simulant l' UO_2 , d'autre part.

Au vu de ces critères de sélection, il a donc été choisi d'utiliser une poudre de TiO_2 pour simuler l' UO_2 et une poudre d' Y_2O_3 pour simuler le PuO_2 . Les principales caractéristiques de ces deux poudres simulantes sont présentées dans le Tableau 13 et comparées avec celles des poudres actives. De plus, les distributions de taille des particules des poudres TiO_2 et Y_2O_3 sont représentées sur la Figure 65. Elles ont été obtenues à partir de suspensions dispersées (addition de dispersant et désagglomération par ultrasons).

Les caractéristiques des poudres TiO_2 et Y_2O_3 (PIE, morphologie des particules et distribution de taille) sont proches de celles des poudres radioactives UO_2 et PuO_2 , respectivement. Cependant, les masses volumiques théoriques des poudres simulantes sont deux à trois fois plus faibles que celles des poudres actives, d'où des surfaces spécifiques différentes malgré des tailles de particules proches. Les poudres d' UO_2 et de PuO_2 étant très denses, il est pratiquement impossible de trouver des poudres de substitution commerciales avec à la fois des densités aussi élevées et des propriétés en suspension (PIE, morphologie des particules et distribution de tailles) proches de celles des poudres radioactives. La masse volumique des particules élémentaires de poudre peut évidemment influencer leur vitesse de sédimentation et donc la stabilité des suspensions. Cependant, lorsque les particules sont correctement désagglomérées et dispersées en suspension (par exemple au moyen d'un dispersant et d'un procédé de désagglomération efficace), les forces de gravité deviennent négligeables par rapport aux autres forces en jeu (brownienne, électrostatique, hydrodynamique, etc.) [5,35]. Cela contribue à diminuer fortement l'impact que peut avoir la masse volumique théorique des particules sur la cinétique de sédimentation et donc la stabilité de la suspension. Ainsi, les poudres de TiO_2 et Y_2O_3 semblent être le meilleur compromis pour simuler les propriétés en suspension des poudres UO_2 et PuO_2 , respectivement.

Ces poudres simulantes ont été étudiées en mélange, dans une proportion de 15 % atomique (%at) d'yttrium, c'est à dire $Y/(Y+Ti)=0,15$. Sauf mention contraire, tous les mélanges TiO_2 - Y_2O_3 (suspensions, granules et pastilles) ont une teneur d'yttrium de 15 %at. Cette proportion a été choisie pour faire un compromis entre la proportion atomique de Pu dans les MOX pour réacteurs à eau légère (3-13 %at Pu) et ceux pour réacteur à neutrons rapide (RNR)

de Génération IV (20-30 %at Pu). Cependant, par ce procédé voie liquide, il est aisé de moduler le taux de Pu/(U+Pu) des suspensions.



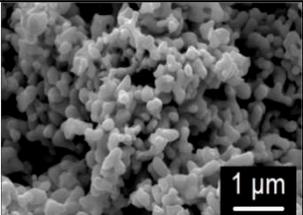
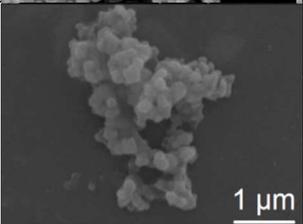
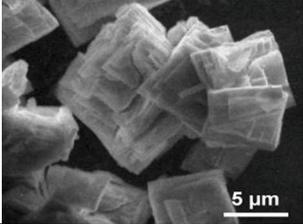
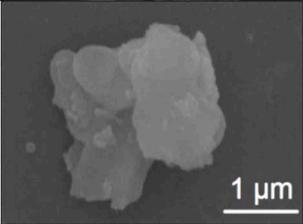
Poudre	Fournisseur, référence	Pureté (%)	Taille particules élémentaires (µm)	Morphologie	Densité (g.cm ⁻³)	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	PIE littérature	Micrographie MEB
UO₂ (VSL ou TU2)	Orano	N/A	0,8	Agrégats de sphères	10,97	2,5	5,5 [8,104]	
TiO₂ anatase	Marion Technologie	99.9	0,08 + 0,8 (deux populations)		3,78	12	5,5 [8]	
PuO₂ (LH ou M401)	Orano (LH) CEA (M401)	N/A	1 à 10	Plaquettes	11,5	7,9	8,5 - 9 [8,105]	
Y₂O₃	HC.Starck grade C	99.95	1 à 7		5,01	14	9 [8,106]	

Tableau 13 : Comparaison des principales caractéristiques des poudres actives et simulantes sélectionnées.

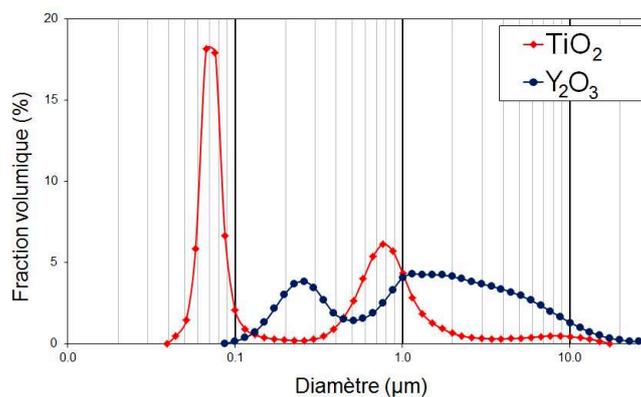


Figure 65 : Distributions granulométriques des poudres de TiO₂ et Y₂O₃ (granulométrie par voie liquide).

Par contre, les simulants n'ont pas vocation à simuler le comportement au frittage des poudres actives. L'étude de l'étape de frittage en lien avec le procédé de fabrication par voie

liquide ne nécessite que de faibles quantités de matière, elle ne sera donc étudiée qu'avec les poudres actives directement. En général, c'est l'oxyde de cérium (IV) CeO_2 qui est utilisé pour simuler UO_2 et/ou PuO_2 , pour des critères de ressemblance de comportement chimique (valence +III et +IV) ou de comportement au frittage [102]. Pour ce travail de recherche, c'est l'étape de mise en suspension qui a été privilégiée pour sélectionner les poudres simulantes. Ce n'est donc pas le CeO_2 qui a été sélectionné comme simulant.

II.1.3. Additifs organiques

Les additifs organiques entrant dans la formulation des suspensions sont des polymères organiques hydrosolubles remplissant le rôle de dispersant ou de liant. Les principales caractéristiques de ces produits sont présentées dans le Tableau 14. Dans toute l'étude, les taux d'additifs organiques dans les suspensions sont exprimés comme étant le rapport entre la masse de produit organique actif et la masse de poudre céramique sèche. Ces taux sont notés « %mp », pour « % masse poudre ».

Nom chimique	Nom commercial ou abréviation	Fabricant	Forme commerciale	Formule semi-développée	Rôle	Masse molaire (g/mol)
Polyméthacrylate d'ammonium	Darvan CN	Vanderbilt Minerals	solution aqueuse 25 %m		Dispersant	15 000
Polyacrylate d'ammonium	Synthron B03	Synthron	solution aqueuse 40 %m		Dispersant	inconnue
Polyméthacrylate d'ammonium	Duramax D3005	Rohm & Haas	solution aqueuse 35 %m		Dispersant	2 400
Poly Allyl Amine	N/A	Sigma-Aldrich	solution aqueuse 10 %m		Dispersant	17 000
Polysulfonate de Sodium	PSS	Sigma-Aldrich	poudre		Dispersant	70 000
Polyéthylène Glycol	PEG	Sigma-Aldrich	liquide pur		Liant	300
			poudre			3400
			poudre			6000
Alcool polyvinylique	PVA	Merck	poudre		Liant	22 000 (hydrolyse 99 %)
		Sigma-Aldrich				31 000 (hydrolyse 88 %)

Tableau 14 : Caractéristiques des additifs organiques utilisés dans les formulations de suspensions.



Certains dispersants, contenant des éléments chimiques tels que le phosphore, n'ont pas été retenus pour cette étude en raison de la contamination chimique que ces éléments peuvent induire dans les pastilles finales obtenues.

II.2. Appareils et protocoles expérimentaux

En parallèle aux expérimentations réalisées sur poudres simulantes (TiO_2 et Y_2O_3), tous les équipements nécessaires à l'étude des suspensions (rhéomètre, acoustophoromètre, rouleaux agitateurs) et à la granulation cryogénique de ces suspensions (buse et vase d'atomisation, lyophilisateur) ont été nucléarisés et installés en boîtes à gants plutonifères au laboratoire 7 (L7) de l'installation ATALANTE.

II.2.1. Préparation des suspensions

II.2.1.1. Suspensions diluées

Des suspensions diluées (taux de solide $< 2\%$) ont été préparées par agitation magnétique du mélange eau / poudre dans un flacon durant 30 minutes. De plus, les suspensions de simulants ont également subi deux minutes d'ultrasons (sonde à ultrasons BioBlock Scientific Vibra-Cell 75041) durant leur préparation. A titre d'information, aucun dispositif de désagglomération ultrasonore n'était disponible en laboratoire actif (boîtes à gants) pour usage sur des suspensions à base de poudres actives.

II.2.1.2. Suspensions concentrées

La préparation des suspensions concentrées (taux de solide $> 25\%$) est effectuée par mélange d'eau distillée et de dispersant dans un flacon en plastique. Des billes d'attrition en zircon (diamètres 3/5/10 mm en proportions volumiques 70/10/20) y sont ajoutées jusqu'à affleurement de celles-ci à la surface du liquide. Ensuite, les poudres oxydes sont ajoutées. Le flacon est laissé en rotation (20 tr/min) sur des rouleaux tournants durant plusieurs heures afin que les billes de zircon désagglomèrent les particules de poudre. Enfin, un liant est ajouté à la suspension, qui est laissée en rotation durant deux heures supplémentaires. Ce protocole est illustré par la Figure 66. Le rôle du dispersant est d'assurer une répulsion (stérique et/ou électrostatique) entre les particules de poudre de la suspension afin qu'elle soit dispersée, stable et fluide (voir partie I.2). Le rôle du liant est de renforcer la cohésion mécanique entre les particules de poudres contenues dans les granules et dans les pastilles crues formées, afin de prévenir l'effritement de ces dernières (voir partie I.4).



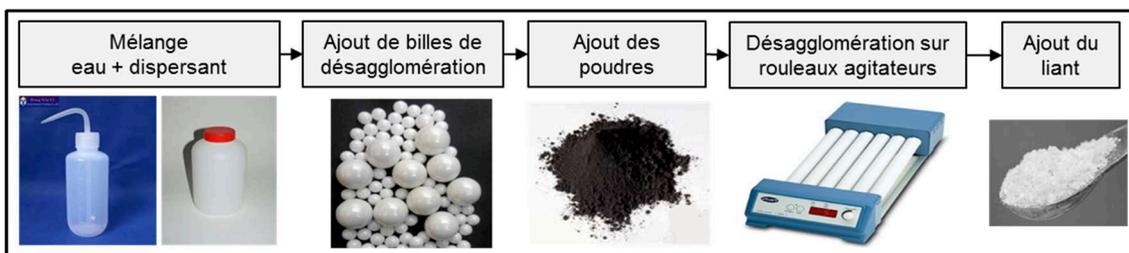


Figure 66 : Protocole de préparation des suspensions concentrées.

II.2.2. Acoustophorométrie

Les charges de surface des particules en suspension (potentiel zêta, voir partie I.2) ont été mesurées en utilisant un acoustophoromètre AcoustoSizer II de Colloidal Dynamics (voir Figure 67).

Le principe de cet appareil consiste à soumettre les particules contenues dans une suspension à un champ électrique alternatif (fréquences de l'ordre du MHz). Les particules réalisent alors un mouvement de va-et-vient et émettent ainsi des ondes acoustiques ultrasonores (effet électroacoustique) dont l'amplitude et la phase dépendent de leur charge de surface. Ces ondes sont alors mesurées par un capteur piézoélectrique dont le signal permet de déterminer le potentiel zêta (voir annexe pour plus de détails sur le principe de fonctionnement). Les suspensions étudiées sont des suspensions diluées, contenant :

- 1,25 %v de solide pour les suspensions inactives,
- 2 %v de solide pour les suspensions d' UO_2 (VSL et TU2),
- 0,20 %v de solide pour les suspensions de PuO_2 ,
- 0,50 %v de solide pour les suspensions d' UO_2 - PuO_2 .

Les taux de solide des suspensions diluées contenant du PuO_2 sont faibles afin de limiter la consommation de cette poudre.

Des mesures de potentiel zêta de ces suspensions en fonction du pH ont été réalisées par adjonction de solutions d'acide fort (acide chlorhydrique en inactif, acide nitrique en actif) ou de base forte (hydroxyde de sodium) à 1 mol/L. Un électrolyte à 10^{-2} mol/L a été utilisé (chlorure de sodium en inactif, nitrate de sodium en actif) pour maintenir la force ionique constante lors du titrage en pH. Chaque courbe de potentiel zêta en fonction du pH a été réalisée par deux titrages différents, en partant du pH naturel de la suspension (point représenté en blanc sur les graphes de titrage) puis soit en diminuant, soit en augmentant le pH par ajout d'acide ou de base, respectivement. Les mesures de potentiel zêta en fonction de la concentration de différents additifs organiques ont été réalisées sans addition d'électrolyte, en augmentant progressivement la concentration en additif. Les additifs sont ajoutés sous forme de solution aqueuse diluée. La durée entre chaque addition de titrant (acide, base ou additif organique) et la mesure de potentiel zêta correspondante est fixée à 10 minutes.

Le potentiel zêta a été mesuré et calculé par le logiciel de l'acoustophoromètre en utilisant le modèle de Smoluchowski (voir partie I.2.5), qui est pertinent lorsque l'épaisseur de la double couche électrique est faible devant la taille des particules. Les données expérimentales (longueur inverse de Debye) ont montré que cette hypothèse était

effectivement vérifiée pour toutes les expérimentations d'acoustophorométrie du présent document.



Figure 67 : Acoustophoromètre AcoustoSizer II hors (gauche) et en boîte à gants (droite).

II.2.3. Rhéologie

Les propriétés rhéologiques des suspensions concentrées (25 – 40 %v de solide) ont été mesurées à l'aide d'un rhéomètre à cisaillement imposé Anton Paar Rheolab QC à une température de 20°C (voir Figure 68). Le rhéomètre est équipé d'une cellule de mesure à géométrie Couette (rotor cylindrique), illustrée sur la Figure 68 également. Le diamètre du rotor est de 26,66 mm et l'entrefer est de 2,26 mm ; l'angle du cône est de 120°. Un autre exemplaire identique de ce rhéomètre a été nucléarisé et installé en boîte à gants plutonifère pour les études de suspensions d'UO₂ et PuO₂.

Les mesures de viscosité ont été réalisées en imposant une rampe de taux de cisaillement. Cette rampe de cisaillement comprend 20 points de mesure allant de 1 à 1500 s⁻¹ (taux de cisaillement maximal du rhéomètre), chacun espacé de 30 s. Pour des raisons de reproductibilité [107], les suspensions ont été précontraintes à un cisaillement de 1500 s⁻¹ pendant 2 min avant les mesures, afin de les amener au même passé rhéologique.



Figure 68 : Rhéomètre Rheolab QC hors (gauche) et en boîte à gants (milieu). Détail de la géométrie Couette (droite).

II.2.4. Granulation cryogénique

Les suspensions concentrées (25 – 40 %v solide) ont été granulées à l'aide d'un granulateur cryogénique (voir partie I.4, Figure 25 et Figure 69) LS-2 de PowderPro. La buse d'atomisation utilisée est de type double fluide avec un embout de 1 mm de diamètre interne. Sur cet appareil, les débits de gaz d'atomisation (air en inactif et argon en actif) et de suspension peuvent être réglés aux valeurs souhaitées par l'utilisateur [67,81]. Sauf indication contraire, le débit de suspension est de 33 mL/min et la pression relative de gaz d'atomisation est de 0,2 bar.

La distance entre l'embout de la buse et la surface de l'azote liquide a été fixée à 8 cm pour toutes les expérimentations de granulation cryogénique. Grâce à la faiblesse du volume de suspension à granuler devant le volume d'azote liquide utilisé (ratio volumique azote liquide / suspension d'environ 30 / 1) et la faible durée de granulation de chaque suspension (inférieure à 1 minute), le volume d'azote liquide évaporé est négligeable devant le volume initial. Pour cette raison, la distance entre l'embout de la buse et l'azote liquide peut être considérée comme constante durant toute l'atomisation de la suspension. D'après ces données, le taux de cisaillement dans la buse d'atomisation est de l'ordre de 10^3 s^{-1} et le temps de vol des gouttelettes est de l'ordre de 100 ms.

La lyophilisation des granules a été réalisée avec un lyophilisateur Christ Alpha 2-4 LDplus (voir Figure 70) durant 20 heures en inactif et 2 heures en actif. Lors de la lyophilisation, les granules sont disposés en lit d'environ 5 mm d'épaisseur, sur des plateaux en inox.

En actif, le granulateur cryogénique et le lyophilisateur ont été nucléarisés pour utilisation en boîte à gants. Le récipient d'azote liquide en verre a été remplacé par un modèle en téflon pour prévenir la casse, et son tuyau d'alimentation de la buse en suspension a été réduit et raccourci pour diminuer les pertes de suspension. Le lyophilisateur a, quant à lui, été installé sur un châssis antisismique en raison de son poids élevé. Sa cloche à vide a également été modifiée pour en réduire le volume et permettre une utilisation en boîte à gants. L'ouverture d'un panneau de la boîte à gants destinée à accueillir cet équipement a été nécessaire pour son installation. Tous les autres équipements ont été introduits en boîtes à gants via une poubelle La Calhène d'un diamètre de 25 cm.



Figure 69 : Granulateur cryogénique complet (gauche), détails du vase d'atomisation (milieu) et de la buse d'atomisation (droite).



Figure 70 : Lyophilisateur utilisé en inactif (gauche), et lyophilisateur utilisé en actif, avant (milieu) et après (droite) installation en boîte à gants.

II.2.5. Caractérisations des granules

La distribution de taille des granules a été évaluée au moyen d'un granulomètre voie sèche Malvern MasterSizer 2000, en utilisant une pression d'air comprimé de 0,1 bar. La taille des granules a été obtenue en utilisant la théorie de Mie. Chaque courbe granulométrique présentée est issue de la moyenne de trois mesures différentes. La dispersion de taille des granules a été évaluée en calculant leur span, qui est défini par l'équation suivante :

$$\text{Span} = \frac{D_V^{90} - D_V^{10}}{D_V^{50}} \quad (\text{Eq 2.1})$$

La coulabilité des granules a été évaluée par mesure de la densité vrac et tassée des granules (indice de Hausner). Le tassement a été réalisé avec un volumétre constitué d'une éprouvette graduée en verre fixée à une table vibrante (900 tassements)

La porosité interne des granules a été mesurée par intrusion de mercure (Autopore IV 9500 de Micromeritics). Les distributions de tailles de pores ont été calculées en ne considérant que la porosité intragranulaire, sans tenir compte de la porosité intergranulaire (coupure à partir des tailles de pores supérieures à 5 μm).

Les enrobés de granules ont été préparés par mélange de ceux-ci dans une résine époxy puis polissage semi-automatique sur disques de SiC (de 240 jusqu'à 2400 mesh), polissage final avec une solution de diamants de 3 μm et métallisation à l'or (actif) ou au carbone (inactif).

Les images MEB (Microscope Electronique à Balayage) et cartographies EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) des granules inactifs ont été obtenues à l'aide d'un MEB IT300 de JEOL. Les éléments titane et yttrium ont été cartographiés en EDS par détection de leurs raies X $\text{K}\alpha_1$ et $\text{L}\alpha_1$ respectivement. En actif, un MEB Zeiss nucléarisé a été utilisé. Les éléments uranium et plutonium ont été détectés par WDS (Wavelength Dispersive X-ray Spectrometry) au moyen de leurs raies X $\text{M}\alpha_1$ et $\text{M}\beta$ respectivement.

II.2.6. Pressage des crus

Les crus ont été formés par pressage uniaxial simple effet des granules. En inactif, c'est une presse électromécanique Champalle custom (voir Figure 71) qui a été utilisée. La presse a été utilisée en mode semi-automatique pour former des pastilles d'un diamètre de 10 mm et d'une hauteur d'environ 10 mm. Une force de pressage de 15 kN (équivalente à une pression

appliquée de 190 MPa) a été utilisée, avec une vitesse de compression de 10 mm/s. Le cycle de pressage est illustré sur le graphe de la Figure 71.

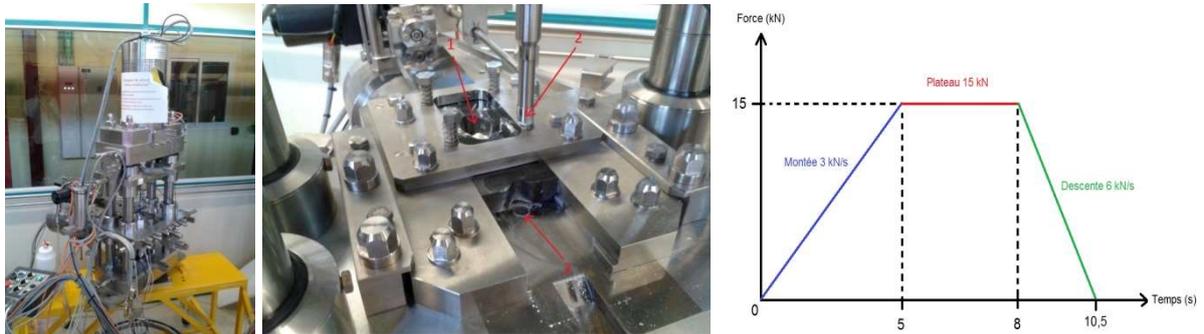


Figure 71 : Gauche : presse électromécanique uniaxiale Champalle. Milieu : détail des outillages de la presse (1 = réserve de poudre, 2 = poinçon supérieur, 3 = matrice). Droite : cycle de pressage.

En actif, c'est une presse manuelle Specac Atlas 25 associée à une matrice tricoquille (diamètre matrice 5,291 mm) qui a été utilisée (voir Figure 72), pour former des pastilles d'environ 5,4 mm de diamètre et d'environ 8 mm de hauteur. Sauf mention contraire, les pastilles ont été pressées avec une force de 10 kN, correspondant à une pression appliquée de l'ordre de 450 MPa.



Figure 72 : Presse manuelle Specac Atlas 25 (gauche) et matrice tricoquille (droite).

De plus, des courbes de compaction de granules d'UO₂ ont été obtenues à l'aide d'une presse hydraulique Osterwalder installée en boîte à gants plutonifère (Figure 73) par pressage simple effet des granules dans une matrice de 6,5 mm de diamètre. Les outillages des presses utilisées en actif et en inactif ont été lubrifiés au préalable (lubrification externe) par application d'acide stéarique sur les outillages (presses Champalle et Specac) ou par pressage d'une pastille de stéarate de zinc (presse Osterwalder).





Figure 73 : Gauche : presse Osterwalder en boîte à gants (Atalante – laboratoire LN0). Droite : détail des outillages de la presse et pastille pressée d'UO₂.

II.2.7. Traitements thermiques

II.2.7.1. Pastilles simulantes

Les pastilles simulantes (TiO₂-Y₂O₃) ont été frittées dans un four céramique Nabertherm LH04-17 sous air, selon le cycle thermique suivant :

- montée de 30°C à 1500°C à 30°C/min,
- plateau de **1h30 à 1500°C**,
- descente de 1500°C à 30°C à 30°C/min.

La température de frittage a été choisie selon les températures rencontrées dans la bibliographie pour le diagramme binaire de TiO₂-Y₂O₃, qui présente une formation de phase liquide à partir de 1580°C à la composition considérée (15 %at. Y, correspondant à 92 %mol TiO₂) et aboutit à la formation d'un composé défini, le pyrochlore Y₂Ti₂O₇. De plus, une transition de phase anatase → rutile se produit pour TiO₂ à 800°C environ [108,109]. Le cycle de frittage n'a pas été optimisé car l'objectif du frittage des pastilles de TiO₂-Y₂O₃ était seulement de les densifier afin de pouvoir les caractériser.

II.2.7.2. Pastilles actives

Les pastilles actives (UO₂ et UO₂-PuO₂) ont été frittées sous argon hydrogéné (Ar - 4% H₂) dans un dilatomètre horizontal Netzsch DIL 402C (voir Figure 74). La pression partielle d'oxygène (pO₂) est régulée à l'aide d'une pompe-jauge à oxygène Gen'air (Setnag), dans le but de se placer dans une atmosphère de frittage de combustibles REL (Ar/4%H₂ + 1200 ppm H₂O, correspondant à une pression partielle d'oxygène de 4,8.10⁻²⁶ atm). Le cycle thermique comprend une montée à 2°C/min jusqu'à 1700°C, un palier de 4 heures à 1700°C, puis une descente à 6°C/min (voir Figure 74). Ce cycle thermique été choisi pour être proche de celui mis en œuvre pour le frittage des combustibles MOX REL à MELOX (voir partie I.7).



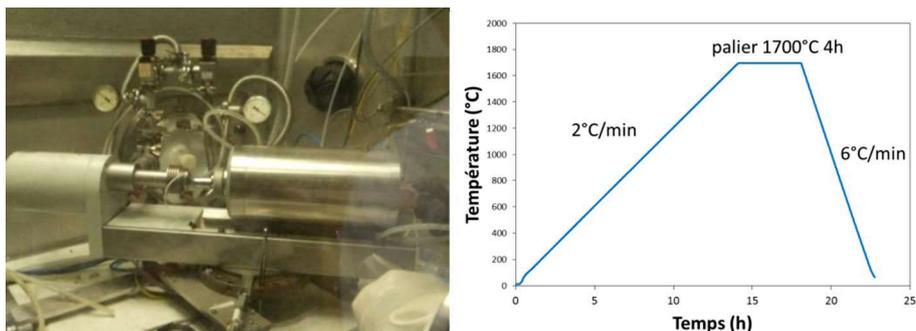


Figure 74 : Dilatmètre Netzsch DIL402C (L7 Atalante) en boîte à gants (gauche). Cycle thermique de frittage utilisé (droite).

De plus, certaines pastilles actives frittées ont subi un test de stabilité thermique, qui consiste à réaliser un recuit à 1700°C sous argon durant 24 heures. Ce test sert à évaluer, après recuit, la stabilité dimensionnelle des pastilles. Il correspond à une spécification de qualité évaluant la stabilité des pastilles sous irradiation : un gonflement de la pastille durant ce test signifie qu'elle ne sera pas stable dimensionnellement sous irradiation, ce qui peut entraîner des problèmes d'interaction avec la gaine dans laquelle sont empilées les pastilles de combustible. Ces tests ont été réalisés dans un four métallique (tungstène) cloche de marque VAS installé dans un caisson blindé (Figure 75).



Figure 75 : Four cloche VAS en boîte blindée (L6 Atalante).

II.3. Caractérisations des pastilles frittées

II.3.1. Mesures de densité hydrostatique

La densité des pastilles actives a été évaluée par la méthode de la pesée hydrostatique, consistant à immerger celles-ci dans un liquide puis à mesurer leurs masses en immersion et humide. Le liquide utilisé est ici le bromobenzène, C_6H_5Br , pour son pouvoir mouillant élevé vis-à-vis des céramiques oxydes, permettant une intrusion aisée dans la porosité ouverte des pastilles. De plus, cette méthode permet de discriminer porosité ouverte et porosité fermée. Ces mesures sont effectuées après frittage mais aussi après les tests de stabilité thermique pour évaluer la stabilité dimensionnelle et la redensification ou dédensification éventuelle des pastilles.

II.3.2. Mesures dimensionnelles

Les dimensions des pastilles inactives ont été mesurées à l'aide d'un banc de profilométrie laser Keyence. Les dimensions des pastilles actives crues et frittées ont été majoritairement mesurées à l'aide d'un pied à coulisse et d'un palpeur. Les pastilles actives recuites (test de stabilité thermique) ont été mesurées avec un banc de profilométrie laser similaire en boîte blindée (Figure 76) avant et après le test pour évaluer leur évolution dimensionnelle.

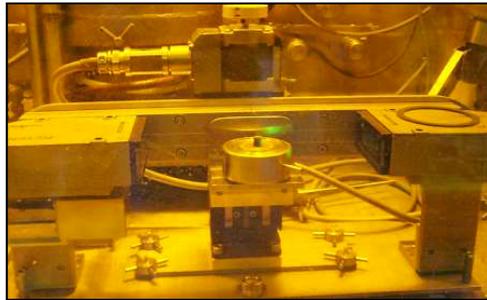


Figure 76 : Profilomètre laser (version en boîte blindée).

II.3.3. Céramographie et caractérisation de microstructure

Des enrobés polis des pastilles frittées actives ont été préparés selon un protocole identique à celui mis en œuvre pour les granules, de même que leur métallisation et leur observation au MEB (voir partie II.2.5).

II.3.3.1. Phases en présence - diffraction des rayons X (DRX)

La caractérisation de la structure cristalline des pastilles frittées a été réalisée par diffraction des rayons X (DRX) à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 Advance équipé d'un détecteur rapide (Lynx Eye) et d'une cathode en cuivre. Les échantillons ont été préparés par broyage au mortier d'environ 30 mg de pastille, puis par mélange avec de la graisse silicone et quelques mg de poudre d'or (étalon interne). La pâte obtenue est étalée en fine couche sur un porte échantillon en silicium. Seule la platine support du porte échantillon est nucléarisée grâce à l'utilisation d'un container étanche en béryllium (contenant l'échantillon) accostable sur la partie fixe du diffractomètre (Figure 77). Le signal diffracté obtenu lors des mesures est traité de manière à laisser à la fois les pics de diffraction correspondant aux raies $K\alpha_1$ et aux raies $K\alpha_2$ (pics dédoublés).



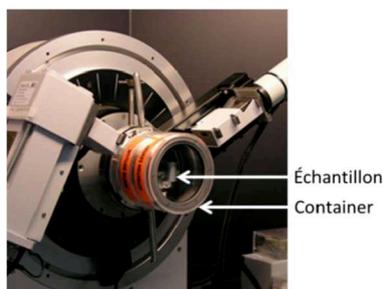


Figure 77 : Diffractomètre Bruker D8 Advance nucléarisé (L7 Atalante).

II.3.3.2. Observation des joints de grains - MEB EBSD

La microstructure des pastilles enrobées polies actives a été observée au MEB par EBSD (Electron Back Scattering Diffraction) afin de déterminer les orientations cristallines des grains et de repérer les joints de grains. Les enrobés polis ont subi un polissage supplémentaire à l'aide d'une suspension de silice nanométrique (25 nm) sur disque en feutre, sans métallisation. L'analyse EBSD a été réalisée avec un MEB Tescan Mira 3 sous un vide contrôlé de $5 \cdot 10^{-2}$ mbar. La distance de travail a été fixée à 20 mm et la tension d'accélération des électrons à 20 kV. Le pas a été pris égal à $0,5 \mu\text{m}$ pour une image de $1300 \times 1012 \mu\text{m}$. A partir des clichés obtenus, la taille moyenne des grains a été calculée par la méthode des intercepts appliquée à un grand nombre de grains (> 400 grains). Un facteur correctif égal à 1,56 a été appliqué pour le calcul de la taille moyenne des grains, en accord avec la référence [89].

II.3.3.3. Homogénéité chimique – microsonde électronique

L'homogénéité de répartition U-Pu dans les pastilles polies a été évaluée grâce à une microsonde électronique CAMECA SX100 équipée d'un filament en tungstène. Toutes les mesures ont été réalisées à 20 kV (avec des courants de sonde de 80 nA pour les cartographies et 40 nA pour les mesures quantitatives) aux raies U $M\alpha$, Pu $M\beta$, (à l'aide de cristaux analyseurs de type PET : $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_4$) et O $K\alpha$ (à l'aide d'un analyseur multicouche de type PC1 : W-Si). La surface et le volume sondés dans ces conditions sont d'environ $1 \mu\text{m}^2$ et $1 \mu\text{m}^3$. L'acquisition des cartographies a été effectuée avec des résolutions horizontale et verticale de $1 \mu\text{m}$ (par déplacement de la platine) et un temps d'acquisition par point de 20 ms, sans soustraction du fond continu. Plusieurs champs d'environ 1mm^2 (1024×1024 pixels) ont été cartographiés par échantillon, dans les zones au cœur de l'échantillon, positionnés de manière aléatoire.

Les mesures quantitatives ont été réalisées le long de profils verticaux ou horizontaux systématiquement positionnés dans les champs cartographiés, généralement de manière à traverser des zones de surconcentration en uranium ou plutonium. Les profils ont un pas de $1 \mu\text{m}$ (déplacement de la platine) et un temps d'acquisition par point de 15 s sur le pic et de 5 s sur le fond continu (qui est soustrait pour la mesure quantitative) mesuré avant et après le pic. Les étalons utilisés sont un UO_2 , pour l'uranium et l'oxygène, et un PuO_2 , pour le plutonium. Les résultats des mesures quantitatives sont des teneurs massiques en uranium et plutonium, ainsi qu'en oxygène. Un ratio Pu/(U+Pu) massique peut donc être déterminé directement à partir des teneurs massiques en uranium et plutonium.

Les cartographies en plutonium ont été semi-quantifiées par comparaison des répartitions de teneurs en plutonium (des profils quantitatifs) et des niveaux de gris (des cartographies en plutonium). Cette comparaison permet de déterminer une droite affine associant à chaque niveau de gris une teneur en plutonium. 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 distribution surfacique par classe de teneurs en plutonium, pour lesquelles l'incertitude élevée de chaque pixel est compensée par le nombre importants de points (typiquement 1024×1024). Cette méthode ne permet par contre pas de déterminer directement un ratio $Pu/(U+Pu)$, la fraction massique en uranium n'étant pas strictement connue. Une estimation peut cependant être réalisée à partir de l'équation 2.2, dans laquelle le ratio O/M est considéré égal à 2,00, soit une fraction massique en oxygène d'environ 11,85 %mas. Ce ratio correspond ainsi à un ratio $Pu/(U+Pu+Am)$, bien que la teneur en américium soit trop faible pour être déterminée de manière pertinente par microsonde. Ce ratio sera donc désigné comme ratio $Pu/(U+Pu)$ dans ce document.

$$[Pu/(U + Pu)] = [%Pu]/88,15 \% \quad (\text{Eq 2.2})$$

II.4. Conclusion : stratégie globale de recherche et d'optimisation

La stratégie globale mise en place durant la thèse pour étudier et optimiser la granulation de suspensions et la fabrication, à partir de celles-ci, de granules et de pastilles actives et simulantes, est illustrée sur la Figure 78. Cette figure montre comment les résultats expérimentaux obtenus avec les études sur poudres simulantes viennent soutenir les expérimentations menées sur poudres actives, en particulier pour ce qui est de l'optimisation des conditions expérimentales du procédé.



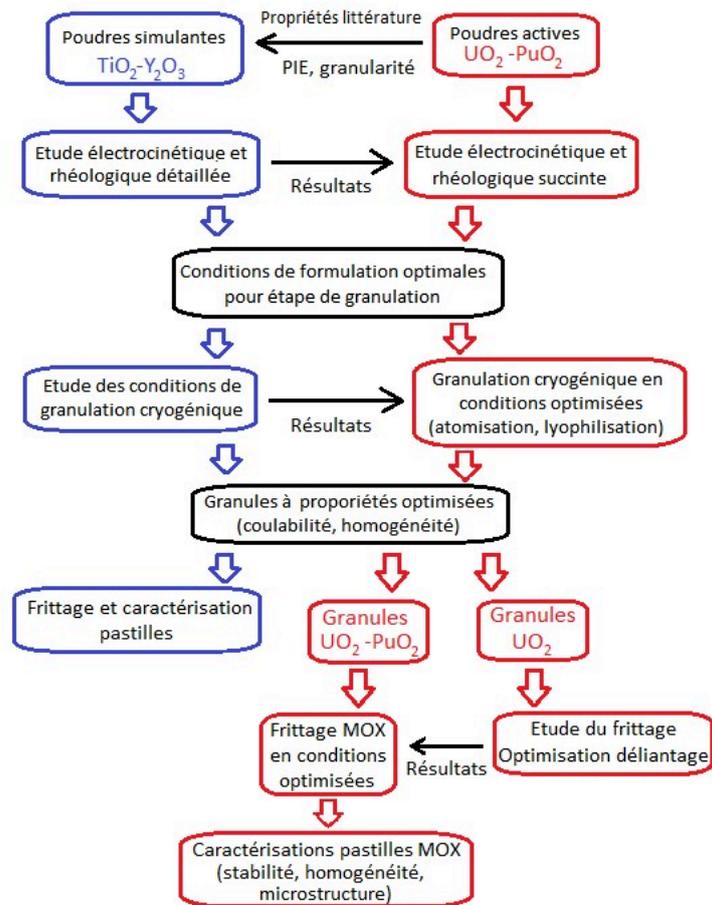


Figure 78 : Stratégie de recherche et d'optimisation du procédé de fabrication de MOX par granulation cryogénique.

Chapitre 3.

Dispersion des poudres en milieux aqueux et étude des suspensions



La préparation des suspensions nécessaires au procédé de fabrication par voie liquide (voir Figure 2 et Figure 3 du chapitre 1) est l'étape clé de ce procédé. En effet, ces suspensions doivent être suffisamment dispersées, pour qu'elles puissent être très concentrées en solide, tout en restant fluides, homogènes (en répartition des éléments chimiques) et résistantes, de manière prolongée, à la sédimentation. Ces caractéristiques garantissent, lors de l'étape de granulation cryogénique, une bonne atomisation des suspensions, des granules chimiquement et dimensionnellement homogènes, de porosité adéquate et rapides à lyophiliser. Pour optimiser la formulation des suspensions dans ce sens, il est nécessaire d'étudier à la fois leurs propriétés électrocinétiques en milieu dilué et leurs comportements rhéologiques en milieu concentré.

Conformément à ces objectifs, des suspensions aqueuses de poudres inactives ($\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$) et radioactives ($\text{UO}_2\text{-PuO}_2$) ont été étudiées du point de vue des propriétés de surface des particules et de leur dispersion (via la mesure de leur potentiel zêta) et des propriétés rhéologiques des suspensions. L'objectif de cette étude est de déterminer des conditions expérimentales optimales pour lesquelles **les poudres soient suffisamment dispersées dans l'eau pour que la suspension ne sédimente pas et que les particules ne s'agglomèrent pas, afin que la suspension soit fluide et demeure homogène dans le temps.**

Tout d'abord, ce sont les suspensions simulantes (système mixte $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$) qui ont été étudiées (1^{ère} année de thèse). Ensuite, à partir des résultats obtenus sur ces suspensions simulantes, les suspensions actives (système mixte $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$) ont été étudiées durant la seconde année de thèse. Ces résultats ont été comparés avec ceux obtenus avec les simulants et la ressemblance entre poudres actives et simulantes a ainsi pu être évaluée.

III.1. Comportement électrocinétique des poudres en suspension

Sauf mention contraire, les suspensions étudiées dans cette partie sont des suspensions diluées, contenant entre 0,2 et 2 %v de solide et préparées par agitation magnétique durant 30 min (voir parties II.2.1 et II.2.2 pour plus de détails sur le protocole de préparation et les concentrations en solide).

III.1.1. Propriétés des suspensions à pH naturel

Il a d'abord été nécessaire d'évaluer les propriétés électrocinétiques des poudres en suspension à pH naturel (c'est-à-dire sans ajout d'additif chimique ou modification de pH). Cela permet de déterminer certaines propriétés de surface des particules (type et concentration surfacique de groupes chargés ou ionisables à la surface des particules) ainsi que l'acidité naturelle de la poudre et éventuellement la présence d'ions ou d'espèces (impuretés) adsorbés à la surface des particules d'oxyde. Le Tableau 15 regroupe les mesures pour l'ensemble des poudres étudiées.

En ce qui concerne les poudres inactives, la suspension de poudre de TiO_2 présente une conductivité relativement élevée, ce qui montre la présence d'une espèce ionique en solution et peut donc être le signe de la présence d'une impureté. Cependant, le pH naturel (6) reste proche du neutre, donc l'impureté n'est pas spécialement acide ou basique. Le potentiel zêta des particules de TiO_2 est fortement négatif (- 48 mV), ce qui suggère que

l'impureté est adsorbée à la surface des particules et porte une charge négative. La poudre d' Y_2O_3 présente, quant à elle, une conductivité faible et un pH proche du neutre (7,6). De plus, le potentiel zêta est modérément positif. Ces caractéristiques indiquent que la surface des particules de cette poudre est relativement pure.

Les conductivités des suspensions de poudres UO_2 (VSL et TU2) sont faibles et leurs pH naturels sont proches du neutre (env. 5,5), ce qui indique que peu d'ions sont présents dans la suspension, et donc que ces poudres possèdent peu d'impuretés ioniques à leur surface. Par contre, les suspensions de PuO_2 LH et M401 présentent un pH très faible (env. 3) et une conductivité élevée. Cela pourrait être dû à la présence de CO_2 adsorbé à la surface des poudres lors du stockage (phénomène déjà observé pour le PuO_2). En effet, le lot de PuO_2 utilisé pour cette étude a été stocké durant plusieurs années au préalable. Lors de la mise en suspension de la poudre, ce CO_2 adsorbé en surface pourrait se dissoudre dans l'eau (gaz dissous) pour produire de l'acide carbonique, ce qui ferait baisser le pH et augmenter la conductivité. Enfin, il apparaît également que les potentiels zêta des poudres d' UO_2 et de PuO_2 LH sont très proches de zéro. Par contre, la poudre de PuO_2 M401 présente un potentiel zêta fortement positif (+ 58 mV). La raison de cette différence n'est pas connue en raison du peu de données disponibles sur l'origine de la poudre de PuO_2 M401.

Poudre	Conductivité (mS/m)	pH naturel	Potentiel zêta (mV)
TiO_2	24	6,0	- 48
Y_2O_3	2,2	7,6	+ 20
UO_2 TU2	5,3	5,5	0
UO_2 VSL	3,0	5,1	0
PuO_2 LH	40	3,1	+ 7
PuO_2 M401	51,4	3,0	+ 58

Tableau 15 : Caractéristiques des suspensions de poudres actives et simulantes à pH naturel.

III.1.2. Effet du pH sur les propriétés électrocinétiques - mesure des points isoélectriques (PIE)

Le potentiel zêta des suspensions a été mesuré sur une large gamme de pH (3-12) et est présenté en Figure 79. Cependant, cette gamme a dû être restreinte à 6-12 dans le cas de l' Y_2O_3 du fait de sa propension à se dissoudre à pH acide (< 6) [106].

La poudre de TiO_2 conserve une charge de surface très négative sur toute la gamme de pH étudiée (Figure 79 A) et ne présente donc pas de PIE sur cette gamme. Ce résultat est assez surprenant car un PIE de 5-6 est généralement observé dans la littérature pour les poudres de TiO_2 de toutes formes cristallines [8]. Cependant, certains auteurs ont montré que le PIE du TiO_2 est très sensible au procédé de synthèse de la poudre et à la présence d'impuretés [110-112], c'est pourquoi il peut varier grandement et s'éloigner de cette gamme de valeurs. De plus, la taille des particules a également une influence sur le PIE, qui décroît quand la taille de particule augmente, à cause du changement du ratio entre surface et volume. Les résultats obtenus sur la poudre de TiO_2 suggèrent que son PIE, s'il existe, serait positionné à de très faibles valeurs de pH. Des traitements de lavage ou de calcination n'ont eu que des effets mineurs sur le comportement électrocinétique de la poudre de TiO_2 , respectivement en

diminuant la conductivité ou la charge de surface, mais pas assez pour faire apparaître un PIE. Ces modifications seraient causées par l'élimination des impuretés adsorbées (dans le cas du lavage), ou bien par l'élimination de groupes hydroxyles (dans le cas de la calcination), comme observé par Cornell et al. [112].

La poudre d' Y_2O_3 présente un PIE à environ 8,6, ce qui est en bon accord avec les valeurs de la littérature [8,106]. Sa charge de surface varie sensiblement avec le pH, notamment aux alentours du PIE (Figure 79 A).

En ce qui concerne les deux poudres d' UO_2 et la poudre de PuO_2 LH (Figure 79 B), le potentiel zêta de ces trois poudres reste très faible (inférieur à 8 mV en valeur absolue) sur toute la gamme de pH étudiée (3-12). Les points isoélectriques (PIE) des suspensions d' UO_2 VSL et TU2 (respectivement 5,1 et 5,5) sont en accord avec les valeurs de la littérature [104] constatées pour UO_2 (environ 5,5). Le point isoélectrique mesuré pour le PuO_2 LH est d'environ 7,4. Cette valeur est inférieure à celle relevée dans la seule référence bibliographique connue traitant des charges de surface de suspensions de particules de PuO_2 micrométriques (ex-oxalate également), dont le PIE varie de 8,5 à 9 selon les échantillons [105]. D'autres références [119] traitent du potentiel zêta de PuO_2 , mais uniquement pour des colloïdes nanométriques issus de la déstabilisation (par diminution du pH) de solutions acides de nitrate de Pu (IV).

Enfin, la poudre de PuO_2 M401 (Figure 79 B) présente un PIE à 7,3, ce qui est proche du PIE du PuO_2 LH mais, là encore, inférieur à la valeur de la littérature. Par contre, cette poudre conduit à des valeurs de potentiel zêta très élevées, qui varient grandement avec le pH, ce qui indique la présence de nombreux groupements à caractère acido-basique à la surface des particules, très probablement des groupes hydroxyles. La valeur de + 60 mV qui résulte d'un calcul dans lequel les particules sont assimilées à des sphères peut être faussée par le fait que les particules de PuO_2 se présentent sous forme de plaquettes et que le modèle théorique ne soit pas adapté à cette forme de particule.

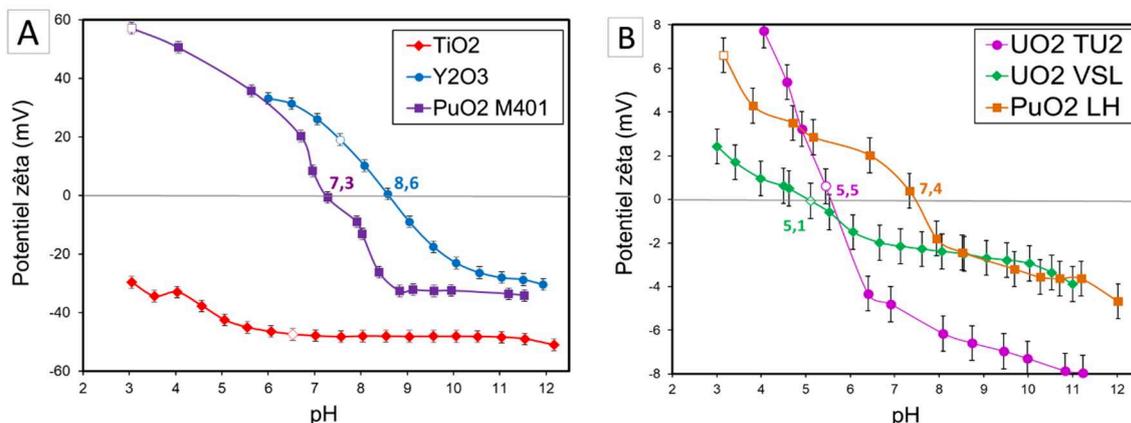


Figure 79 : Potentiels zêta de suspensions diluées de A) TiO_2 , Y_2O_3 , PuO_2 M401 et B) UO_2 TU2, UO_2 VSL, PuO_2 LH en fonction du pH (points blancs : pH naturel). Suspensions préparées par agitation magnétique durant 30 min.

La conclusion de cette étude est que les potentiels zêta mesurés pour les poudres d' UO_2 et PuO_2 LH sont de trop faibles amplitudes sur toute la gamme de pH pour assurer une dispersion correcte des suspensions. Le procédé de préparation des suspensions a peut-être également une influence sur les potentiels zêta de ces poudres. L'agitation magnétique ne doit pas permettre de réduire suffisamment la taille des agglomérats et ces particules de masse élevée conduisent à une amplitude très faible d'oscillation sous l'effet du champ électrique lors de la mesure (voir partie II.2.2).

Une modification du pH (induite par ajout d'un acide ou d'une base) de ces suspensions ne permettrait donc pas d'atteindre des valeurs de potentiel zêta satisfaisantes (c'est-à-dire supérieures à 20 mV en valeur absolue) et donc des suspensions bien dispersées et stables. Cette valeur est considérée comme étant la limite entre une suspension stable ($|\zeta| > 20$ mV) et une suspension instable ($|\zeta| < 20$ mV). Le pH du mélange de poudres incluant du PuO₂ M401 devrait être acide pour avoir une bonne dispersion de cette poudre, mais il est préférable de travailler à un pH plus neutre car les poudres d'UO₂ ont tendance à se dissoudre à pH trop acide. De plus, les anions apportés par l'ajout d'acides forts peuvent engendrer une contamination chimique indésirable dans le produit final. Pour les mélanges de poudres inactives, le pH de travail sera également un pH neutre ou basique en raison de la solubilité d'Y₂O₃ à pH acide. Une stabilisation des suspensions par modification du pH n'étant pas réalisable, il sera donc nécessaire d'assurer une meilleure dispersion des poudres par l'utilisation de dispersants.

En ce qui concerne la similitude des propriétés en milieu aqueux des poudres simulantes par rapport aux poudres radioactives, l'absence de PIE de la poudre de TiO₂ nuit à sa représentativité des poudres d'UO₂. En ce qui concerne les poudres de PuO₂, leur PIE est plus acide qu'attendu (7,4 contre 8,5-9 dans la littérature [105]). Cela cause un écart d'environ 1,3 entre le PIE de ces poudres et celui de leur simulant, Y₂O₃. Cependant, ces écarts de PIE et de comportement électrocinétique entre poudres radioactives et simulantes seront sensiblement diminués en présence de dispersants (partie III.1.3).

III.1.3. Dispersion des suspensions par additifs organiques

Afin de renforcer la dispersion des particules en suspension, les effets de différents dispersants commerciaux ont été étudiés par la mesure du potentiel zêta des particules en présence de ces dispersants. Il s'agit de déterminer les conditions expérimentales optimales (nature et teneur de dispersant) pour lesquelles la dispersion des poudres dans l'eau soit suffisamment poussée pour que la suspension ne sédimente pas et que les particules ne s'agglomèrent pas, afin que la suspension soit fluide et demeure homogène. Tous les dispersants étudiés sont des polymères organiques hydrosolubles (voir partie I.2.7) dont les principales caractéristiques sont résumées dans le Tableau 14 du chapitre 2. Ces dispersants ont été choisis car ils sont les plus couramment utilisés dans la littérature du domaine des suspensions céramiques [113].

III.1.3.1. Dispersion des suspensions de TiO₂-Y₂O₃

a) Poudres de TiO₂ ou d'Y₂O₃

L'action de deux dispersants a d'abord été évaluée sur les poudres simulantes TiO₂ et Y₂O₃ : le Darvan CN et le Duramax D3005 (Figure 80), qui sont tous les deux des polyméthacrylates d'ammonium (voir partie II.1.3).

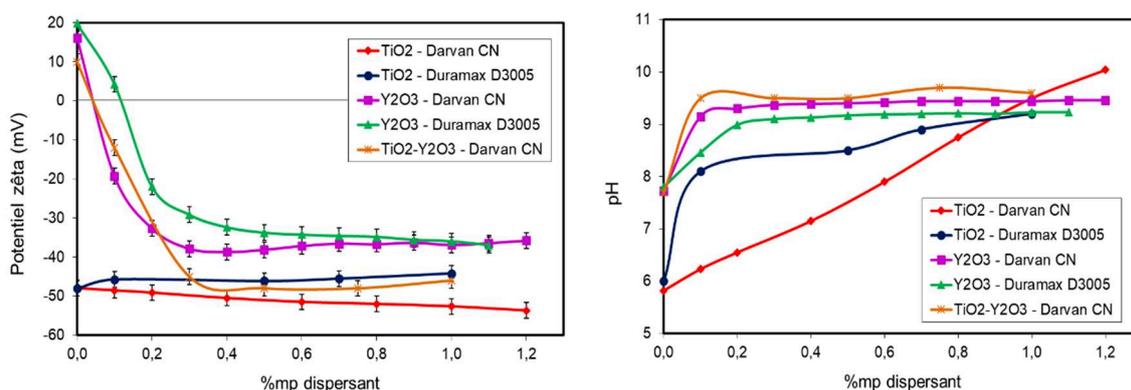


Figure 80 : Potentiel zêta (gauche) et pH (droite) de suspensions de TiO_2 , Y_2O_3 et TiO_2 - Y_2O_3 (15 %at Y) en fonction de la nature et de la concentration en dispersants.

Ces deux dispersants n'ont presque pas d'effet sur les charges de surface des particules de TiO_2 , dont le potentiel zêta reste inférieur à -40 mV quelle que soit la quantité de dispersant.

Cela est dû à la charge de surface naturellement très négative de ces particules qui repousse électrostatiquement les molécules de dispersant, elles aussi chargées négativement (voir partie I.2.7) et empêche leur adsorption. Ajouter des polyélectrolytes chargés négativement ne modifie donc pas le potentiel zêta de ces particules. Pour des teneurs élevées en Duramax D3005, la valeur absolue du potentiel zêta de TiO_2 a même tendance à diminuer, ce qui montre qu'une partie de ce dispersant ne s'adsorbe pas et fait ainsi augmenter la force ionique, ce qui ramène donc la valeur absolue du potentiel zêta vers des valeurs légèrement plus faibles qu'en absence de dispersant.

Dans le cas d' Y_2O_3 , dès l'addition de faibles quantités de ces dispersants (0,1 – 0,2 %mp), le potentiel zêta s'en trouve significativement abaissé, passant de + 20 mV à - 20 mV environ. Cela montre que ces dispersants s'adsorbent sur la surface chargée positivement d' Y_2O_3 . De plus, cela suggère qu'en plus des mécanismes d'adsorption par liaisons hydrogène, des attractions électrostatiques particule-dispersant pourraient également exister (voir partie I.2.7). A un taux de dispersant plus élevé (0,3 %mp), le potentiel zêta des particules d' Y_2O_3 atteint un quasi-plateau à environ - 35 mV, où l'addition de dispersant supplémentaire n'a que très peu d'effet sur le potentiel zêta. Dans le cas du Darvan CN, l'addition de dispersant au-delà de 0,4 %mp entraîne même une légère diminution de la valeur absolue du potentiel zêta, ce qui montre là encore que le Darvan CN rajouté au-delà de 0,4 %mp ne s'adsorbe plus efficacement sur les particules d' Y_2O_3 . Entre le Duramax D3005 et le Darvan CN, il a été choisi d'utiliser le Darvan CN pour assurer la dispersion du mélange TiO_2 - Y_2O_3 car les potentiels zêta atteints avec ce dispersant à faibles taux (< 0,6 %mp) sont plus négatifs que ceux atteints avec le Duramax D3005. De plus, la masse molaire plus élevée du Darvan CN (15000 g/mol) par rapport à celle du Duramax D3005 (2400 g/mol) peut également induire une dispersion de type stérique en plus de la répulsion électrostatique.

Afin d'étudier plus en détails l'action du Darvan CN, les propriétés électrocinétiques des poudres de TiO_2 et d' Y_2O_3 en présence de Darvan CN ont été étudiées en fonction du pH (Figure 81). Ces résultats montrent tout d'abord que le Darvan CN induit une augmentation du pH des suspensions de TiO_2 et Y_2O_3 , de 6-7 sans dispersant (pH naturel) jusqu'à 9-10, ce qui permet de se placer dans le domaine de potentiel zêta favorable à la dispersion d' Y_2O_3 . Cette augmentation de pH induite par le Darvan CN est due aux propriétés acido-basiques de celui-ci (ammoniaque, ions ammonium et groupes carboxylates) qui agissent comme un tampon de pH et décalent celui-ci vers des valeurs proches du pKa du couple NH_4^+ / NH_3 (pKa de 9,3). A pH 9-10, tous les groupes carboxylates sont dissociés, car le pKa de ces groupes est de l'ordre

de 5 [24]. Ainsi, les chaînes de ce polymère sont totalement chargées négativement, ce qui assure pour Y_2O_3 un potentiel zêta fortement négatif.

La Figure 81 montre que le PIE d' Y_2O_3 diminue quand la concentration en Darvan CN augmente. Cela est dû au fait que plus la quantité de Darvan CN adsorbée est élevée, plus les groupes carboxylates deviennent majoritaires par rapport aux groupes hydroxyles : ainsi la valeur du PIE se rapproche de celle du pKa des groupes carboxylates (jusqu'à la limite d'adsorption du Darvan CN) et s'éloigne de la valeur initiale déterminée par le pKa des groupes hydroxyles. En présence de Darvan CN (à partir d'une concentration supérieure à 0,1 %mp), le pH est supérieur au PIE d' Y_2O_3 ($PIE_{Y_2O_3} = 8,6$), les fonctions carboxylates du polymère sont totalement sous forme dissociée ($-CO_2^-$) et la surface des particules est également chargée négativement, ce qui résulte en une charge de surface globale (groupes hydroxyles + polymère adsorbé) fortement négative. Lorsque le pH diminue (Figure 81), les groupes carboxylates sont de moins en moins ionisés et ainsi les chaînes de polymères sont moins chargées. Ainsi, le potentiel zêta augmente d'autant plus que l'écart entre le pH et le pKa des groupes carboxylates est faible. La Figure 81 montre qu'aux concentrations les plus élevées en Darvan CN (> 0,5 %mp), le plateau de potentiel zêta est légèrement plus élevé que ceux obtenus avec des concentrations de Darvan CN intermédiaires (0,3 – 0,5 %mp). Ce résultat confirme l'observation faite avec la Figure 80 sur la limite d'adsorption du Darvan CN sur l' Y_2O_3 .

Dans le cas du TiO_2 , la présence de Darvan CN ne modifie que très peu le profil de potentiel zêta des particules (Figure 81). Le potentiel zêta très négatif de ces particules augmente très légèrement par effet de compression de la double couche électrique à cause de la présence de polymère chargé non adsorbé.

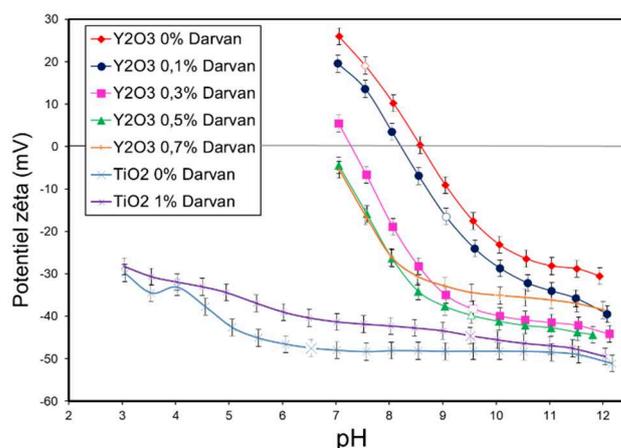


Figure 81 : Potentiel zêta de suspensions de TiO_2 et Y_2O_3 en fonction du pH et de la concentration en Darvan CN (points blancs : pH naturel).

b) Mélanges de poudres TiO_2 - Y_2O_3

Les suspensions de mélange TiO_2 - Y_2O_3 (Figure 80) montrent un profil de potentiel zêta similaire à celui d' Y_2O_3 , avec un effet très marqué du Darvan CN sur le potentiel zêta. Le plateau de potentiel zêta commence à partir d'une concentration de Darvan CN de 0,4 %mp. La valeur de ce plateau (- 45 à - 50 mV) est plus négative que celle d' Y_2O_3 (-35 mV), probablement à cause de la présence des particules de TiO_2 qui ont un potentiel zêta fortement négatif (- 50 mV) et font donc diminuer le potentiel zêta global lorsqu'elles sont en mélange avec Y_2O_3 .

L'effet du pH sur le mélange $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (15 %at Y) a également été étudié en présence de Darvan CN (Figure 82). L'allure des courbes et les tendances sont similaires à celles obtenues pour l' Y_2O_3 seul (Figure 81), ce qui montre que les particules d' Y_2O_3 ont une influence importante sur le potentiel zêta global du mélange $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, bien qu'il soit le composant minoritaire par rapport à TiO_2 (15 %at Y). De plus, ces résultats confirment que le plateau de potentiel zêta du mélange $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ s'établit à partir de 0,3 – 0,5 %mp de Darvan CN (Figure 81 et Figure 82).

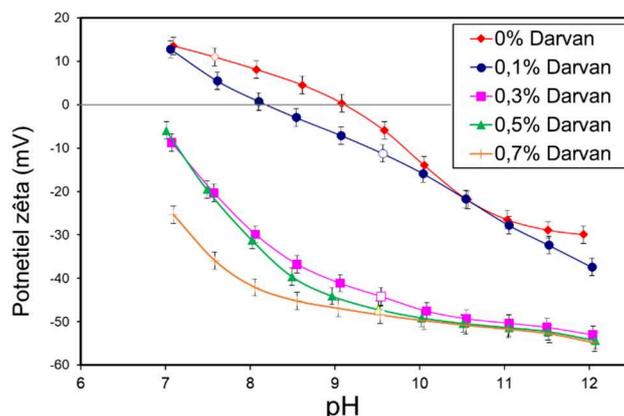


Figure 82 : Potentiel zêta de suspensions de $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ en fonction du pH, pour différentes teneurs en Darvan CN.

Enfin, l'effet de la proportion entre TiO_2 et Y_2O_3 sur le potentiel zêta du mélange $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ a été étudié (Figure 83). Il apparaît que dès les faibles proportions en Y_2O_3 (10 %at Y), le potentiel zêta du mélange se rapproche fortement de celui d' Y_2O_3 seul. Une cause possible de ce phénomène pourrait être la morphologie en plaquettes des particules d' Y_2O_3 . Une telle forme peut donner aux particules une hydrodynamique différente de celles des particules sphériques et avoir un effet sur son signal ESA (Electroacoustic Sonic Amplitude, voir annexe) et donc sur la mesure du potentiel zêta. Une telle forme peut aussi induire des hétérogénéités de charges de surface entre les bords et les faces de la particule, comme observé dans la littérature pour différents types de particules [39,114,115]. Ces hétérogénéités de répartition des charges de surface pourraient être responsables d'une surreprésentation des particules d' Y_2O_3 dans le signal ESA et donc dans le calcul du potentiel zêta.

La Figure 83 A montre que pour des pH inférieurs à 9, les particules de TiO_2 et Y_2O_3 ont des charges de surface opposées, ce qui peut induire leur hétérocoagulation [116] dans cette gamme de pH. Cette observation est confirmée par le fait que le potentiel zêta des suspensions mixtes $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ est proche de zéro à un pH inférieur à 9. La Figure 83 B montre que l'ajout de 0,5 %mp de dispersant au mélange $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ empêche l'hétérocoagulation et conduit à co-disperser les deux poudres en produisant un potentiel zêta négatif, dont l'amplitude est d'autant plus élevée que la teneur en TiO_2 augmente. Le pH naturel du mélange est mesuré à une valeur de 9,5, qui n'induit pas de dissolution des deux poudres.

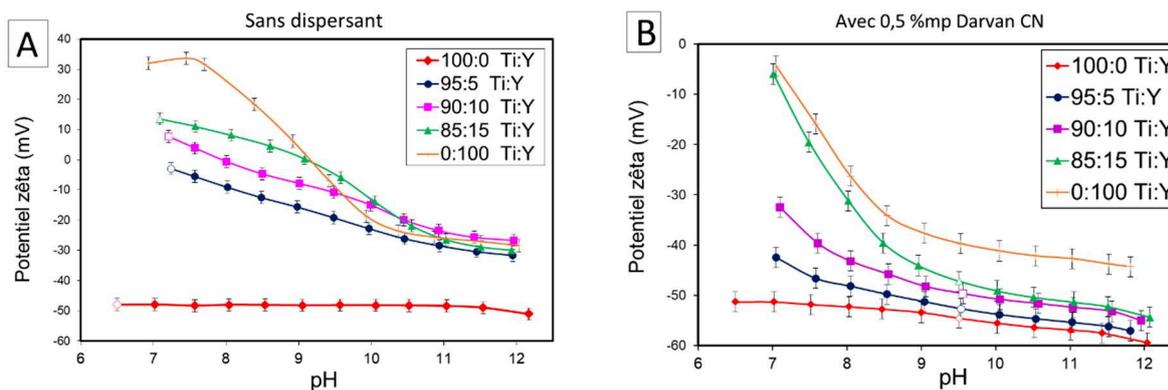


Figure 83 : Potentiel zêta de suspensions TiO_2 - Y_2O_3 en fonction du pH, pour différentes proportions TiO_2 / Y_2O_3 . A) sans dispersant et B) en présence de 0,5 %mp de Darvan CN (points blancs = pH naturel).

III.1.3.2. Tests de sédimentation

Afin d'évaluer la dispersion et la stabilité des suspensions de simulants sur des durées plus importantes, des tests de sédimentation ont été réalisés avec des suspensions diluées de TiO_2 - Y_2O_3 placées dans des tubes à essais et laissées au repos. Leur état de dispersion ou de sédimentation a ensuite été évalué visuellement par observation de la hauteur du sédiment avec le temps.

a) Effet de la proportion TiO_2 / Y_2O_3

En absence de dispersant (Figure 84), après 24 h de repos, les tests de sédimentation montrent que les suspensions contenant seulement du TiO_2 ou de l' Y_2O_3 restent dispersées. Les résultats montrent aussi qu'après 24 h de repos, les suspensions contenant 10 et 15 %at d'yttrium ont sédimenté, et ils confirment aussi l'influence de la proportion d' Y_2O_3 : plus celle-ci est élevée, moins la suspension est stable et plus la sédimentation est rapide.

Ces observations sont à corréliser aux valeurs de potentiels zêta des suspensions : celles dont le potentiel zêta est élevé en valeur absolue (tubes 1 et 5) restent dispersées tandis que celles dont le potentiel zêta est faible en valeur absolue (tubes 3 et 4) ont sédimenté. Ce phénomène est dû à l'hétérocoagulation des particules de TiO_2 (charge de surface négative, voir Figure 81) et d' Y_2O_3 (charge de surface positive, voir Figure 81), c'est-à-dire de leur agglomération sous l'effet de l'attraction électrostatique et des forces de van der Waals.

Le tube 2 présente un état partiellement sédimenté, qui n'est pas visible sur la Figure 84, car la proportion d' Y_2O_3 est faible (5 %at). L' Y_2O_3 qu'il contient a sédimenté par hétérocoagulation avec une partie du TiO_2 , mais il reste une quantité importante de TiO_2 qui n'a pas hétérocoagulé avec l' Y_2O_3 est qui est resté en suspension. Ce TiO_2 resté en suspension dissimule le sédiment de TiO_2 - Y_2O_3 présent au fond du tube. Ce sédiment contient probablement la plupart de l' Y_2O_3 présent dans le tube.

Afin d'approfondir ces résultats, des observations au MEB environnemental de suspensions diluées de TiO_2 - Y_2O_3 (sans dispersant) ont été réalisées (sous une pression de vapeur d'eau de 700 Pa, correspondant à une humidité relative de 98 %). Les micrographies obtenues (Figure 85) montrent que les particules d' Y_2O_3 (plaquettes) ont une bonne affinité avec celles de TiO_2 (nanosphères agrégées). Aucun agglomérat de plaquettes d' Y_2O_3 n'a été

observé. Ces observations viennent confirmer que les particules de TiO_2 et d' Y_2O_3 s'attirent à cause de leurs charges de surface opposées et hétérocoagulent.



Figure 84 : Photographie des tubes de suspensions diluées de $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ contenant différentes proportions d'yttrium, après 24 h de sédimentation. Les numéros des tubes se réfèrent au Tableau 16. Les niveaux de surnageant sont repérés par des pointillés rouges.

Tube n°	1	2	3	4	5
Composition	TiO_2	$\text{TiO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ 5 at% Y	$\text{TiO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ 10 at% Y	$\text{TiO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ 15 at% Y	Y_2O_3
Potentiel zêta (mV) (± 3 mV)	- 48	- 3	+ 8	+ 13	+ 32
pH ($\pm 0,1$)	6,5	7,3	7,2	7,1	7,5

Tableau 16 : Composition et caractéristiques des suspensions diluées de $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (sans dispersant) de la Figure 84.

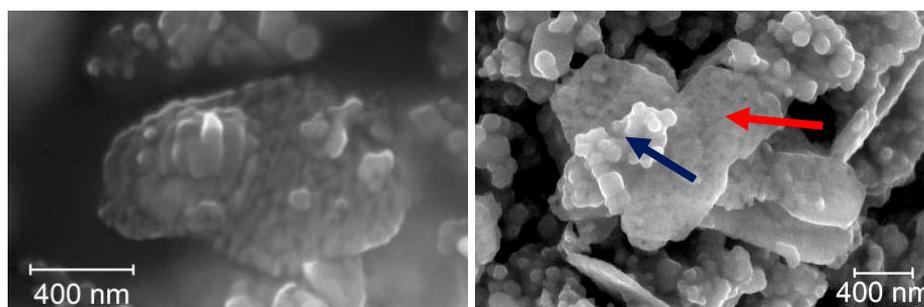


Figure 85 : Micrographies au MEB environnemental de suspensions diluées de $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$. La flèche rouge désigne une plaquette d' Y_2O_3 et la flèche bleue désigne un agrégat de sphères de TiO_2 .

b) Effet du dispersant Darvan CN

L'effet du dispersant Darvan CN sur la dispersion des suspensions diluées de $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ a également été évalué via des tests de sédimentation (Figure 86 et Tableau 17) similaires à ceux réalisés précédemment. Les résultats après 48 h de sédimentation montrent qu'une teneur de 0,1 %mp de Darvan CN (tube 2) est insuffisante pour maintenir la dispersion de la suspension. A partir de 0,3 %mp de Darvan CN (tubes 3 à 6), les particules ne sédimentent pas, même après 48 heures de repos. Ces résultats sont en bon accord avec

ceux obtenus par mesure du potentiel zêta des suspensions (Figure 80) et rappelés dans le Tableau 17.

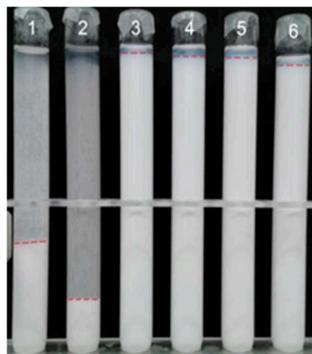


Figure 86 : Photographie des tubes de suspensions diluées de $TiO_2-Y_2O_3$ contenant différentes teneurs de Darvan CN, après 48 h de sédimentation. Les numéros des tubes se réfèrent au Tableau 17. Les niveaux de surnageant sont repérés par des pointillés rouges.

Tube n°	1	2	3	4	5	6
Teneur de Darvan CN (%mp)	0	0,1	0,3	0,5	0,75	1
Potentiel zêta (mV) (± 3 mV)	+ 10	- 12	- 45	- 48	- 48	- 46
pH ($\pm 0,1$)	7,5	9,6	9,7	9,5	9,7	9,6

Tableau 17 : Caractéristiques des suspensions diluées de $TiO_2-Y_2O_3$ (15 %at Y), en fonction de la teneur en dispersant, de la Figure 86.

Les résultats des expériences de dispersion de suspensions diluées de $TiO_2-Y_2O_3$ permettent de conclure que l'utilisation d'un dispersant est nécessaire pour former des suspensions mixtes stables (pas de sédimentation à court terme) et éviter l'hétérocoagulation. Le Darvan CN assure cette stabilité à des taux minimaux de 0,3 à 0,4 %mp.

L'étude des suspensions de $TiO_2-Y_2O_3$ amène aux conclusions suivantes :

- les propriétés électrocinétiques (sans additifs) des suspensions de TiO_2 et Y_2O_3 présentent un certain écart avec celles des suspensions de poudres radioactives,
- les potentiels zêta des suspensions de $TiO_2-Y_2O_3$ sans dispersant sont trop faibles en valeur absolue pour assurer leur dispersion et leur résistance à la sédimentation,
- les dispersants Darvan CN et Duramax D3005, utilisés à des concentrations de 0,3 à 0,4 %mp, parviennent à amener le potentiel zêta des suspensions de TiO_2 , Y_2O_3 et $TiO_2-Y_2O_3$ à des valeurs garantissant leur dispersion, stabilité ($|\zeta| > 20$ mV) et résistance à la sédimentation,
- la proportion d' Y_2O_3 dans les suspensions de $TiO_2-Y_2O_3$ n'a d'influence sur leur stabilité qu'en l'absence de dispersant. Dans ce cas, la stabilité de ces suspensions diminue avec une proportion croissante d' Y_2O_3 .

Sans dispersant, les suspensions d'UO₂ (VSL et TU2) et de PuO₂ LH ont des potentiels zêta d'amplitudes très faibles pour tout pH (3-12) (Figure 79 B). Or, les dispersants Darvan CN et Duramax D3005 ont montré une bonne capacité à renforcer le potentiel zêta des poudres simulantes. L'effet de ces dispersants sur les poudres actives est ainsi évalué dans la partie suivante.

III.1.3.3. Dispersion des suspensions d'UO₂

Une étude des propriétés électrocinétiques des suspensions d'UO₂ (VSL et TU2) a été menée pour évaluer l'effet électrostatique de plusieurs dispersants. Les résultats sont présentés sur la Figure 87.

En ce qui concerne la poudre d'UO₂ VSL (Figure 87 A), les deux dispersants les plus efficaces (valeurs de potentiel zêta les plus négatives) sont le Duramax D3005 et le Synthron B03. Ces deux dispersants sont capables de charger négativement la surface des particules, suffisamment (potentiel zêta < - 20 mV) pour obtenir des suspensions stables d'UO₂ VSL. La quantité optimale de ces dispersants est d'environ 1 %mp car au-dessus de cette teneur, le potentiel zêta n'évolue plus. Le Darvan CN et le PSS 70M apportent également des charges négatives aux particules d'UO₂, mais pas suffisamment pour assurer une dispersion satisfaisante de celles-ci.

Dans le cas de la poudre d'UO₂ TU2 (Figure 87 B), le dispersant le plus efficace en milieu dilué est également le Duramax D3005. Cependant, tous les dispersants se révèlent moins efficaces qu'avec l'UO₂ VSL. En effet, en comparant les résultats de la Figure 87, il apparaît que le taux optimal de dispersant est bien plus élevé pour la TU2 que pour la VSL (environ 3 fois plus). De plus, les valeurs de potentiel zêta obtenues sont moins développées dans le cas de la TU2 (env. - 15 mV) que de la VSL (environ - 27 mV). Ces données indiquent une réactivité plus faible de la surface de la poudre TU2, ce qui prévient l'adsorption des dispersants, qu'ils soient anioniques ou cationiques. Cette différence peut être causée par plusieurs facteurs, tels que l'état de désagglomération de la poudre ou son mode de synthèse. Parmi les dispersants utilisés sur les poudres d'UO₂ VSL et TU2, le Duramax D3005 est celui qui, à concentration égale, apporte le plus de charges négatives aux particules d'UO₂. Pour cette raison, le Duramax D3005 a été retenu pour la dispersion des suspensions contenant de l'UO₂.

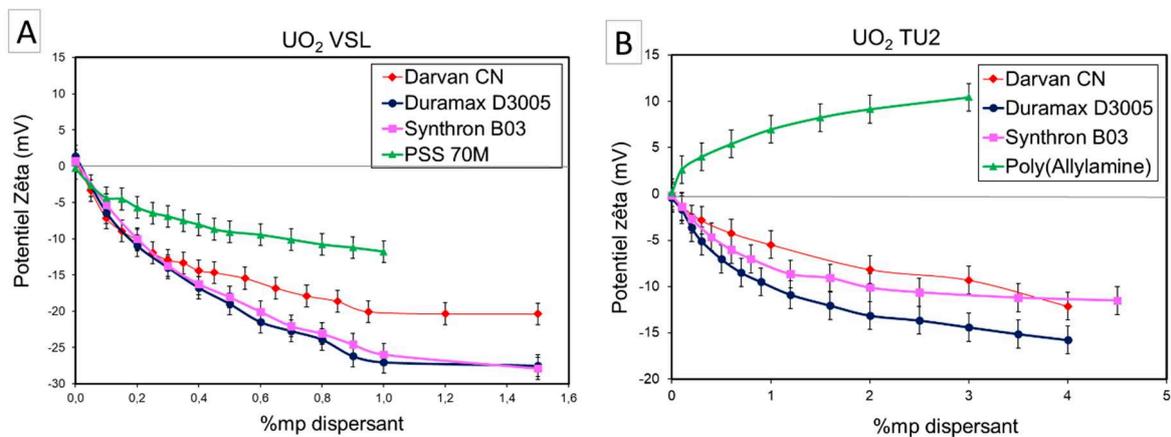


Figure 87 : Potentiel zêta de suspensions diluées de UO₂ TU2 (A) et UO₂ VSL (B) en fonction de la nature et de la concentration en dispersants.

La différence d'efficacité entre les trois dispersants polyacrylates (Darvan CN, Duramax D3005 et Synthron B03) peut être due à plusieurs facteurs :

- la longueur des chaînes (effets sur la capacité d'adsorption et sur structure de la double couche électrique des particules),
- la proportion de groupes ionisables sur la chaîne polymère (ici des groupes carboxylates),
- le taux d'ammoniaque (effets sur le pH et la protonation des groupes chargés de surface des particules).

Afin de comprendre l'origine de ces différences, le pH et la conductivité des suspensions d'UO₂ VSL ont été suivis tout au long de l'ajout de chacun de ces dispersants. Les résultats sont présentés sur la Figure 88 et sur la Figure 89, respectivement. Le suivi de pH (Figure 88) montre que le Darvan CN est le dispersant contenant le plus d'ammoniaque (forte élévation du pH) tandis que le Duramax D3005 et le Synthron B03 ne basifient que modérément la suspension. Les taux de produit actif indiqués par les fabricants de chacun de ces trois produits incluent toute substance autre que l'eau (et incluent donc l'ammoniaque). Comme le Darvan CN contient une proportion plus élevée d'ammoniaque parmi le produit actif, cela signifie qu'à concentration massique de produit égale, le Darvan CN comporte une plus faible proportion de chaînes polymères que le Duramax D3005 et le Synthron B03.

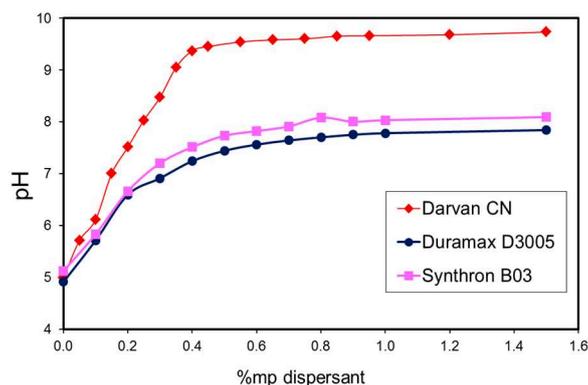


Figure 88 : Evolution du pH d'une suspension diluée d'UO₂ VSL en fonction de la nature et de la teneur en dispersant.

Le suivi de conductivité ionique (Figure 89) montre que le Duramax D3005 et le Synthron B03 sont les dispersants induisant la plus forte augmentation de conductivité. Ce résultat montre que la charge électrique de ces deux polymères est plus importante (par unité de masse) que celle du Darvan CN. Ceci est d'autant plus vrai que le Darvan CN contient une proportion élevée d'ammoniaque, qui contribue également, par son équilibre acido-basique avec l'eau (forme hydroxyde d'ammonium) à faire augmenter la conductivité. Ces observations amènent à affirmer que le Duramax D3005 et le Synthron B03 sont des dispersants dont les chaînes polymères comportent une proportion de groupes chargés (groupes carboxylates) différente de celle du Darvan CN. La fraction de chaînes polymères adsorbées et de chaînes libres (en solution) n'étant pas connue précisément pour ces trois dispersants, il n'est par contre pas possible de déterminer l'ordre relatif de ces différences de proportions de groupes chargés sur les chaînes.

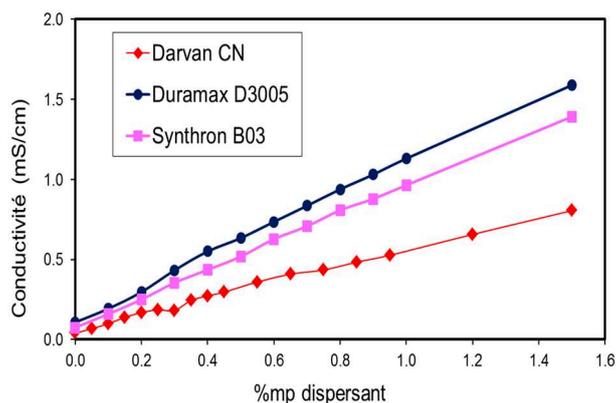


Figure 89 : Conductivité d'une suspension diluée d'UO₂ VSL en fonction de la nature et de la teneur en dispersant.

Ces deux observations peuvent expliquer la meilleure efficacité du dispersant Duramax D3005 (et du Synthron B03 dans le cas de l'UO₂ VSL) par rapport au Darvan CN. Enfin, il est à noter que des mesures similaires (suivi du pH et de la conductivité en fonction de la teneur en dispersants) ont été faites sur des suspensions d'UO₂ TU2. Les tendances qui s'en dégagent sont identiques à celles observées pour les suspensions d'UO₂ VSL (Figure 88 et Figure 89). Les observations et explications concernant l'efficacité des dispersants sur l'UO₂ VSL sont donc également valables dans le cas de l'UO₂ TU2.

III.1.3.4. Dispersion des suspensions de PuO₂ et UO₂-PuO₂

Pour étudier la dispersion des suspensions de PuO₂ et d'UO₂-PuO₂, seul le dispersant Duramax D3005 a été mis en œuvre, et ce pour les raisons suivantes :

- les quantités de poudres de PuO₂ disponibles pour ces expériences ont été très limitées,
- le PuO₂ est destiné, dans le procédé étudié, à être mis en suspension et dispersé conjointement avec l'UO₂. De ce fait, le dispersant utilisé devra être le même pour les deux poudres. Or, le Duramax D3005 est le dispersant qui a montré les meilleurs résultats sur les poudres d'UO₂.

La Figure 90 montre qu'en présence de Duramax D3005, le potentiel zêta du PuO₂ M401, initialement fortement positif à pH 3, décroît très fortement en présence de Duramax D3005 jusqu'à atteindre des valeurs négatives très basses (- 35 mV) vers 1,3 - 1,4 %mp de dispersant. Par contre, le PuO₂ LH présente des charges de surface beaucoup moins développées, même en présence de dispersant. Son potentiel zêta reste faible en valeur absolue et atteint seulement - 12 mV en présence de 1 %mp de Duramax D3005. La différence très marquée de comportement électrocinétique entre les poudres de PuO₂ LH et M401 montre que le Duramax D3005 s'adsorbe beaucoup mieux sur la seconde poudre que sur la première. Cette différence n'est pas due à la granularité des poudres de PuO₂ LH et M401 car celle-ci est identique pour les deux.

Ce résultat peut s'expliquer par le fait que le PuO₂ LH présenterait une cinétique d'hydratation de surface (voir partie I.2.1) plus lente que celle du M401, car le M401 possède un potentiel zêta naturel positif beaucoup plus élevé que le LH (+ 57 mV contre + 7 mV). Cela signifie que la surface des particules de PuO₂ M401 comporte une densité surfacique de groupes hydroxyles beaucoup plus élevée, et qu'ainsi une quantité plus élevée de molécules de

dispersant peuvent s'y adsorber (adsorption par liaisons hydrogène, voir partie I.2.7). Cette observation montre que les propriétés de surface de ces deux poudres sont très différentes. Visuellement, il a été constaté une nette différence d'état de floculation (suspension de PuO₂ LH nettement plus floculée que celle de PuO₂ M401) et de couleur des deux suspensions (noire pour LH et vert kaki pour M401, identiques à la couleur des poudres sèches).

Ensuite, dans le cas des mélanges UO₂ VSL - PuO₂ LH, il apparaît que la quantité optimale de Duramax D3005 est également de 1 %mp, ce qui est identique à la teneur de dispersant optimale pour la poudre d'UO₂ VSL seule. Cependant, les valeurs de potentiel zêta atteintes avec les mélanges UO₂-PuO₂ sont moins développées que celles atteintes avec une suspension d'UO₂ VSL uniquement (- 14 mV contre - 27 mV, respectivement). Le potentiel zêta du mélange UO₂ VSL - PuO₂ LH est beaucoup plus proche de celui du PuO₂ LH que de celui de l'UO₂ VSL, bien que ce dernier soit le composant majoritaire (80 %). Cet écart peut être dû à la non-linéarité des mesures de potentiel zêta de mélanges de poudres (c'est-à-dire que le potentiel zêta du mélange de poudres est différent de la moyenne des potentiels zêta des poudres isolées), comme cela a été constaté avec les suspensions de TiO₂-Y₂O₃ (Figure 83).

Dans le cas du mélange UO₂ VSL - PuO₂ M401, le potentiel zêta est plutôt faible en valeur absolue et le taux optimal de Duramax D3005 n'est pas clairement déterminé car le potentiel zêta diminue de manière très lente pour une teneur en Duramax D3005 comprise entre 0,5 et 1,7 %mp. La valeur absolue assez faible du potentiel zêta global de ce mélange, à des teneurs de Duramax D3005 inférieures à 0,8 %mp, pourrait être due au fait que les potentiels zêta des deux poudres sont de signes opposés. Le potentiel zêta du mélange est également faible (en valeur absolue) pour des teneurs de Duramax D3005 supérieures à 0,8 %mp. Ce fait est assez surprenant car les particules des deux poudres ont alors des potentiels zêta tous les deux plus négatifs que celui du mélange. Les faibles teneurs en Duramax D3005 conduiraient à l'agglomération des deux poudres. Aux teneurs de dispersant plus élevées, l'agitation mécanique ne suffirait pas à redisperser les agglomérés formés, ce qui aboutirait à un potentiel zêta de faible amplitude.

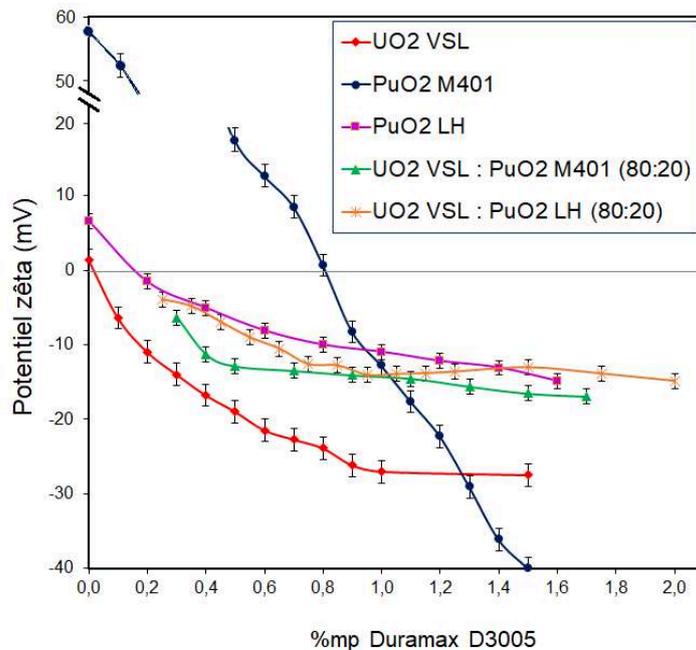


Figure 90 : Potentiel zêta de suspensions diluées de d'UO₂ VSL, de PuO₂ LH et M401 ainsi que de mélanges UO₂-PuO₂ en fonction de la nature et de la concentration en dispersants.

En résumé, le dispersant Duramax D3005 apparaît comme étant le dispersant le plus efficace pour augmenter le potentiel zêta (en valeur absolue) des suspensions actives contenant de l'UO₂ VSL ou TU2. Les valeurs de potentiel zêta atteintes sont suffisamment développées dans le cas des suspensions d'UO₂ VSL. Cependant, les valeurs de potentiel zêta atteintes pour les autres poudres actives sont faibles en valeur absolue. Cependant, deux facteurs peuvent potentiellement altérer les résultats obtenus : le vieillissement des suspensions et le procédé mis en œuvre pour leur préparation. Ces deux facteurs sont étudiés dans la suite du chapitre.

III.1.4. Vieillissement des suspensions

La réactivité de l'eau avec la surface des particules de poudres d'UO₂ VSL ou TU2 en suspension a été étudiée en fonction du temps afin de quantifier ses effets sur les propriétés des poudres. L'objectif de cette étude de vieillissement des suspensions est de déterminer la nature et l'ampleur de ces altérations sur des échelles de temps courtes (environ 1 jour) en phase avec le procédé en voie liquide étudié (voir partie II.2.1.2 et Figure 66, durée de contact eau-poudre de quelques heures) afin d'anticiper les conséquences éventuelles que pourraient avoir ces transformations sur les étapes consécutives à la réalisation des suspensions concentrées en solide. De plus, dans une optique industrielle, ces essais de vieillissement permettent d'évaluer les possibles conséquences d'un arrêt de la chaîne de production sur les propriétés des suspensions, dans le cas où la poudre séjournerait dans l'eau durant un temps anormalement long.

L'évolution temporelle du potentiel zêta, du pH et de la conductivité électrique de suspensions diluées de poudres d'UO₂ VSL ou TU2 a été suivie immédiatement après leur préparation. Les résultats sont présentés respectivement sur la Figure 91, la Figure 92 et la Figure 93.

La Figure 91 A montre qu'en l'absence de dispersant, le potentiel zêta des particules augmente de quelques mV lors du vieillissement, qu'il s'agisse de l'UO₂ VSL ou de l'UO₂ TU2. Ce phénomène serait dû à la dissolution de surface des particules de poudre, engendrant des ions uranyle UO₂²⁺ qui s'adsorbent à la surface des particules. Ces cations contribuent ainsi à apporter des charges positives à la surface des particules et ainsi à faire augmenter leur potentiel zêta. Ce phénomène a déjà été constaté dans la littérature [104], en particulier si l'oxyde d'uranium contient de l'uranium à la valence (VI) comme par exemple la phase U₃O₈ (ce qui est le cas pour la poudre d'UO₂ VSL). Sur des échelles de temps plus longues (plusieurs semaines), il a été constaté visuellement une coloration jaune des surnageants des suspensions d'UO₂ TU2 et VSL, couleur caractéristique de la présence d'ions uranyle en solution. Cette observation vient corrélérer celle émanant de la Figure 91 A et montre que l'altération chimique de l'oxyde d'uranium (oxydation et dissolution) se poursuit dans le temps avec une cinétique lente à pH 5-6.

En présence de dispersant (Figure 91 B), le potentiel zêta négatif des particules reste quasiment constant avec le temps. L'amplitude du potentiel zêta étant environ dix fois plus élevée en présence de dispersant qu'en son absence, le phénomène de dissolution de surface (création d'ions uranyle) n'est alors plus visible.



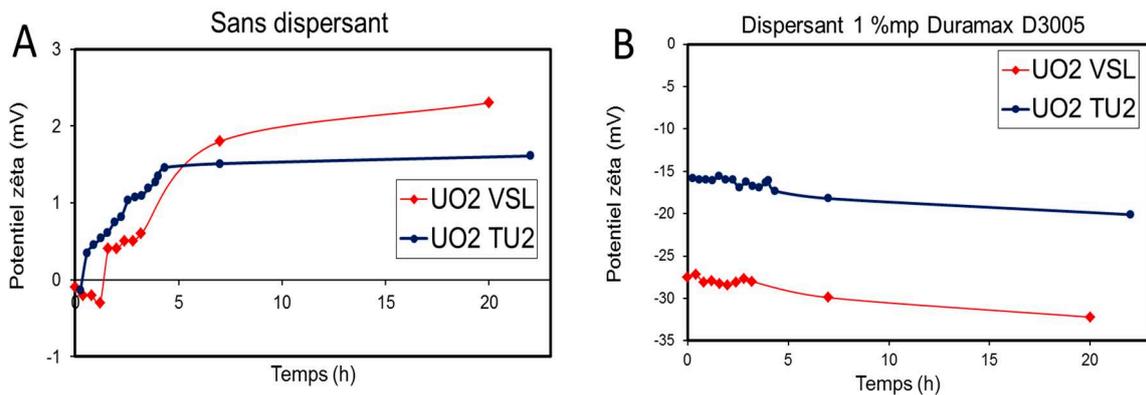


Figure 91 : Potentiels zêta des suspensions de poudres UO_2 VSL et TU2 (2 %v solide) en fonction du temps. A) sans dispersant, B) avec 1 %mp de Duramax D3005.

Le suivi du pH des suspensions (préparées sans dispersant) en fonction du temps (Figure 92) montre une différence de comportement entre la VSL et la TU2. Le pH de la suspension de TU2 diminue de 5,5 à 4,8 alors que le pH de la suspension de VSL augmente de 5 à 6 après 20 h de préparation. Les causes de ces évolutions sont encore inexplicables. Elles peuvent provenir de la présence de différentes impuretés solubles dans les deux poudres, qui lors de leur dissolution dans l'eau de la suspension, induisent une modification du pH correspondant au caractère acide ou basique de l'impureté. Une autre hypothèse est la réaction de dissolution de l'uranium, qui est une réaction d'oxydation de U (IV) en U (VI). Elle pourrait faire intervenir des ions H^+ (caractère oxydant), et donc induire une modification du pH. Une troisième explication pouvant être avancée pour expliquer les changements de pH est le caractère acido-basique des groupes chargés de surface, qui est probablement différent selon qu'il s'agisse d' UO_2 VSL ou TU2. En effet, le procédé de synthèse de la poudre a une grande influence sur la nature et la quantité de ces groupes chargés, qui sont, en général, des groupes hydroxyles ($-OH_2^+ / -OH / -O^-$) pour la plupart des poudres oxydes mais qui pourraient probablement être en partie des groupes amines ($-NH_3^+ / -NH_2$) pour la poudre TU2, car synthétisée par précipitation ammoniacale (voir partie I.1.1.1.2). La différence de pKa de ces groupes (selon qu'il s'agisse de groupes hydroxyles ou amines) pourrait être à l'origine de la différence d'évolution du pH constatée pour les suspensions de ces deux poudres d' UO_2 .

Enfin, le suivi de la conductivité électrique des suspensions (Figure 93) montre que la poudre TU2 libère beaucoup plus d'ions (3 fois plus) dans la suspension que la poudre VSL. Cette observation découle probablement de la différence entre les voies de synthèse de ces deux poudres et montre que la poudre TU2 contient plus d'espèces solubles ioniques ou ionisables lors du contact avec l'eau. Cette augmentation de conductivité électrique de la suspension de TU2 est à corréliser avec la diminution du pH de la suspension (Figure 92) : les espèces libérées par la poudre TU2 auraient un caractère acide, à l'origine de la baisse de pH constatée pour la suspension de TU2.



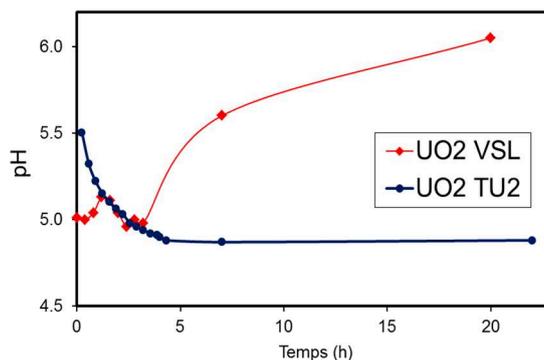


Figure 92 : pH de suspensions diluées d'UO₂ VSL et TU2 en fonction du temps.

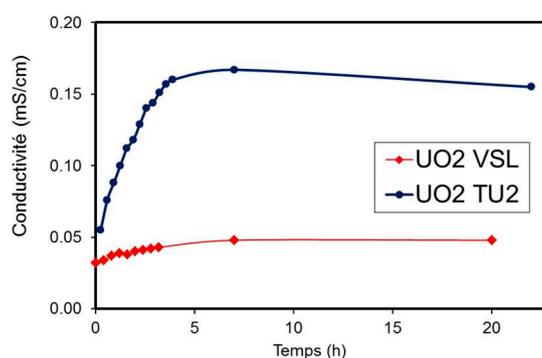


Figure 93 : Conductivité électrique de suspensions diluées d'UO₂ VSL et TU2 en fonction du temps.

Pour les suspensions de poudre d'UO₂ VSL comme de TU2, l'ampleur des effets du vieillissement des suspensions sur leur pH et sur les propriétés électrocinétiques des particules est négligeable à l'échelle de 24 h. En présence de dispersant, les évolutions sont également suffisamment faibles pour affirmer qu'elles n'auront pas ou très peu d'effets sur la rhéologie des suspensions concentrées. D'autre part, pour des suspensions contenant du PuO₂, les effets des rayonnements sur les dispersants (et donc sur la stabilité des suspensions) doivent également être évalués.

III.1.5. Effet du procédé de désagglomération sur le potentiel zêta

Toutes les mesures de potentiel zêta ont été réalisées sur des suspensions diluées préparées par simple agitation magnétique durant 30 min (voir partie II.2.1). Or, le protocole suivi pour la préparation de suspensions concentrées (rotation à faible vitesse en présence de billes de désagglomération durant 18 h) peut avoir une influence sur les charges de surface des poudres, en agissant sur l'état d'agglomération et d'agrégation des poudres (cristallites) et donc sur la surface disponible pour l'adsorption des dispersants.

Ainsi, des mesures acoustophométriques ont été menées sur des suspensions d'UO₂ VSL ou TU2 concentrées (25 %v solide) préparées par le procédé de mise en rotation lente (type « rock and roll ») en présence de billes de désagglomération (voir partie II.2.1). Ensuite, ces suspensions ont été diluées jusqu'à 5 %v puis leur potentiel zêta a été immédiatement mesuré. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 94 et comparés avec ceux obtenus pour des suspensions diluées préparées par agitation magnétique durant 30 min. La méthode de préparation faisant intervenir les billes de désagglomération a pour effet d'augmenter

l'amplitude du potentiel zêta des deux poudres d'au moins 10 mV (que ce soit avec ou sans dispersant) et de rendre l'action du dispersant (Duramax D3005) plus efficace. Ainsi, même avec l'UO₂ TU2, un potentiel zêta suffisamment négatif (- 20 mV) peut être atteint. De plus, le taux optimal de dispersant (taux à partir duquel le potentiel zêta n'évolue plus) est abaissé à environ 0,7 %mp pour les deux poudres d'UO₂. Ces phénomènes peuvent être expliqués par deux facteurs :

- l'hydratation de surface : le temps de séjour des particules dans l'eau est bien plus élevé dans le cas d'une préparation avec billes de désagglomération (18 h) que dans le cas d'une préparation par agitation magnétique (30 min), ce qui laisse donc plus de temps aux réactions d'hydratation de surface pour se produire (voir partie I.2.1). Ainsi, la densité surfacique de groupes hydroxyles est plus élevée et la charge de surface est donc plus développée (si le pH est suffisamment éloigné du PIE). De plus, l'adsorption du dispersant sera favorisée car les possibilités de liaisons seront plus importantes,
- la désagglomération et l'augmentation de la surface spécifique : les agglomérats « durs » ou les agrégats peuvent être fragmentés par les billes de désagglomération, ce qui libère plus de surface de particules pour le développement de charges de surface et l'adsorption de molécules de dispersant, et conduit à des grains plus petits.

Ces résultats montrent qu'ainsi, le procédé de préparation choisi pour les suspensions concentrées (billes de désagglomération) est bénéfique pour la dispersion et la stabilité de celles-ci. De telles expériences n'ont pas pu être réalisées avec les poudres de PuO₂ mais il est probable qu'un comportement similaire aurait été observé, en particulier pour la poudre de PuO₂ LH, qui, tout comme la poudre d'UO₂ TU2, a montré une réactivité limitée vis-à-vis du Duramax D3005 lors d'une préparation par simple agitation magnétique (Figure 90).

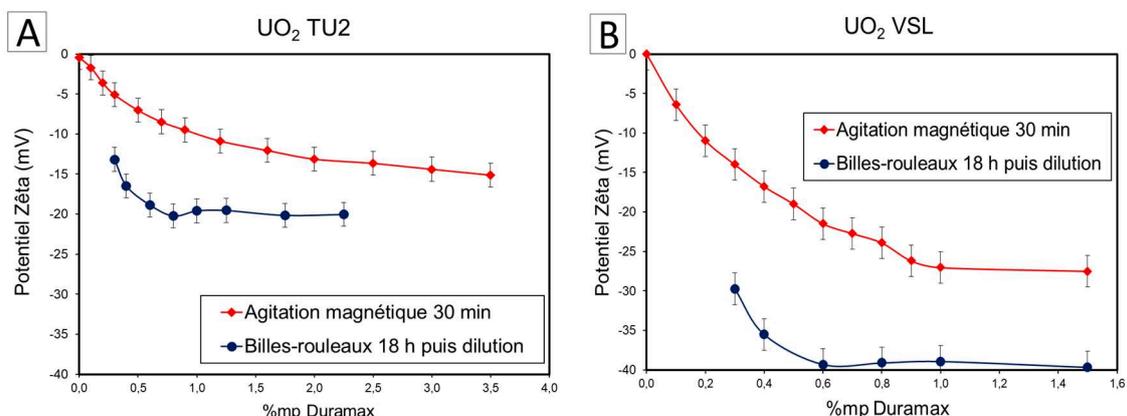


Figure 94 : Effet du protocole de préparation de suspensions d'UO₂ TU2 (A) et VSL (B) sur leur potentiel zêta, en présence de dispersant Duramax D3005.

III.1.6. Effets des liants sur les charges de surface

Le procédé de fabrication de MOX par granulation cryogénique implique la formation de granules et de pastilles crues. Afin de limiter la dissémination de particules fines en boîtes à gants, les granules ne doivent donc pas s'effriter ni générer de fines. De plus, la tenue mécanique des pastilles crues doit être suffisante pour éviter un effritement/délamination ou écaillage au pressage. De ce fait, il est souvent nécessaire d'ajouter un liant (en général un polymère organique hydrosoluble de masse molaire élevée) afin de renforcer la tenue mécanique des granules et des compacts granulaires [96]. Ce liant est ajouté lors de la

préparation de la suspension de poudre. Il a ainsi été nécessaire d'évaluer les effets des liants sur la dispersion des suspensions et les charges de surface des particules.

Plusieurs liants ont été étudiés : le PEG 300, 3400, 6000 et le PVA 22M et 31M (voir partie II.1.3 et Tableau 14). Ces liants sont couramment utilisés dans l'industrie céramique classique [65,92,96]. Différentes masses molaires (longueurs de chaîne) ont été choisies pour chacun d'eux afin de déterminer si ce paramètre a un impact sur les suspensions.

L'effet de tous ces liants a été évalué sur le potentiel zêta de suspensions diluées de $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (15 %at Y et 1% mp de chaque liant), en présence de 0,5 %mp de Darvan CN (Figure 95). Le PEG 300 a pour effet d'amplifier le potentiel zêta des particules de quelques mV entre pH 7 et 9. Le PEG 3400 n'a pas d'effet notable, tandis que le PEG 6000 a pour effet de diminuer la valeur absolue du potentiel zêta, notamment entre pH 7 et 10, probablement par adsorption concurrentielle avec le Darvan CN à la surface des particules.

Les deux types de PVA ont pour effet de réduire sensiblement la valeur absolue du potentiel zêta des particules, probablement par adsorption concurrentielle avec le Darvan CN également. Les suspensions avec du PVA doivent donc être dispersées avec une plus grande teneur de Darvan CN afin de compenser l'adsorption du PVA qui est en concurrence avec celle du Darvan CN. La Figure 96 présente le potentiel zêta d'une suspension de $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ contenant 1 %mp de PVA 22M, en fonction du pH et du taux de Darvan CN utilisé. Cette figure montre qu'un taux de Darvan CN de 0,75 %mp permet d'obtenir une suspension mieux dispersée qu'avec 0,5%mp de Darvan C car son potentiel zêta est plus élevé en valeur absolue.

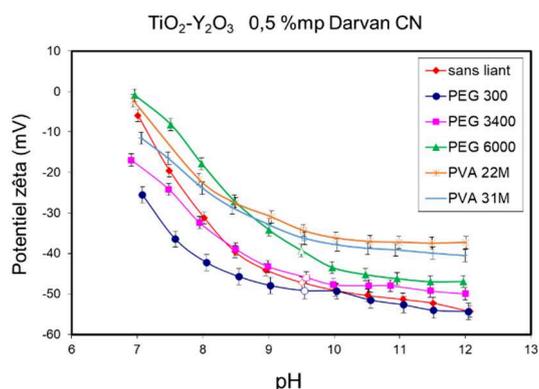


Figure 95 : Effets des liants (1 %mp) sur le potentiel zêta de suspensions diluées de $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ contenant 0,5 %mp de Darvan CN (points blancs = pH naturel).

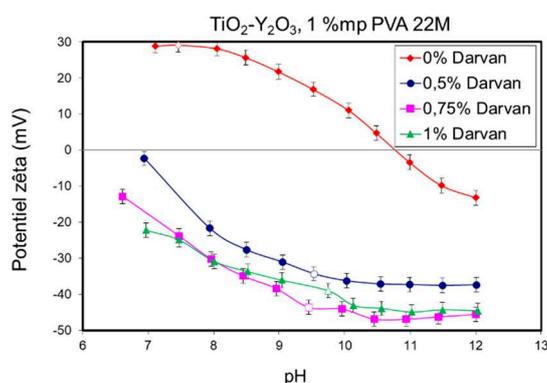


Figure 96 : Potentiel zêta de suspensions diluées de $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ contenant 1 %mp de PVA 22M en fonction du pH, pour différents teneurs en Darvan CN (points blancs = pH naturel).



L'effet des liants PEG 3400 et PVA 22M sur les charges de surface de particules d'UO₂ VSL en suspension a également été évalué (Figure 97), en utilisant des suspensions diluées et contenant 1 %mp de Duramax D3005 (méthode de préparation : agitation magnétique durant 30 min). La Figure 97 montre que le PEG 3400 n'a quasiment pas d'effet sur le potentiel zêta des particules d'UO₂ VSL, qui ont déjà adsorbé des macromolécules de Duramax D3005 à leur surface. Par contre, le PVA 22M cause une diminution (en valeur absolue) sensible du potentiel zêta dès les faibles teneurs (passage de -30 à -25 mV avec seulement 0,25 %mp de PVA 22M). Au-delà de 0,25 %mp de PVA 22M, le potentiel zêta varie peu. Cependant, dans tous les cas et même à teneurs élevées (3 %mp), l'addition de ces deux liants ne cause pas de diminution importante de l'amplitude du potentiel zêta, qui reste à des valeurs garantissant la dispersion des particules ($|\zeta| > 20$ mV).

Les liants ont une capacité plus ou moins forte à s'adsorber sur les particules de solide (déjà couvertes de macromolécules de dispersant adsorbées) et à former une surcouche à la surface de la couche de dispersant. Le liant peut ainsi écranter les charges de surface présentes sur le dispersant [117]. De plus, il peut également exister une adsorption concurrentielle entre le liant et le dispersant. Ainsi, la présence de liant dans le milieu liquide peut déplacer l'équilibre d'adsorption du dispersant vers la forme non adsorbée (libre) et donc diminuer la charge de surface des particules. Un troisième mécanisme est le drainage osmotique du solvant situé entre les particules [118]. Ce drainage est causé par les molécules de liant libres qui attirent le solvant hors des espaces interparticulaires et provoque ainsi l'agglomération des particules. Ces mécanismes seront discutés plus en détails dans la partie III.2. La différence entre les liants PVA et PEG au niveau de leur effet sur les charges de surface peut être due à leur différence de capacité d'interaction avec les particules de solide ou leur couche de macromolécules de dispersant. Cette interaction est elle-même dépendante de la longueur des chaînes polymères et de la nature (en particulier la polarité) des fonctions chimiques portées par les liants (groupes hydroxyles pour le PVA et éthers pour le PEG).

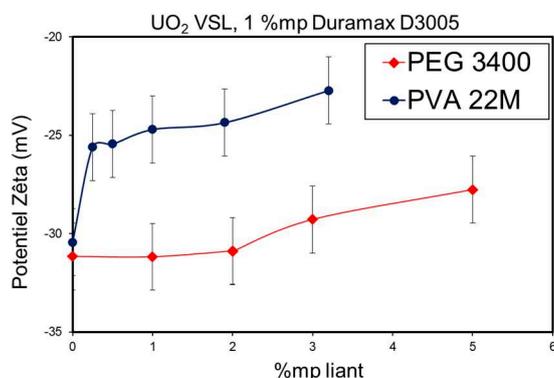


Figure 97 : Potentiel zêta de suspensions diluées d'UO₂ VSL contenant 1 %mp de Duramax D3005, en fonction de la nature et de la teneur du liant.

III.1.7. Modélisation des interactions entre particules

Les interactions entre particules d'UO₂ (VSL) et de PuO₂ (LH ou M401) en suspension ont été modélisées en utilisant la théorie DLVO (voir partie I.2.6) régissant les interactions interparticulaires, ainsi que la théorie de Hamaker [16,17]. Les particules d'UO₂ VSL ont été modélisées par des sphères de 0,8 μm de diamètre et les particules de PuO₂ (LH ou M401) par des plaquettes très fines (épaisseur négligeable) de 9 μm de côté. La longueur inverse de Debye a été fixée à 0,2 nm⁻¹ (en accord avec les valeurs mesurées par acoustophorèse) et le taux de Duramax D3005 à 1 %mp. La constante diélectrique statique de l'eau a été prise égale

à $7,09 \times 10^{-10} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ et les constantes de Hamaker d' $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$, $\text{UO}_2\text{-UO}_2$ et $\text{PuO}_2\text{-PuO}_2$ (milieu suspenseur : eau) ont toutes été prises égales à $2,0 \times 10^{-20} \text{ J}$ [120]. Le potentiel zêta des particules a été fixé à -27 mV pour l' UO_2 VSL et -14 mV pour le PuO_2 (LH et M401), en accord avec les valeurs mesurées expérimentalement en présence de 1 %mp de Duramax D3005 (voir Figure 90). Les équations utilisées pour calculer les énergies d'interactions proviennent des références [18] (potentiel électrostatique, voir Eq. 1.14) et [5] (forces de van der Walls, voir Tableau 2).

Les résultats de la modélisation (Figure 98) montrent que les interactions $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ et $\text{UO}_2\text{-UO}_2$ sont énergétiquement favorisées par rapport aux interactions $\text{PuO}_2\text{-PuO}_2$. Ces interactions préférentielles suggérées par la modélisation viennent confirmer les résultats des mesures de potentiel zêta des suspensions $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ (Figure 90). En effet, les potentiels zêta mesurés pour les suspensions d' $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ (avec 1 %mp de Duramax D3005) sont plus proches des potentiels zêta du PuO_2 que de ceux de l' UO_2 , bien que le PuO_2 soit le composé minoritaire du mélange (20 %). En d'autres termes, le fait que les interactions $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ soient plus fortes que les interactions $\text{PuO}_2\text{-PuO}_2$ explique pourquoi le PuO_2 est surreprésenté dans les mesures de potentiel zêta des suspensions $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$. De plus, ce résultat suggère que les particules de PuO_2 , du fait de leur plus grande affinité en suspension avec les particules d' UO_2 qu'avec elles-mêmes, seront plus susceptibles d'être mélangées de manière homogène dans l' UO_2 de la suspension que de former des agglomérats de plaquettes de PuO_2 , qui pourraient à terme former des clusters de PuO_2 dans la suspension et donc des inhomogénéités de distribution de Pu dans le matériau fritté final.

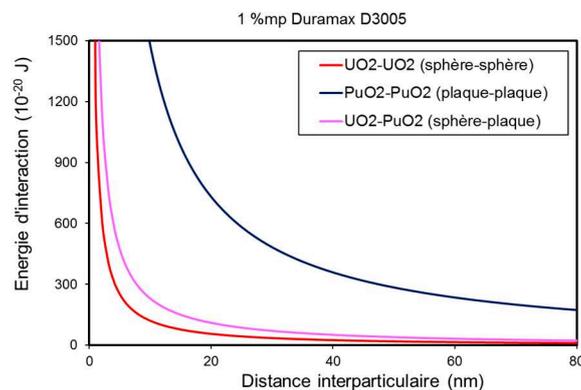


Figure 98 : Modélisation des interactions interparticulaires dans une suspension de particules d' UO_2 (VSL) et PuO_2 (LH ou M401) en fonction de la distance interparticulaire, en présence de 1 %mp de Duramax D3005.

III.2. Rhéologie des suspensions concentrées

Les caractéristiques rhéologiques de suspensions concentrées (25 – 40 %v solide) de poudres simulantes et radioactives ont été évaluées. L'objectif de cette étude rhéologique est de s'assurer que les suspensions concentrées prévues pour le procédé de granulation cryogénique soient correctement atomisables, ce qui permet de contrôler la taille et la forme des granules obtenus (voir partie I.4) et également de prévenir tout risque d'obstruction de la buse par la suspension. Pour ce faire, leur viscosité doit être suffisamment basse ($< 250 \text{ mPa} \cdot \text{s}$) aux taux de cisaillement régnant dans la buse d'atomisation (environ 10^3 s^{-1}). De plus,

leur viscosité à faible taux de cisaillement a également été mesurée pour s'assurer qu'elles puissent être correctement transportées par pompage vers la buse d'atomisation (voir Tableau 4 et partie II.2.4). Toutes les expérimentations de rhéologie sont réalisées sur des suspensions concentrées (taux de solide > 25 %v). Il n'a pas été possible de réaliser des expérimentations de rhéologie sur les poudres de PuO₂ du fait de leur quantité limitée et du besoin en poudre important des expérimentations de rhéologie (une mesure nécessite environ 30 g de poudre).

III.2.1. Effets des dispersants sur la rhéologie

III.2.1.1. Suspensions mixtes TiO₂-Y₂O₃

En premier lieu, la rhéologie des suspensions de poudres simulantes TiO₂ ou Y₂O₃, dispersées avec du Darvan CN, a été évaluée (voir Figure 99). Les résultats montrent que les suspensions concentrées de TiO₂ et d'Y₂O₃ présentent un caractère rhéofluidifiant, ce qui est courant pour des suspensions céramiques. Les suspensions d'Y₂O₃ ont une viscosité beaucoup plus faible (environ 1 ordre de grandeur) que celles de TiO₂, et ce malgré un taux de solide plus élevé (30 %v contre 25 %v), particulièrement aux faibles taux de cisaillement. Cette différence peut être attribuée à plusieurs facteurs :

- la différence de morphologie des particules : la forme de plaquette des particules d'Y₂O₃ leur donne la possibilité de s'aligner et de glisser les unes sur les autres lorsque la suspension est cisailée (voir partie I.3.1.2). A l'inverse, la morphologie des particules de TiO₂ (agrégats de nanosphères, voir Tableau 13) présente une rugosité de surface qui cause une friction significative entre elles lorsque la suspension est cisailée, ce qui entrave leur mouvement relatif et induit donc une résistance à l'écoulement,
- la distribution de taille des particules : la distribution de taille des particules d'Y₂O₃ est significativement plus large que celle des particules de TiO₂ (voir Figure 65). Or, élargir la distribution de taille des particules d'une suspension a pour effet de diminuer la viscosité de celle-ci (optimisation de l'arrangement granulaire, voir partie I.3.5.2),
- la fraction de particules nanométriques : la poudre de TiO₂ contient une proportion importante de particules de taille nanométrique (environ 80 nm), tandis que la poudre d'Y₂O₃ n'en contient pas (voir Figure 65). Or, les poudres nanométriques sont connues dans la littérature pour donner, à taux de solide égal, des suspensions plus visqueuses que celles contenant des particules micrométriques (voir partie I.3.5).

Pour les deux poudres simulantes, les résultats de la Figure 99 indiquent que le taux optimal de dispersant Darvan CN est de 0,5 %mp pour obtenir la viscosité minimale, ce qui est en bon accord avec la valeur obtenue par mesure du potentiel zêta (voir Figure 80). Dans le cas d'Y₂O₃, cela peut être attribué au fait que le dispersant s'adsorbe sur les particules et porte leur potentiel zêta vers des valeurs hautement négatives (voir Figure 80), ce qui empêche leur floculation et donc la formation de structure tridimensionnelles de particules dans la suspension, responsables de l'augmentation de la viscosité à faible taux de cisaillement. Dans le cas du TiO₂, le Darvan CN induit une diminution de la viscosité alors que le potentiel zêta des particules, déjà naturellement très négatif, n'évolue que très peu. Cette diminution de viscosité serait alors due à un autre facteur que la simple répulsion électrostatique : un mécanisme de répulsion stérique pourrait exister. Lorsque la teneur de Darvan CN dépasse cette valeur, la viscosité augmente, en particulier dans le cas de TiO₂. Le pH des suspensions est de 9,5-10 environ : les groupes carboxylates sont totalement

dissociés (forme CO_2^-) et les macromolécules de Darvan CN ont donc une conformation linéaire [29,124]. En conséquence, les macromolécules linéaires en excès (non adsorbées et donc en suspension) peuvent s'enchevêtrer les unes aux autres et ainsi faire augmenter la viscosité de la suspension. De plus, les macromolécules non adsorbées contribuent également à faire augmenter la force ionique de la suspension et ainsi à comprimer la double couche électrique, ce qui cause une diminution du potentiel zêta (en valeur absolue) et donc une augmentation de la viscosité.

La rhéologie des suspensions de $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ a ensuite été examinée en présence de Darvan CN (Figure 100). Ce dernier a également pour effet de diminuer la viscosité du mélange, jusqu'à une concentration optimale en Darvan CN de 0,5 %mp. Au-delà de cette teneur, la viscosité augmente. Ces résultats corroborent ceux obtenus précédemment sur les poudres seules. De plus, la viscosité de telles suspensions est globalement faible et permet donc, *a priori*, leur atomisation par le procédé de granulation cryogénique.

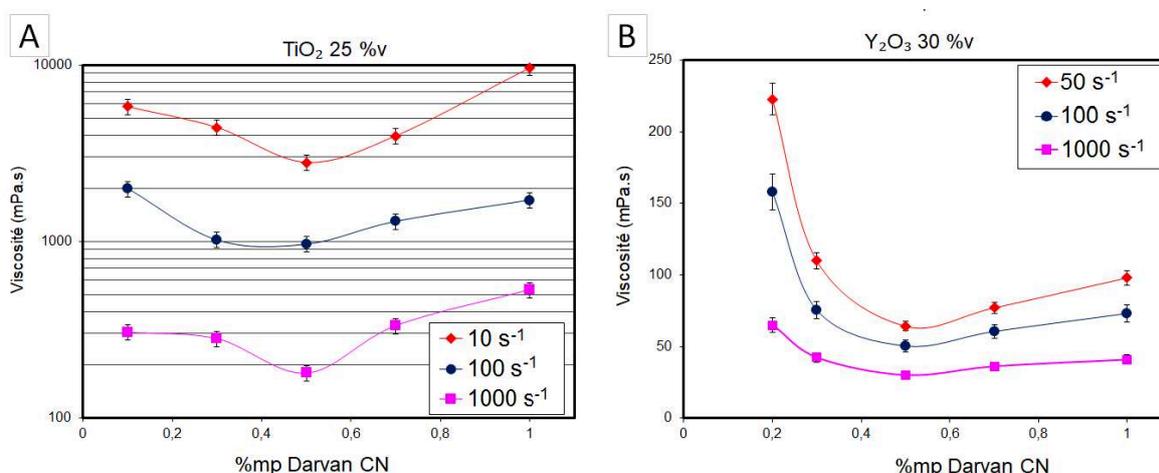


Figure 99 : Viscosités de suspension de TiO_2 à 25 %v (A) et Y_2O_3 à 30 %v (B) de solide, en fonction de la teneur en Darvan CN, pour différents taux de cisaillement.

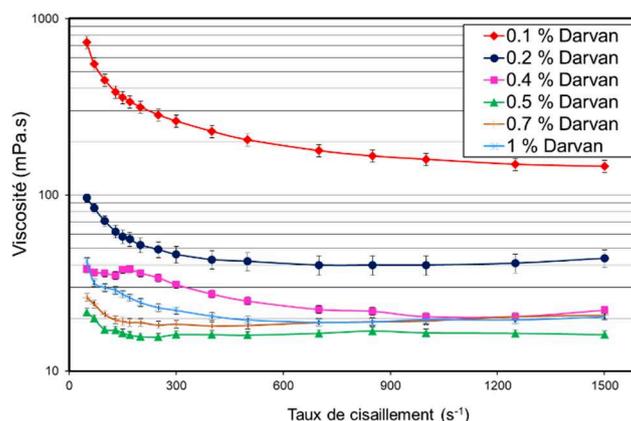


Figure 100 : Viscosité de suspensions $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (25 %v de solide total) en fonction du taux de cisaillement, pour différentes teneurs de Darvan CN.

Les propriétés rhéologiques des suspensions simulantes montrent que le dispersant Darvan CN a une grande influence sur leur viscosité. La présence de ce dispersant à une teneur minimale de 0,2 %mp est indispensable pour obtenir des suspensions suffisamment fluides pour être atomisées. Les suspensions les plus fluides sont obtenues pour une teneur

de Darvan CN de 0,5 %mp. Les suspensions actives doivent également faire l'objet d'une étude similaire pour s'assurer qu'il est possible de les atomiser.

III.2.1.2. Suspensions d'UO₂

Des suspensions concentrées d'UO₂ (TU2 et VSL) ont été préparées et leurs propriétés rhéologiques ont été évaluées. Deux dispersants ont été utilisés : le Darvan CN et le Duramax D3005, dont les effets sur la viscosité de suspensions d'UO₂ VSL sont présentés sur la Figure 101.

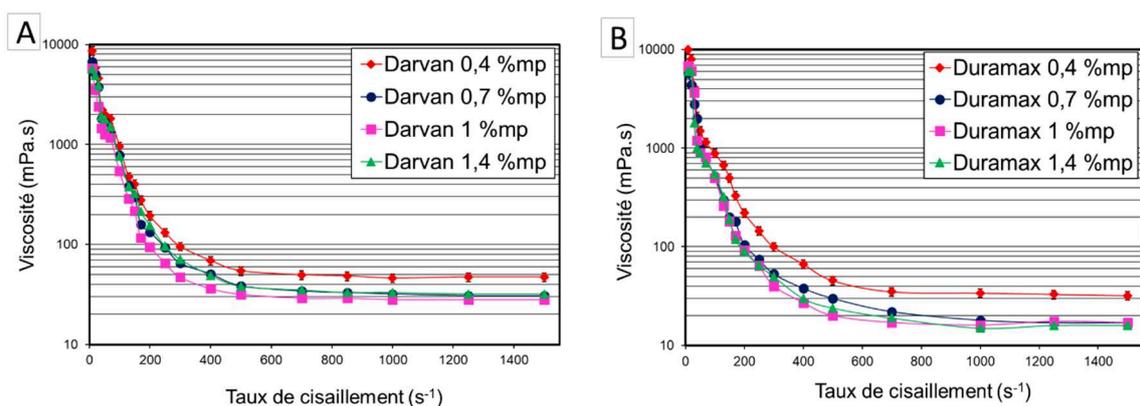


Figure 101 : Effet du Darvan CN (A) et du Duramax D3005 (B) sur la viscosité de suspensions d'UO₂ VSL (35 %v solide).

La Figure 101 montre que les suspensions concentrées d'UO₂ VSL présentent un caractère rhéofluidifiant. Ce caractère est favorable pour l'étape d'atomisation envisagée pour ces suspensions, car les taux de cisaillement lors de l'atomisation des suspensions sont élevés (de l'ordre de 10³ s⁻¹ dans le cas présent, voir partie II.2.4). Cela garantit ainsi d'avoir une viscosité minimale au sein de la buse d'atomisation et donc de former des granules dans des conditions favorables. En effet, la littérature (voir partie I.4.5.1) indique qu'une viscosité inférieure à 1000 mPa.s (de préférence inférieure à 250 mPa.s) au sein de la buse est requise pour qu'une atomisation de suspension se déroule correctement (c'est-à-dire sans obstruction de la buse, ni formation de granules difformes). Il n'a pas été possible d'utiliser un rhéomètre capable d'imposer des taux de cisaillement supérieurs à 1500 s⁻¹ (seuls les rhéomètres capillaires peuvent monter jusqu'à 10⁴ s⁻¹, mais ne sont adaptés qu'aux mesures de pâtes). Cependant, l'asymptote horizontale de viscosité en fonction du taux de cisaillement obtenue pour les suspensions concentrées d'UO₂ (Figure 101) laisse penser que la viscosité de ces suspensions sera identique à 1500 s⁻¹ et à des taux de cisaillements bien plus élevés.

La comparaison des propriétés rhéologiques des suspensions préparées avec les dispersants Duramax D3005 et Darvan CN (Figure 102) montre qu'à teneur égale, le Duramax D3005 est plus efficace que le Darvan CN pour diminuer la viscosité des suspensions d'UO₂ VSL, que ce soit à taux de cisaillement faible (50 s⁻¹) ou élevé (1500 s⁻¹). De plus, la Figure 101 indique aussi que la teneur optimale des deux dispersants est de l'ordre de 0,7 à 1 %mp. Ces résultats sont en accord avec ceux de l'étude acoustophorométrique des dispersants sur les suspensions diluées d'UO₂ VSL (Figure 90) tant du point de vue de l'efficacité relative des deux dispersants que de celui de la teneur optimale requise.

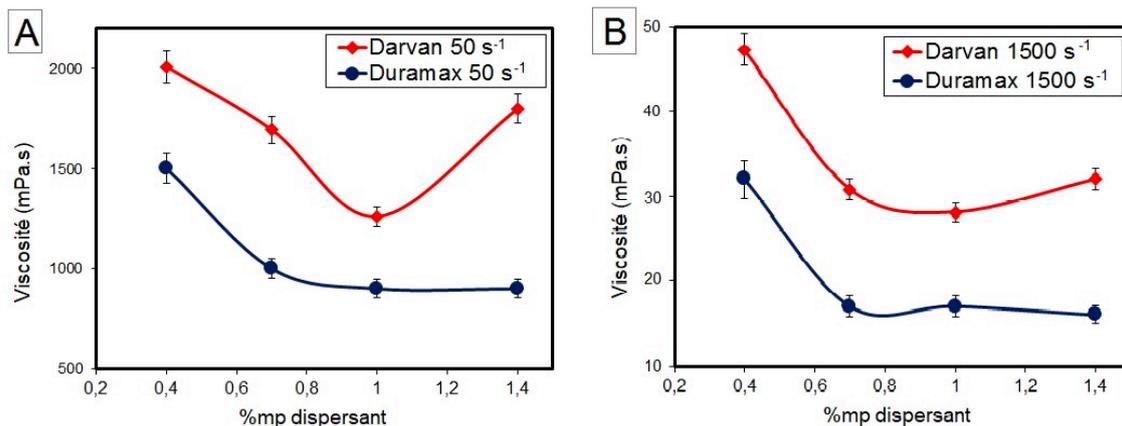


Figure 102 : Effets du Darvan CN et du Duramax D3005 sur la viscosité de suspensions d'UO₂ VSL (35 %v solide) à un taux de cisaillement de 50 s⁻¹ (A) et 1500 s⁻¹ (B).

Des suspensions concentrées d'UO₂ TU2 ont également fait l'objet de caractérisations rhéologiques similaires à celles réalisées sur l'UO₂ VSL. Les suspensions de TU2 présentent des caractéristiques rhéologiques très similaires à celles d'UO₂ VSL (voir Figure 103), présentant également un caractère rhéofluidifiant. A l'instar des suspensions d'UO₂ VSL, la viscosité globale des suspensions d'UO₂ TU2 est suffisamment faible, en particulier à taux de cisaillement élevé (viscosité infinie < 250 mPa.s), pour permettre l'atomisation de telles suspensions. La viscosité asymptotique de l'UO₂ TU2 est cependant légèrement plus élevée que celle de l'UO₂ VSL. De plus, le taux optimal de dispersant Duramax D3005 semble être du même ordre (entre 0,5 et 1 %mp) pour les deux poudres (voir Figure 103). Ces résultats sont cohérents avec le fait que les poudres d'UO₂ TU2 et VSL présentent des caractéristiques morphologiques (taille et forme de particules) très similaires, comme détaillé dans la partie II.1.1.1.

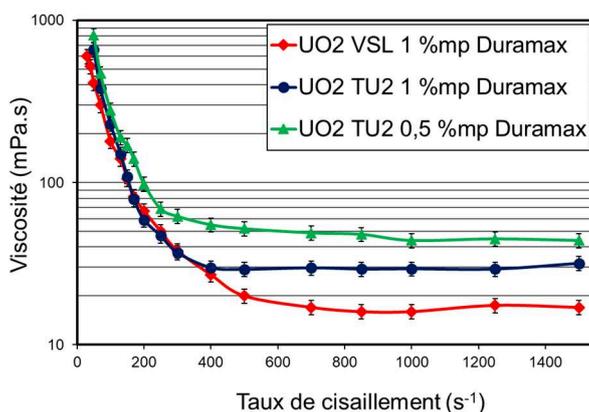


Figure 103 : Effet du Duramax D3005 sur la viscosité de suspensions d'UO₂ TU2 et comparaison avec une suspension d'UO₂ VSL (toutes les suspensions contiennent 30 %v de solide).

III.2.2. Taux de solide limites

En ce qui concerne les suspensions mixtes de poudres simulantes, la proportion d'Y₂O₃ a une influence importante sur leur viscosité. En effet, les suspensions contenant à la fois TiO₂

et Y_2O_3 sont significativement moins visqueuses que celles contenant uniquement du TiO_2 (voir Figure 104). Cet effet de synergie entre TiO_2 et Y_2O_3 [142] a permis de préparer des suspensions TiO_2 - Y_2O_3 ayant des taux de solide bien plus élevés (jusqu'à 40 %v) que ceux de suspensions de TiO_2 seul (25 %v) ou d' Y_2O_3 seul (30 %v). Ces taux de solides ont été les plus élevés qu'il soit possible d'atteindre (en appliquant le procédé de préparation des suspensions concentrées détaillé dans la partie II.2.1.2) pour que les suspensions restent suffisamment fluides et coulables pour être analysées au rhéomètre. Au-dessus de ces taux de solide, une pâte est obtenue. Cette pâte ne peut pas être analysée correctement par le rhéomètre.

Ce phénomène de synergie entre particules de TiO_2 et Y_2O_3 , qui fait augmenter le taux de solide maximal de telles suspensions par rapport à celui des suspensions de poudres seules, est dû à deux raisons :

- étant donné les distributions de taille complémentaires des particules de TiO_2 et Y_2O_3 (voir Figure 65), la distribution de taille d'un mélange TiO_2 - Y_2O_3 (15 %at Y) est plus large que celles de chacune des deux poudres seules. Ainsi, l'empilement particulaire est plus optimisé et la fraction volumique de solide maximale augmente, ce qui, à taux de solide égal, fait diminuer la viscosité de la suspension (voir partie I.3.5.2). La valeur de la fraction volumique de solide maximale a été calculée pour chacun des trois cas (TiO_2 , Y_2O_3 et le mélange) en utilisant la méthode de Krieger-Dougherty [125] et l'équation modèle de Maron-Pierce [45] (voir Figure 105 ci-dessous).
- La différence de morphologie entre particules de TiO_2 et Y_2O_3 peut également expliquer l'effet de synergie constaté entre les deux poudres. Les hétérogénéités face/bords de répartition des charges de surface portées par les particules de morphologie particulière (en particulier les particules en forme de plaquettes, comme c'est le cas ici pour Y_2O_3) peuvent leur conférer la capacité de briser les structures 3D formées par les autres particules (par exemple ici les particules de TiO_2) par floculation, et donc de réduire la viscosité des suspensions qui en contiennent. Ce phénomène a été observé dans la littérature pour des suspensions halloysite-kaolinite [48] et kaolinite-mica [126], par exemple.

Le calcul de la fraction volumique de solide maximale (voir Figure 105) montre que celle-ci est beaucoup plus élevée dans le cas du mélange TiO_2 - Y_2O_3 (48 %v) que dans le cas des suspensions de TiO_2 seul (33 %v) et d' Y_2O_3 seul (37 %v).

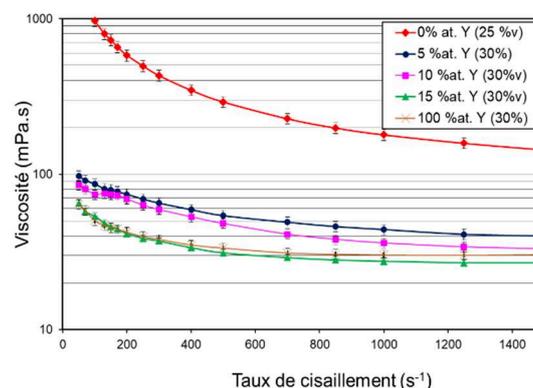


Figure 104 : Viscosité de suspensions TiO_2 - Y_2O_3 (contenant 0,5 %mp de Darvan CN) en fonction du taux de cisaillement, pour différentes proportions Ti – Y.



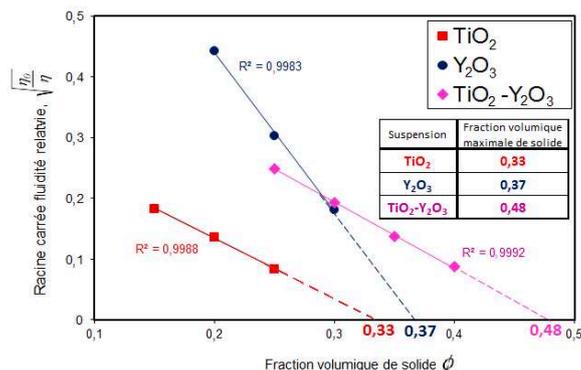


Figure 105 : Fractions de solide maximales de suspensions de TiO_2 , Y_2O_3 et $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (contenant 0,5 %mp de Darvan CN) déterminées par la méthode de Krieger-Dougherty.

Dans le cas des poudres d' UO_2 (VSL ou TU2), des suspensions d' UO_2 contenant jusqu'à 35 %v (= 85 %m) de solide ont pu être préparées. Des suspensions avec un taux de solide de 37,5 %v se sont révélées trop visqueuses pour être mesurées par le rhéomètre. L'utilisation de dispersants (au minimum 0,4 %mp) s'est révélée indispensable pour atteindre des concentrations en solide élevées. Pour des taux de solide compris entre 25 et 35 %v, toutes les suspensions d' UO_2 TU2 présentent un caractère rhéofluidifiant et leur viscosité augmente avec la concentration en solide (voir Figure 106). Des résultats similaires ont été obtenus avec les suspensions d' UO_2 VSL.

Enfin, la viscosité d'une suspension d' UO_2 VSL- Y_2O_3 (15 %at Y) a été évaluée et comparée à celles de suspensions d' UO_2 VSL et d' Y_2O_3 (voir Figure 107). Contrairement à ce qui avait été observé avec les poudres de TiO_2 et Y_2O_3 , il n'existe pas de phénomène de synergie significative entraînant une diminution de la viscosité. A faible taux de cisaillement ($< 200 \text{ s}^{-1}$), la viscosité du mélange est comprise entre celle des deux poudres. Au dessus de 200 s^{-1} , la viscosité du mélange se rapproche de celle de l' Y_2O_3 . L'absence de phénomène de synergie est probablement due à l'absence de complémentarité des distributions de tailles des poudres UO_2 VSL et Y_2O_3 : en effet, la poudre d' UO_2 VSL ne contient pas de fraction nanométrique (80 nm) comme c'est le cas avec la poudre de TiO_2 (voir Figure 62 et Figure 65).

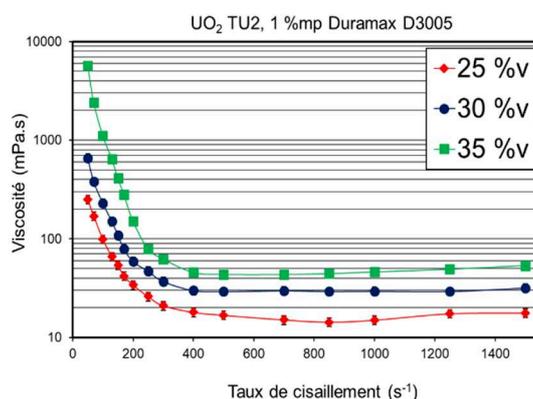


Figure 106 : Viscosité de suspensions d' UO_2 TU2 contenant 1 %mp de Duramax D3005 en fonction du taux de cisaillement, pour différentes concentrations volumiques de solide.

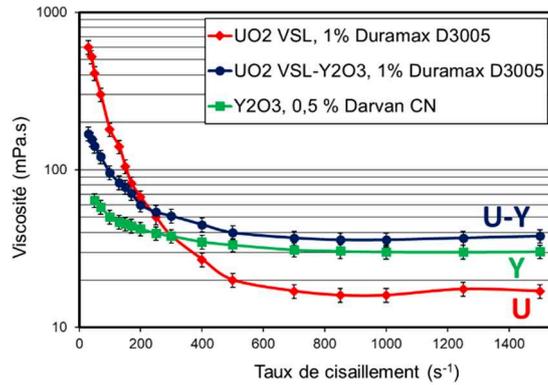


Figure 107 : Viscosité de suspensions (30 %v solide) d'UO₂ VSL, Y₂O₃ et Y₂O₃-UO₂ en fonction du taux de cisaillement.

III.2.3. Effets des liants sur la rhéologie

L'effet des liants PEG et PVA a été évalué sur le comportement rhéologique des suspensions concentrées, afin de s'assurer que même avec un liant dans la formulation de la suspension, la viscosité de cette dernière reste suffisamment faible pour permettre son atomisation. Les profils rhéologiques de suspension de TiO₂-Y₂O₃ en présence de liants sont présentés sur la Figure 108.

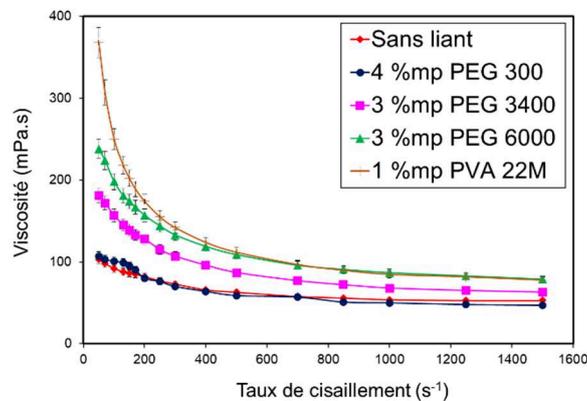


Figure 108 : Viscosité de suspensions de TiO₂-Y₂O₃ (35 %v solide total) contenant 0,5 %mp de Darvan CN et différents liants, en fonction du taux de cisaillement.

Tous les liants ajoutés induisent une augmentation de la viscosité des suspensions, surtout à faible taux de cisaillement. Ce phénomène peut être expliqué par quatre facteurs différents :

- la compétition d'adsorption entre liant et dispersant : l'adsorption d'une partie des macromolécules de liant à la surface des particules diminue le nombre de sites d'adsorption disponibles pour les macromolécules de dispersant. En d'autres termes, la présence d'une seconde espèce adsorbable (le liant) peut déplacer l'équilibre d'adsorption du dispersant vers la forme non-adsorbée (libre). Cela a pour effet de diminuer la quantité de charges électriques présentes à la surface de la particule et d'augmenter la force ionique. De ce fait, les forces de répulsion électrostatiques

diminuent et l'agglomération des particules devient plus facile, induisant ainsi une augmentation de la viscosité de la suspension à faible taux de cisaillement. Ce phénomène se produit seulement avec les liants capables de s'adsorber de manière quantitative sur des particules céramiques, comme le PEG par exemple [127], mais beaucoup moins avec le PVA à cause de sa faible capacité à s'adsorber sur les particules céramiques [117,128,129],

- le mécanisme de floculation par appauvrissement : l'ajout de macromolécules de liant qui ne s'adsorbent pas quantitativement sur les particules (comme c'est le cas pour le PVA) augmente la concentration de chaînes polymères libres (non adsorbées) dans la suspension. Ces chaînes libres agissent comme agent floculant grâce à un mécanisme de floculation par appauvrissement [27]. Lorsque deux particules se rapprochent l'une de l'autre, les chaînes polymères libres restent hors de l'espace entre les deux particules, créant ainsi un gradient de concentration en soluté. La force osmotique qui en résulte draine le solvant hors de l'espace entre les particules et celles-ci se rapprochent encore plus et s'agglomèrent. Cela amène la suspension vers un état floculé et ainsi la viscosité augmente aux faibles taux de cisaillement. Ce phénomène a été observé par Khan *et al* pour le cas du PVA utilisé dans des suspensions d'alumine [128],
- la disruption du plan de glissement induite par les chaînes de liant adsorbées : la présence de macromolécules de dispersant adsorbées sur la surface des particules impose aux molécules de liant adsorbées une conformation spatiale particulière, dans laquelle une partie importante des chaînes de liant dépassent de la surface de la particule et font saillie à travers le plan de glissement. Ceci perturbe le plan de glissement et induit une diminution de la mobilité électrophorétique des particules. En conséquence, les particules peuvent s'agglomérer plus facilement et la viscosité à faible taux de cisaillement augmente. Ce phénomène a été observé et expliqué en détail pour l'acide polyméthacrylique (dispersant) et le PVA (liant) par Paik *et al* [117],
- la présence de polymère solvaté libre : l'ajout de macromolécules de liant qui ne s'adsorbent pas quantitativement sur les particules de céramique (comme dans le cas du PVA) fait augmenter la concentration de chaînes polymères libres dans le solvant, faisant ainsi augmenter sa viscosité. Cette augmentation de viscosité est d'autant plus importante que la masse molaire du polymère est importante (loi de Mark-Houwink).

De plus, il apparaît sur la Figure 108 que l'augmentation de viscosité est d'autant plus importante que la masse molaire du PEG est grande. Pour un liant PEG et des particules d'oxyde de zinc, Liufu *et al* [127] ont observé que la proportion de PEG adsorbée augmente avec la masse molaire. Cette tendance est attribuée à la participation plus importante des boucles et des segments dans l'adsorption des chaînes sur les particules. En conséquence, la quantité de dispersant adsorbée diminue et ainsi la viscosité augmente, comme mentionné dans le premier point ci-dessus. Enfin, il faut noter qu'il n'a pas été possible de préparer des suspensions à 35 %v de solide et contenant 1 %mp ou plus de PVA 31M qui soient suffisamment fluides pour être analysées au rhéomètre.

Selon la même démarche qu'avec les suspensions simulantes, l'effet du liant PVA 22M a été évalué sur le comportement rhéologique d'une suspension concentrée (30 %v solide) d'UO₂ VSL (Figure 110) préparée avec 1 %mp de dispersant Duramax D3005. L'effet du liant PEG 3400 n'a quant à lui pas fait l'objet de mesures rhéologiques, étant donné sa quasi-absence d'effet sur les charges de surface des particules d'UO₂ (voir partie III.1.6). La Figure 109 montre que le PVA 22M induit une augmentation significative de viscosité lorsque le taux de cisaillement est supérieur à 150 s⁻¹ environ. Le PVA 22M n'agit donc pas dans la même gamme de taux de cisaillement sur l'UO₂ que sur le TiO₂-Y₂O₃. Cette différence peut être due à la différence de potentiel zêta, qui est plus négatif pour les suspensions simulantes (- 45 à -

50 mV) que pour les suspensions d'UO₂ VSL (-27 mV). Cependant, même en présence de PVA 22M jusqu'à au moins 1% mp, la viscosité reste suffisamment faible (viscosité infinie < 250 mPa.s) pour permettre, *a priori*, l'atomisation de telles suspensions d'UO₂.

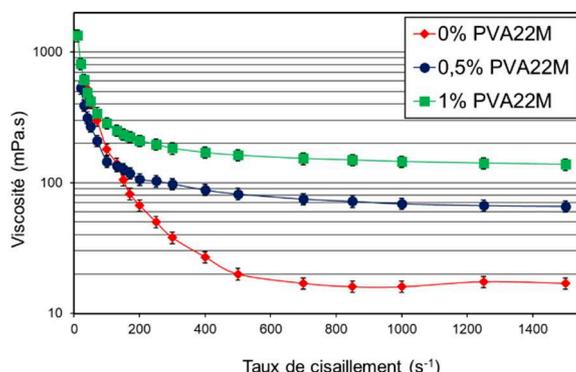


Figure 109 : Effets du PVA 22M sur la viscosité de suspension d'UO₂ VSL (30 %v solide) contenant 1 %mp de Duramax D3005.

Pour l'UO₂ comme pour les simulants, ces observations viennent confirmer celles provenant de l'étude par acoustophorèse de l'effet des liants (voir partie III.1.6). A partir de ces résultats, la quantité de Darvan CN utilisé dans les suspensions de TiO₂-Y₂O₃ contenant du PVA (22M ou 31M) a été modifiée dans le but de compenser l'augmentation de viscosité induite par l'ajout de ce liant. La Figure 110 montre qu'une quantité de Darvan CN de 0,75 %mp est optimale (viscosité minimale) pour les suspensions concentrées de TiO₂-Y₂O₃ contenant 1 %mp de PVA 22M. Augmenter encore la teneur de Darvan CN (de 0,75 à 1 %mp) ne réduit pas davantage la viscosité. Cela est probablement dû au fait que cette quantité de dispersant supplémentaire ne s'adsorbe pas sur la surface des particules, déjà totalement recouvertes de macromolécules de dispersant.

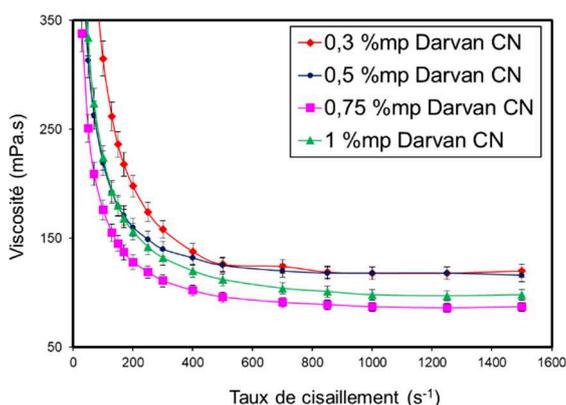


Figure 110 : Viscosité de suspensions de TiO₂-Y₂O₃ (35 %v solide total) contenant 1 %mp PVA 22M et différents taux de Darvan CN, en fonction du taux de cisaillement.

III.2.4. Modélisation du comportement rhéologique des suspensions concentrées

Le nombre de Péclet (Pe) pour des suspensions de particules de différentes tailles (voir partie I.3.1.2) a été calculé pour différents taux de cisaillement (voir Figure 111). En

considérant des tailles de particules égales à 100 nm, 1 µm ou 10 µm, il apparaît que le seul cas où les forces d'agitation thermique prédominent sur les forces hydrodynamiques, et donc où les particules ne sont pas alignées par le cisaillement ($Pe < 1$), est pour les petites particules (< 100 nm) et pour les taux de cisaillement faibles (< 200 s⁻¹). Ce point explique pourquoi, dans le cas des mesures de viscosité des suspensions selon une rampe de taux de cisaillement, aucun palier de viscosité n'est observé avant la diminution de viscosité due au caractère rhéofluidifiant des suspensions.

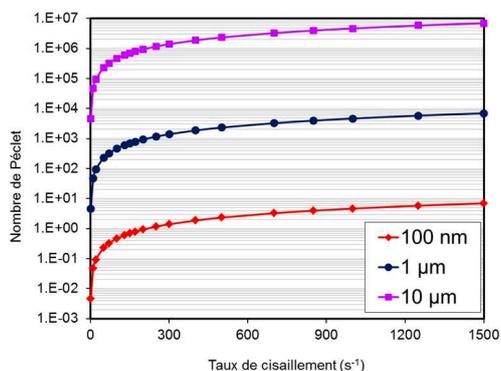


Figure 111 : Nombre de Péclet calculé pour des particules de différentes tailles à 20°C, en fonction du taux de cisaillement.

De plus, les données rhéologiques des suspensions de TiO_2 - Y_2O_3 ont été comparées à plusieurs modèles rhéologiques (voir Tableau 5). Il apparaît (Figure 112) que ces suspensions ont un comportement de type Casson (fluide à seuil) quel que soit le taux de solide incorporé (25 – 40 %v). La viscosité infinie a pu être déterminée, ainsi que la contrainte seuil. Cette dernière augmente avec la concentration en solide de la suspension, mais reste très faible : le caractère de fluide à seuil est donc très peu marqué pour les suspensions étudiées. Quant à la viscosité infinie, elle augmente également avec le taux de solide mais reste suffisamment faible dans tous les cas (< 100 mPa.s) pour que les suspensions soient atomisables, même à taux de cisaillement très élevés.

Dans le cas des suspensions concentrées d' UO_2 (VSL et TU2), les courbes de contrainte en fonction du taux de cisaillement ne sont pas monotones et aucun modèle rhéologique n'a pu correspondre aux données expérimentales.

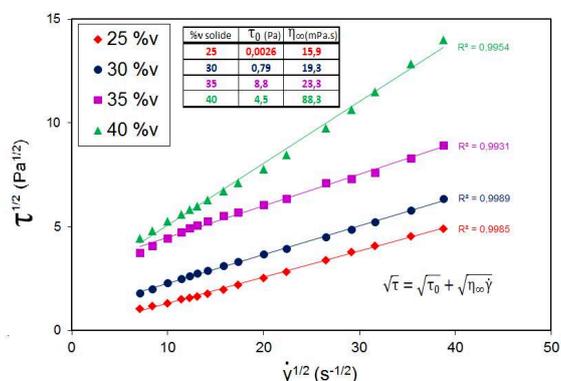


Figure 112 : Application du modèle rhéologique de Casson aux suspensions de TiO_2 - Y_2O_3 et détermination de leur contrainte seuil et viscosité infinie.

III.3. Conclusions sur la dispersion des suspensions

Dans ce chapitre, des suspensions de TiO_2 et/ou Y_2O_3 , poudres simulant les matières premières radioactives, ont d'abord été étudiées, suivies par une étude de suspensions d' UO_2 et PuO_2 , afin d'optimiser les caractéristiques de celles-ci en vue de l'étape de granulation cryogénique.

L'étude des suspensions a d'abord porté sur les propriétés de dispersion des particules en suspension diluée ($< 2\%v$), via des mesures d'acoustophorométrie et des tests de sédimentation. Il apparaît que les charges de surface naturelles des poudres d' UO_2 et de PuO_2 LH sont très faibles pour tout pH, probablement à cause d'une hydratation de surface limitée. Ainsi, il n'est pas possible de préparer des suspensions concentrées adaptées au procédé de granulation cryogénique à partir des poudres telles quelles. Plusieurs dispersants ont donc été utilisés sur toutes les poudres (actives et simulantes) pour modifier leurs charges de surface, éviter leur hétérocoagulation et ainsi garantir la dispersion des suspensions mixtes. Pour les poudres simulantes, une teneur de 0,5 %mp de dispersant Darvan CN (polyméthacrylate d'ammonium) permet d'assurer leur dispersion et leur stabilité. En ce qui concerne les poudres d' UO_2 et de PuO_2 , une méthodologie similaire a été appliquée. Le dispersant optimal s'est révélé être également un polyméthacrylate d'ammonium (Duramax D3005) à une teneur de 1 %mp. Il a également été mis en évidence des phénomènes d'interactions privilégiées entre particules de différentes poudres en suspension, qui peuvent influencer sur le potentiel zêta global et semblent renforcer l'homogénéité des suspensions en l'absence d'hétérocoagulation. De plus, il a été montré que le procédé de préparation des suspensions par rotation en présence de billes de désagglomération a pour effet d'amplifier le potentiel zêta (en valeur absolue) des particules d' UO_2 ainsi que l'adsorption du dispersant sur celles-ci.

Le deuxième axe d'étude des suspensions a porté sur leurs propriétés rhéologiques, via l'étude de suspensions concentrées, ayant des taux de solides identiques à ceux nécessaires pour le procédé de granulation cryogénique (25 – 40 %v). Le procédé mis en œuvre pour préparer de telles suspensions, consistant à désagglomérer le mélange eau-poudres en présence de dispersant et de billes de désagglomération dans une jarre en rotation, s'est révélé efficace pour préparer des suspensions ayant à la fois un taux de solide élevé (jusqu'à 35 %v) et un caractère rhéofluidifiant à viscosité infinie faible ($< 250\text{ mPa}\cdot\text{s}$). Ces deux caractéristiques sont essentielles pour avoir une chance d'obtenir, via la granulation cryogénique de ces suspensions, des granules de porosité adéquate et exempts de fines, ainsi que pour prévenir tout risque d'obstruction de la buse lors de l'atomisation des suspensions (à cause de la présence d'agglomérats ou d'une viscosité trop élevée), respectivement. De plus, il a été constaté un effet favorable et significatif du procédé de désagglomération sur les charges de surface des particules d' UO_2 , dont l'hydratation de surface et la sensibilité au dispersant sont améliorées.

Parallèlement à ces études, l'effet de plusieurs liants PEG et PVA a été évalué sur les suspensions de poudres. Il apparaît que la présence de PVA tend à diminuer l'action du Darvan CN sur les poudres simulantes, qui doit donc être utilisé en plus grande quantité (0,75 %mp) dans ce cas. Les PEG 3400 et 6000, et à fortiori les PVA 22M et 31M, induisent une augmentation de viscosité des suspensions concentrées, principalement aux faibles taux de cisaillement.

Globalement, les résultats obtenus ont permis de constater, à plusieurs niveaux, une bonne analogie entre les suspensions de poudres simulantes $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ et celles de poudres actives. En premier lieu, l'effet des dispersants permet dans les deux cas d'obtenir des suspensions résistantes à la sédimentation (malgré les masses volumiques élevées des poudres actives par rapport à celles des simulants) et ayant des viscosités du même ordre de grandeur que celles des suspensions de simulants, suffisamment faibles pour permettre leur granulation cryogénique. Ensuite, l'efficacité du procédé de désagglomération des suspensions permet dans les deux cas de préparer des suspensions dont les taux de solides envisageables sont identiques, de l'ordre de 30-35 %v. de solide. Globalement, cette étude a prouvé qu'il est possible, pour la préparation de suspensions concentrées d' UO_2 et de PuO_2 , de se placer dans des conditions favorables (viscosité faible et taux de solide élevé) permettant de leur appliquer le procédé de granulation cryogénique.



Chapitre 4.

Granulation cryogénique des suspensions



Chapitre IV. Granulation cryogénique des suspensions

Ce chapitre porte sur l'étude et l'optimisation du procédé de granulation cryogénique, à partir des suspensions concentrées étudiées dans le chapitre précédent. La réalisation des expériences nécessaires à l'étude et à l'optimisation de la granulation cryogénique consomme une quantité importante de poudres, de l'ordre de plusieurs kg. La plupart des expériences de cette étude [133] a donc été réalisée avec les poudres simulantes (étude réalisée durant la première année de la thèse) et est présentée dans la partie IV.1.

Après que le procédé de granulation cryogénique ait été exploré et maîtrisé avec les poudres simulantes (durant la 1^{ère} année de thèse), les résultats ont été appliqués au système U-Pu (étude réalisée à partir de la seconde année de la thèse). Des granules d'UO₂ puis d'UO₂-PuO₂ ont alors été élaborés et caractérisés (voir partie IV.2).

IV.1. Granulation cryogénique de suspensions de TiO₂-Y₂O₃

Les travaux présentés dans cette partie ont consisté à étudier l'influence des paramètres de fonctionnement du granulater cryogénique et des propriétés des suspensions concentrées de TiO₂-Y₂O₃ (formulation, taux de solide, etc.) sur les caractéristiques des granules produits. L'objectif est de déterminer comment obtenir des poudres granulées dont les caractéristiques se rapprochent le plus de celles connues dans la littérature pour être les plus adaptées au pressage uniaxial de composants crus, c'est-à-dire :

- granules sphériques pleins, sans grande cavité centrale,
- répartition intra-granule homogène des éléments chimiques et des additifs organiques,
- diamètre moyen d'environ 150 µm,
- distribution granulométrique ne contenant pas de fines,
- coulabilité élevée.

IV.1.1. Optimisation des conditions d'atomisation des suspensions

IV.1.1.1. Régulation du débit de suspension

La buse d'atomisation du granulater est alimentée en suspension céramique par le biais d'une pompe péristaltique qui véhicule la suspension du flacon vers la buse (cf. partie I.4.5.1 pour le principe de fonctionnement). De par la nature de cette pompe, le débit de suspension n'est pas constant mais varie à la même fréquence que celle du passage des galets de roulement de la pompe sur le tuyau véhiculant la suspension. Cela a pour effet de créer, lors de l'atomisation de la suspension, des gouttelettes (et donc, après congélation, des granules) petites lorsque le débit de la suspension est faible, et grosses lorsque le débit de la suspension est élevé. Ainsi, ce phénomène est susceptible de causer un élargissement important de la distribution de taille des granules produits. Pour limiter ce phénomène, un dispositif de régulation du débit de suspension véhiculé par la pompe peut être mis en place au niveau de l'arrivée du liquide dans la buse d'atomisation. Ce dispositif prend la forme d'un « Y » (voir Figure 113) :

- l'un des tuyaux sert de vase d'expansion pour la suspension, l'air piégé à l'intérieur servant à amortir les variations de pression de suspension dans le tuyau principal et donc à rendre le débit de suspension plus régulier,
- le tuyau de sortie du liquide est légèrement pincé par un dispositif de serrage afin de réduire le débit de liquide en sortie lorsque celui d'entrée est élevé.

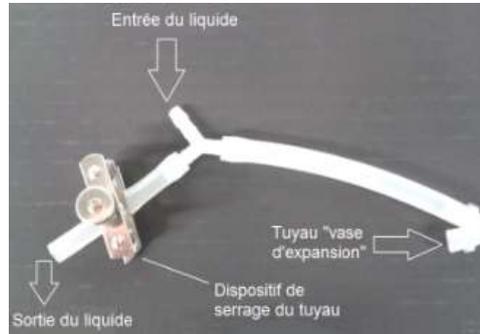


Figure 113 : Dispositif de régulation du débit de suspension d'alimentation de la buse d'atomisation du granulateur cryogénique.

Afin d'évaluer l'efficacité de ce dispositif de régulation du débit, des suspensions concentrées de $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ont été granulées avec ou sans ce dernier, tous les autres paramètres étant identiques. Les distributions de taille (en volume) de ces lots de granules ont ensuite été comparées sur la Figure 114. Les granules obtenus en utilisant le régulateur de débit présentent globalement un caractère monomodal plus marqué et/ou un span plus faible que ceux obtenus sans utiliser ce dispositif. Ceci constitue un point positif dans l'optique d'obtenir des granules de distribution de tailles resserrées. Cet effet du régulateur de débit est très marqué pour les suspensions sans liant (le régulateur de débit permet de passer d'une distribution bimodale à une distribution quasi-monomodale) et est plus modéré pour les suspensions contenant un liant, permettant surtout de réduire la proportion de granules de très grande taille ($> 600 \mu\text{m}$ environ), sans augmenter celle des granules de faibles tailles. Au vu de ces résultats, le régulateur de débit a donc été utilisé systématiquement pour les expériences ultérieures de granulation cryogénique.

Les effets du régulateur de débit sur la taille des granules s'expliquent par le fait que celui-ci rend le débit de la suspension plus régulier. Ainsi, lorsque les suspensions sont atomisées, le ratio entre la quantité de suspension et la quantité de gaz d'atomisation à l'intérieur de la buse est plus constant. Or, ce ratio a une influence sur la taille des gouttelettes de suspension produites par la buse (voir partie IV.1.1.2). C'est pourquoi la taille des gouttelettes (et donc des granules) sera elle aussi plus homogène, ce qui produira donc des granules de span plus faible.

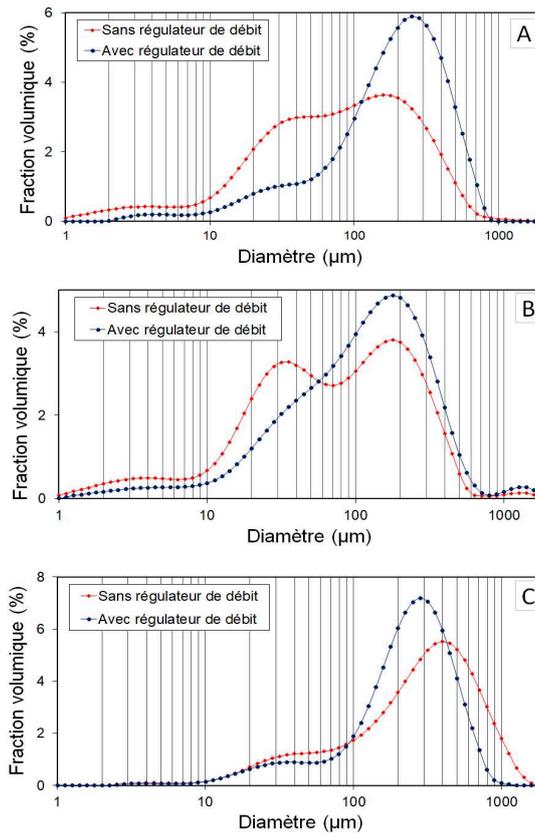


Figure 114 : Distribution de taille des granules obtenus par granulation cryogénique de suspensions de $TiO_2-Y_2O_3$ (0,5 %mp Darvan CN) avec ou sans régulateur de débit. A: 35%v, sans liant, B : 30%v, sans liant, C : 35%v, 1 %mp PEG 300.

IV.1.1.2. Effet des débits de suspension et de gaz d'atomisation

La buse d'atomisation de suspension du granulateur cryogénique possède deux paramètres de fonctionnement réglables :

- le débit de suspension envoyé dans la buse via la pompe péristaltique (par variation de la vitesse de rotation de la pompe),
- le débit d'air comprimé injecté dans la buse (par variation de la pression d'air comprimé, grâce au réglage de la vanne d'alimentation de la buse en air comprimé).

Pour évaluer l'effet de ces paramètres sur les granules produits, des suspensions de $TiO_2-Y_2O_3$ ont été granulées selon différents couples de conditions [débit de suspension ; pression d'air comprimé], tous les autres paramètres (taux de solide et formulation des suspensions) étant identiques. Les distributions de taille de ces lots de granules ont ensuite été comparées sur la Figure 115. Cette figure montre que tous les granules obtenus ont une distribution de taille monomodale, et que :

- la taille des granules augmente si le débit de suspension augmente. Cet effet peut être expliqué en considérant un volume défini de suspension. Plus sa vitesse de passage dans la buse d'atomisation sera élevée, moins il sera dispersé par l'atomisation, et plus les gouttelettes produites (et donc les granules) seront grosses.



- la taille des granules diminue si la pression d'air comprimé augmente. Cet effet est attribué au fait qu'une augmentation de la pression de gaz d'atomisation transmettra une énergie plus importante au liquide passant à travers la buse et permettra donc de disperser celui-ci en un nombre plus important de gouttelettes.

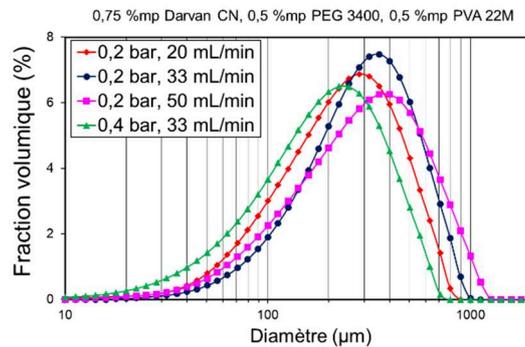


Figure 115 : Distribution de taille de granules issus de suspensions $TiO_2-Y_2O_3$ (35%v solide, 0,75 %mp Darvan CN, 0,5 %mp PEG 3400 + 0,5 %mp PVA 22M) pour différentes conditions de débit de suspension et de pression relative d'air comprimé.

Ces deux effets ont déjà été observés dans la littérature (voir partie I.4.6.1). Ces résultats montrent que le fait de modifier les débits de suspension et d'air comprimé est un moyen facile de contrôler la distribution de taille des granules formés. Dans le cadre de l'élaboration de granules de MOX, l'objectif est de former des granules ne contenant pas de fraction significative de fines (particules de taille inférieure à 10 μm au niveau de la distribution de tailles en volume), afin de limiter l'empoussièremement des boîtes à gants : les granulométries obtenues sont donc intéressantes pour une telle application.

De plus, le ratio entre le débit de suspension et la pression d'air comprimé est un facteur déterminant pour la taille des granules mais aussi pour leur span, comme illustré sur la Figure 116. Ces résultats indiquent que la taille moyenne des granules augmente avec le ratio débit de suspension / pression d'air comprimé. De plus, il existe une valeur de ce ratio pour lequel des granules de span minimal sont obtenus, lorsque la suspension et l'air comprimé sont injectés dans la buse à des débits équilibrés. Cependant, il serait nécessaire de réaliser d'autres expérimentations afin de compléter ces résultats et de vérifier si seul le ratio débit de suspension / pression d'air comprimé a un effet sur le span et le diamètre moyen des granules, ou si, à ratio égal, ces valeurs en elles-mêmes ont également une influence.

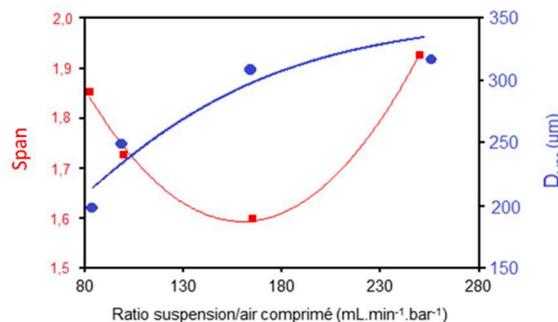


Figure 116 : Effet du ratio débit de suspension / pression d'air comprimé sur la taille moyenne des granules (en bleu) et leur span (en rouge). Suspension $TiO_2-Y_2O_3$, 35 %v. solide, 0,75 %mp Darvan CN, 0,5 %mp PVA22M + 0,5 %mp PEG3400.



IV.1.1.3. Conditions d'obstruction de la buse d'atomisation

Etant donné son faible diamètre (1 mm), la buse du granulater cryogénique est sujette à un risque d'obstruction dans certaines conditions d'utilisation, notamment lorsque la suspension utilisée est trop visqueuse et/ou si le ratio des débits de suspension et d'air comprimé est trop faible ou trop élevé. Pour les expériences de granulation cryogénique en actif (poudres UO_2 et PuO_2), l'obstruction de la buse lors de l'atomisation doit absolument être évitée car cela conduirait à une diminution du rendement de l'étape de conversion des suspensions en poudres granulées. De plus, lors du nettoyage de l'équipement, les débits de dose (radiations) reçus par l'opérateur seraient importants. Afin de quantifier le phénomène d'obstruction de la buse, des essais d'atomisation d'une même suspension concentrée $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (35 %v solide, 0,75% Darvan CN, 0,5 %mp PEG3400 + 0,5 %mp PVA22M) ont été réalisés selon différents couples de conditions [débit de suspension ; pression d'air comprimé], afin de déterminer dans quelles conditions expérimentales la buse s'obstrue. Les résultats sont présentés sur le Tableau 18.

		Débit de suspension (mL/min)					
		8,5	17	33	50	66	85
pression d'air (bar)	0,1	x	x	x	x	x	x
	0,2	x	v	v	v	x	x
	0,3	x	x	v	v	x	x
	0,4	x	x	v	v	x	x
	0,5	x	x	x	v	v	x
	0,6	x	x	x	x	x	x
	0,7	x	x	x	x	x	x

Tableau 18 : Occurrences d'obstruction de la buse d'atomisation selon les conditions d'atomisation utilisées, pour une suspension $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (15%at. Y, 35%v. solide, 0,75 %mp Darvan CN, 0,5 %mp PEG3400 + 0,5 %mp PVA22M).

Le Tableau 18 montre que le ratio pression d'air / débit de suspension doit se maintenir dans une certaine plage de valeurs (approximativement entre 80 et 200 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$) afin que la buse ne se bouche pas :

- s'il y a trop d'air par rapport à la suspension, celle-ci sèche directement dans la buse et l'obstrue,
- s'il y a trop de suspension par rapport à l'air, le liquide n'est pas évacué suffisamment vite hors de la buse et la pression de liquide augmente jusqu'à rupture d'une jonction de tuyaux.

La recherche (sur suspensions simulantes) du domaine de conditions d'atomisation idéales, a permis de déterminer que de telles conditions sont comprises dans l'ellipse verte apparaissant sur le Tableau 18.

Enfin, le risque de bouchage de la buse étant très élevé pour les suspensions à 40 %v de solide (quelles que soient les conditions d'atomisation), les expériences ont été essentiellement réalisées avec des suspensions à 35 %v de solide ou moins. Ces conditions optimales d'atomisation seront appliquées au cas de la granulation cryogénique de suspensions d' UO_2 et d' $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ (voir partie IV.2).

IV.1.2. Effets de la formulation des suspensions

IV.1.2.1. Viscosité et concentration de la suspension

IV.1.2.1.1. Taille des granules

La viscosité et le taux de solide des suspensions ont une forte influence sur la taille des granules collectés, comme montré sur la Figure 117 et la Figure 118, respectivement. Plus précisément, la taille des granules augmente avec la viscosité de la suspension et/ou avec le taux de solide. Ces deux phénomènes sont corrélés car la viscosité d'une suspension augmente avec son taux de solide. Pour des conditions d'atomisation identiques, lors de l'atomisation d'une suspension de viscosité élevée, une plus grande résistance au cisaillement sera exercée par la suspension vis-à-vis du gaz d'atomisation. Ainsi, un nombre plus faible de gouttelettes sera créé par désintégration de la suspension à ce moment-là, engendrant ainsi des gouttelettes de tailles plus importantes. Ces tendances ont déjà été observées dans la littérature dans le cas de l'atomisation séchage et de la granulation cryogénique (voir partie I.4.6.1). Par ailleurs, la Figure 118 montre que les suspensions ayant les taux de solide les plus élevés (35 %v) donnent des granules avec une distribution de taille plus proche d'une fonction gaussienne (span plus faible). Cet effet est attribué au fait qu'une viscosité élevée a plus tendance à réduire la formation de gouttelettes de petites tailles plutôt qu'à favoriser la création de gouttelettes de grandes tailles.

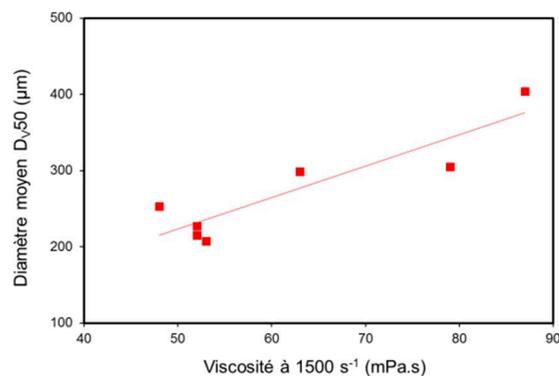


Figure 117 : Diamètre moyen volumique (D_{v50}) de granules TiO_2 - Y_2O_3 obtenus par granulation cryogénique de suspensions (35 %v solide, 0,5 %mp Darvan CN et teneurs variables de liants) en fonction de la viscosité de la suspension pour un taux de cisaillement égal à 1500 s^{-1} .

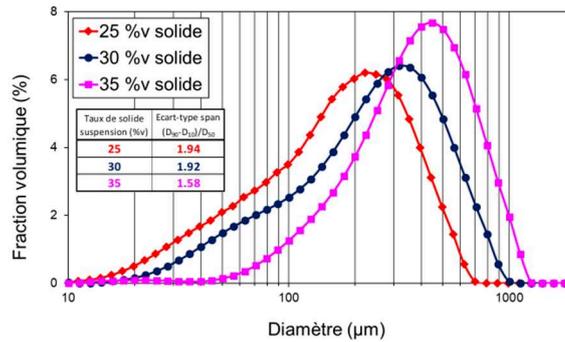


Figure 118 : Distributions de taille de granules $TiO_2-Y_2O_3$ obtenus par granulation cryogénique de suspensions contenant 0,75 %mp de Darvan CN et 1 %mp de PVA 22M, pour différents taux de solide dans les suspensions.

IV.1.2.1.2. Morphologie des granules

En outre, les expériences de granulation cryogénique ont montré que dans certaines conditions, les granules peuvent être de formes non sphériques ou difformes. De tels granules sont obtenus lorsque la suspension est trop visqueuse et/ou lorsque le ratio des débits de suspension et de gaz d'atomisation est trop élevé ou trop faible. Ces granules difformes peuvent être de deux types différents :

- granules « clusters » de très grande taille (> 1 mm) constitués de granules amalgamés, obtenus lorsque le débit de suspension et le débit de gaz d'atomisation sont très élevés (Figure 119 A) ou lorsqu'il y a eu fonte partielle des granules gelés avant ou lors de leur lyophilisation,
- granules en forme de bâtonnets ou d'aiguilles, obtenus lorsque la viscosité de la suspension est trop élevée (Figure 119 B).

En dehors de ces conditions, les granules ont toujours une forme sphérique (Figure 119 C et D). La présence de ces deux types de défauts dans les poudres granulées destinées au pressage est indésirable. En effet, les aiguilles sont très fines et donc volatiles et contribueraient à l'empoussièrement des boîtes à gants. De plus, leur forme en aiguille, morphologie très éloignée de celle d'une sphère, est connue dans la littérature pour diminuer la coulabilité des poudres qui en contiennent. D'autre part, les granules de très grande taille constitués d'amalgames de granules fusionnés ont une forme également très éloignée de la sphéricité parfaite, ce qui peut s'avérer néfaste pour le remplissage des matrices de pressage des pastilles et peut donc être une source potentielle de porosité résiduelle supplémentaire dans les crus pressés.

La formation des granules de type clusters (Figure 119 A) est causée par la coalescence des gouttelettes, qui a lieu durant leur vol, immédiatement après l'atomisation de la suspension. Ce type de granules a également été obtenu dans d'autres travaux de recherche (voir partie I.4.6.3). La coalescence des gouttelettes est due à une concentration en gouttelettes trop élevée dans le cône du spray sortant de la buse d'atomisation. Cette concentration dépend de deux facteurs :

- les débits de suspension et de gaz d'atomisation : si ces deux débits sont tous les deux trop élevés, le cône de spray sera trop concentré en gouttelettes, augmentant ainsi leur probabilité d'entrer en contact et de coalescer durant leur temps de vol,
- la géométrie de la buse d'atomisation : l'angle solide du cône de spray dépend du design de la buse d'atomisation elle-même. Si l'angle solide du cône est trop faible, la concentration en gouttelettes de suspension est élevée et cela favorise leur coalescence.

La tension de surface de la suspension (qui dépend elle-même de sa teneur en solide et de la nature et de la concentration en additifs organiques présents dans la suspension) a également une influence sur le temps pris par les gouttelettes de suspension pour atteindre une forme sphérique durant leur vol, ainsi que sur leur probabilité de coalescer à ce moment-là.

La formation de granules en forme de bâtonnets dépend quant à elle de la concentration en solide et de l'état de dispersion de la suspension. Si la suspension est trop concentrée et/ou mal dispersée, des flocs ou des agglomérats de particules peuvent se former et faire augmenter la viscosité et obstruer partiellement la buse. L'atomisation n'engendre alors plus uniquement des gouttelettes sphériques mais favorise aussi la formation de bâtonnets ou d'aiguilles lorsque des agglomérats passent par l'embout de la buse. Des granules longs et filiformes sont alors obtenus, comme illustré sur la Figure 119 B. Ce type de granules a également été obtenu par atomisation-séchage ainsi que pour d'autres études réalisées par granulation cryogénique (voir partie I.4.6.3).

Dans toute la suite de l'étude, tous les lots de granules présentés ne contiennent que des granules sphériques.

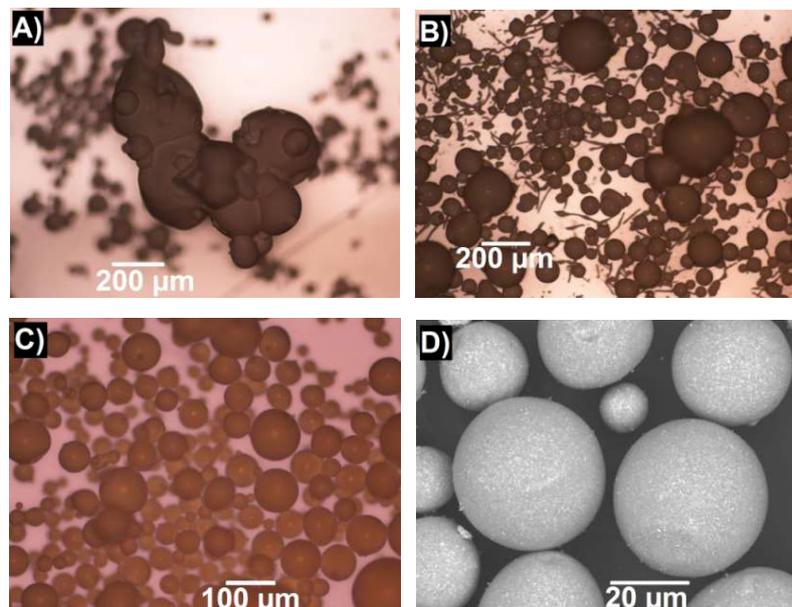


Figure 119 : Exemples de granules de $TiO_2-Y_2O_3$ (microscope optique) obtenus par granulation cryogénique de suspension de différentes viscosités selon différentes conditions d'atomisation. A : cluster de granules, B : granules bâtonnets (parmi des granules sphériques), C : granules sphériques, D : granules sphériques (MEB).

IV.1.2.1.3. Porosité des granules

Les observations au MEB de sections de granules de $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (Figure 120) montrent qu'aucun lot de granules ne présente de grande cavité centrale (granules type « cœur vide / coquille »). Les granules de $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ présentent une porosité interne fine et répartie assez uniformément dans l'ensemble du volume du granule. Certains granules présentent tout de même des zones de porosité plus ou moins forte. L'origine de ce phénomène, dû à la progression radiale du front de congélation, est expliquée dans la partie I.4.6.2.

La porosité des granules est fortement dépendante du taux de solide des suspensions. Lorsque le taux de solide de la suspension augmente, la porosité interne totale et la taille moyenne des pores des granules diminue, comme montré sur la Figure 120, la Figure 121 et la Figure 123 (Les pores apparaissent en noir sur les micrographies de ces figures).

Ces deux observations peuvent être expliquées par le fait que plus la suspension est concentrée en solide, plus les distances interparticules sont faibles et plus les cristaux de glace formés sont petits lorsque la gouttelette de suspension entre en contact avec l'azote liquide. De ce fait, les distances entre particules de poudre dans les granules gelés sont significativement plus courtes. Durant la lyophilisation de la glace, il n'y a pas de mouvement ou de migration des particules. De ce fait, la distance interparticules dans les granules lyophilisés est elle aussi plus courte, et en conséquence, la porosité des granules sera plus faible et leur surface sera plus lisse.

La Figure 123 montre également que la porosité intragranulaire (mesurée par intrusion de mercure) est centrée sur environ 200 nm. Cette valeur est proche de celle des cristallites des poudres de TiO_2 et Y_2O_3 qui constituent les granules (voir Figure 65 et Tableau 13), comme constaté dans la littérature (voir partie I.4.6.2). De plus, cette taille de pores est optimale pour des granules destinés au pressage uniaxial, leur conférant une bonne compressibilité durant le pressage [79]. La porosité interne des granules a été évaluée à environ 70 % par cette même technique de caractérisation. Ce taux de porosité ne varie que de manière très faible selon la formulation organique choisie (type et teneur de liant et de dispersant).

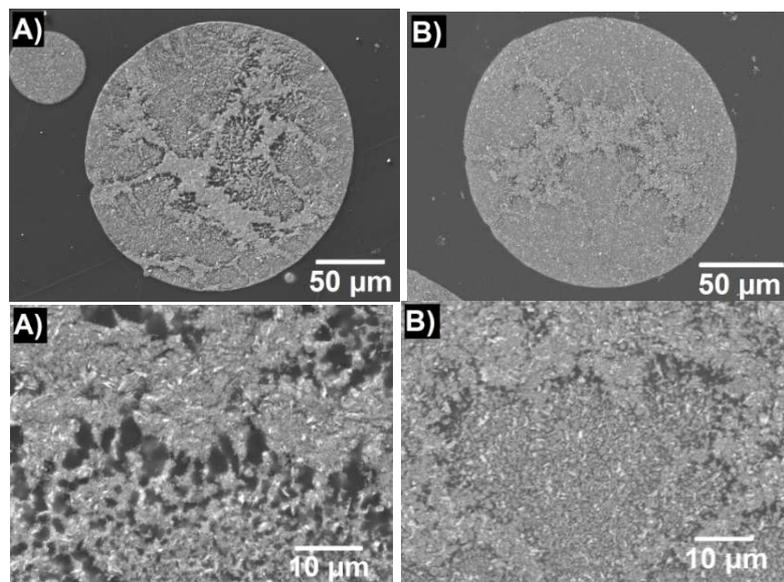


Figure 120 : Micrographies MEB de granules issus de la granulation cryogénique de suspensions de $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ contenant A : 30 %v solide et B : 35 %v solide. Les deux suspensions contiennent également 0,75 %mp de Darvan CN et 1 %mp de PVA 22M. Les pores apparaissent en noir sur les micrographies.

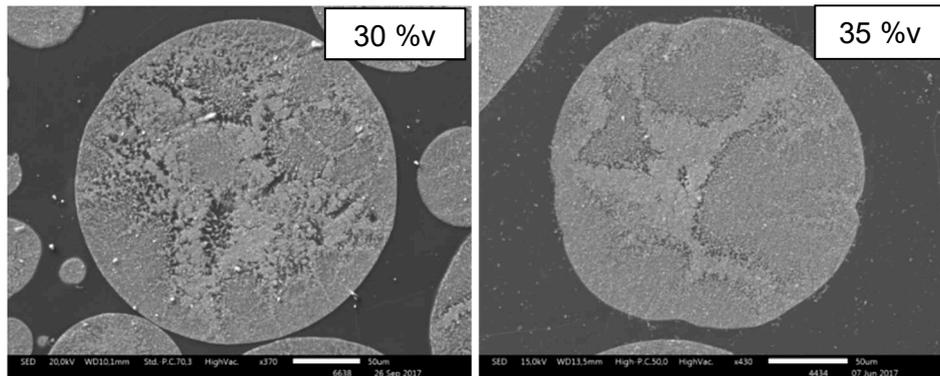


Figure 121 : Micrographies MEB de granules issus de la granulation cryogénique de suspensions de $TiO_2-Y_2O_3$. A gauche : 30 %v solide, 0,75 %mp Darvan CN, 1 %mp PVA22M. A droite : 35 %v solide, 0,5 %mp Darvan CN, 3 %mp PEG3400.

Les granules issus de suspensions à faibles taux de solide (30 %v ou moins) peuvent présenter des pores de forme colonnaires ou longilignes (voir Figure 122, les pores colonnaires sont signalés par des flèches rouges). Certains auteurs ont observé des caractéristiques similaires dans des granules obtenus par granulation cryogénique. Ces pores colonnaires sont dus à la croissance des cristaux de glace selon une direction préférentielle lorsque l'eau de la gouttelette atomisée gèle en arrivant dans l'azote liquide (voir parties I.4.5.2 et I.4.6.2). L'effet de ces pores colonnaires sur le comportement au pressage des granules n'a pas encore été étudié de manière approfondie dans la littérature.

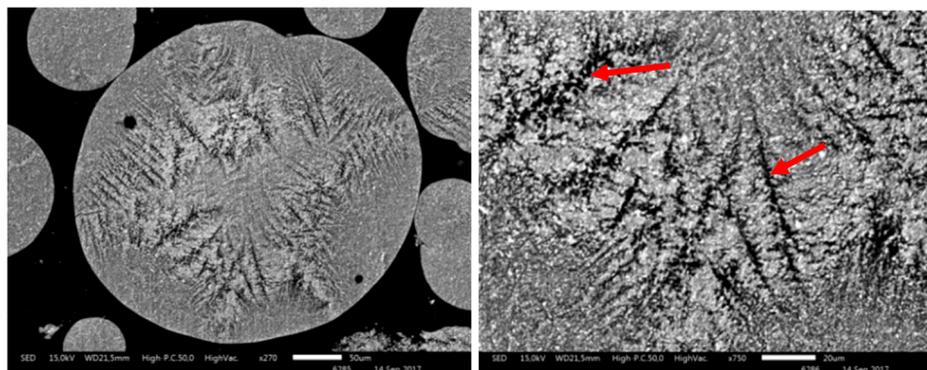


Figure 122 : Micrographies MEB d'enrobés polis de granules issus de la granulation cryogénique de suspensions de $TiO_2-Y_2O_3$ (0,5 %mp Darvan CN, 1,5 %mp PEG3400 + 1,5 %mp PVA31M) à 30 %v solide. Les pores colonnaires sont signalés par des flèches rouges.

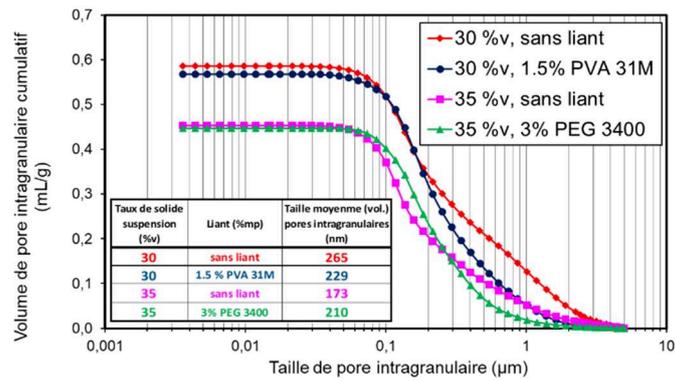


Figure 123 : Distribution de taille des pores intragranulaires (porosimétrie par intrusion de mercure) de granules de $TiO_2-Y_2O_3$ issus de la granulation cryogénique de suspensions de différentes formulations.

IV.1.2.1.4. Aspect de surface des granules

Le taux de solide des suspensions de $TiO_2-Y_2O_3$ a également un effet sur l'aspect de surface des granules. Tous les lots de granules synthétisés ont été observés au microscope optique et certains également au MEB, afin d'évaluer la rugosité de leur surface. Il apparaît que de manière générale, la surface des granules est d'autant plus lisse et compacte que le taux de solide de la suspension dont ils sont issus est élevé, comme illustré par la Figure 124. Les raisons de ce phénomène sont identiques à celles qui gouvernent la porosité interne des granules et ont été expliquées dans la partie IV.1.2.1.3.

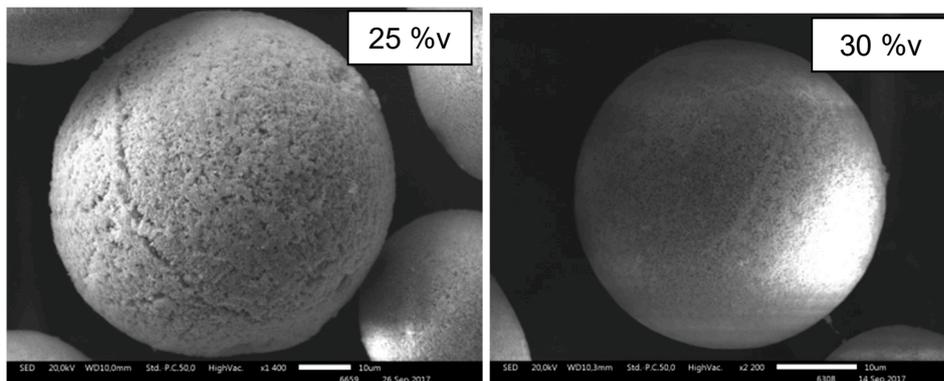


Figure 124 : Micrographies MEB de granules issus de la granulation cryogénique de suspensions de $TiO_2-Y_2O_3$ (0,75 %mp Darvan CN, 1 %mp PVA22M) à 25 %v de solide (gauche) et 30%v de solide (droite).

IV.1.2.2. Effet des liants

Il est attendu que l'incorporation de liants dans les formulations de suspensions de $TiO_2-Y_2O_3$ apporte au procédé étudié les avantages suivants :

- limiter l'effritement des granules (minimisation de la production de poussières fines volatiles et disséminantes),
- assurer la tenue mécanique des pastilles crues (moins d'écaillage, éclat ou fissuration),
- minimiser la pression de compaction des granules lors de la mise en forme des crus et ainsi limiter l'usure des outils de pressage.

Pour cette raison, il est nécessaire d'évaluer les effets de ces liants sur plusieurs caractéristiques des granules obtenus à partir des suspensions formulées avec ces liants.

IV.1.2.2.1. Taille des granules

La distribution de taille des granules a été évaluée en fonction de la nature et de la concentration de différents liants PEG ou PVA présents dans les formulations de suspensions $TiO_2-Y_2O_3$ (Figure 125 et Figure 126). La Figure 125 montre que la masse molaire du liant PEG utilisé a une nette influence sur la distribution de taille des granules collectés, en particulier sur la taille des granules de faible diamètre. Le PEG 300 n'a pas d'effet sur celle-ci. Les PEG 3400 et 6000 diminuent la largeur de distribution de tailles des granules de manière identique, en supprimant la fraction des petits granules (10 à 50 μm). Le PEG 3400 sera privilégié car il induit une plus faible augmentation de viscosité des suspensions que le PEG 6000 (voir Figure 108 et partie III.2.3). Une quantité comprise entre 1 et 3 %mp de PEG 3400 est nécessaire pour avoir une distribution de taille monomodale.

En ce qui concerne les liants PVA (seuls ou en mélanges PEG-PVA), les distributions de tailles des lots contenant du PVA sont assez similaires et le $D_{v,50}$ est supérieur à 250 μm (Figure 126). Les lots contenant 0,5 %mp de PVA 22M ou 31M conduisent à une distribution de taille monomodale de faible span et dont le $D_{v,50}$ se situe vers 250 à 300 μm . Le PVA 22M sera privilégié car il induit une plus faible augmentation de viscosité des suspensions que le PVA 31M (voir partie III.2.3). La présence de liants dans les granules a pour effet de renforcer les liaisons entre particules élémentaires d'un même granule, ce qui limite la création de fines par abrasion de leur surface lorsque les granules bougent et frottent les uns contre les autres [57,59].

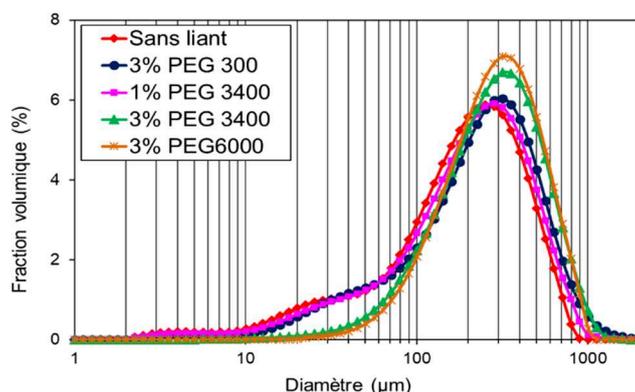


Figure 125 : Distributions de taille de granules obtenus par granulation cryogénique de suspensions $TiO_2-Y_2O_3$ (35 %v solide, 0,5 %mp Darvan CN) selon le type et la quantité de liant utilisés.

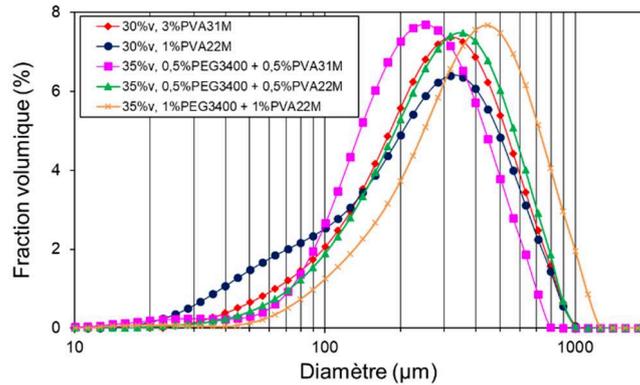


Figure 126 : Distributions de taille de granules obtenus par granulation cryogénique de suspensions $TiO_2-Y_2O_3$ (30 ou 35 %v de solide et 0,75 %mp Darvan CN) selon le type et la quantité de liants utilisés.

IV.1.2.2.2. Aspect de surface des granules

L'incorporation de liants dans les formulations de suspensions de $TiO_2-Y_2O_3$ a également un effet sur l'aspect de surface des granules produits. Cette caractéristique peut avoir une influence sur la coulabilité des poudres granulées : un aspect de surface lisse et régulier confèrera une coulabilité supérieure. Les résultats indiquent que les liants de masses molaires moyennes à élevées (PEG 3400 et PVA 22M) permettent d'obtenir des granules dont l'aspect de surface est plus régulier et plus lisse que celui des granules qui contiennent un liant de faible masse molaire (PEG 300), ou aucun liant (Figure 127). Pour le PEG 3400, la Figure 127 montre qu'une quantité de liant comprise entre 1 et 3 %mp est nécessaire pour conférer aux granules une surface lisse et exempte de particules fines satellites. Dans le cas du PVA 22M, les granules ont un aspect de surface lisse pour une teneur au moins égale à 0,5 %mp.



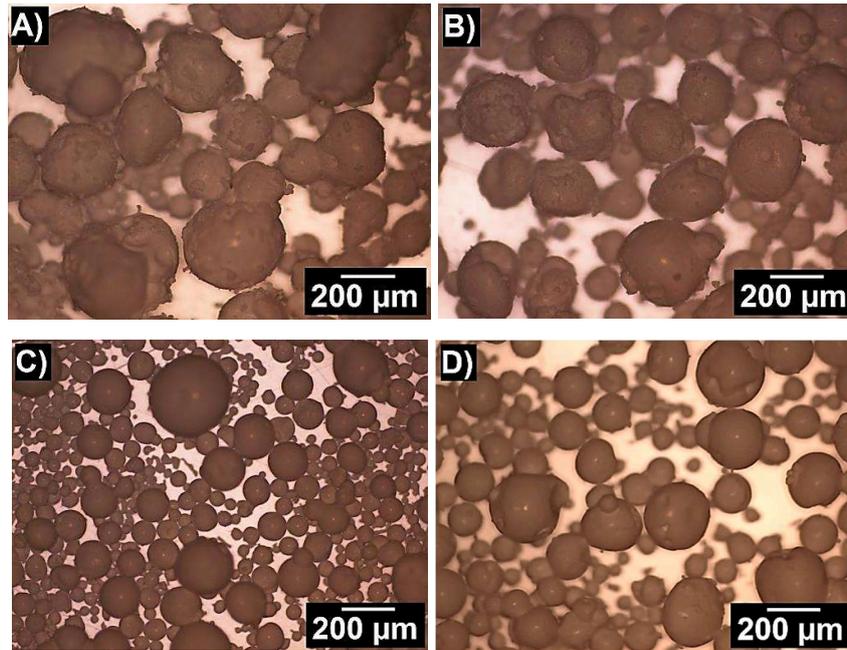


Figure 127 : Granules de $TiO_2-Y_2O_3$ issus de la granulation cryogénique de suspensions contenant 35 %v de solide, 0,5%mp de Darvan CN et différents liants. A : 3% mp PEG300, B : 1 %mp PEG3400, C : 3 %mp PEG3400, D : 0,5 %mp PVA 22M + 0,5 %mp PEG3400.

IV.1.2.2.3. Porosité des granules

La Figure 123 montre que la présence de liant dans les granules a pour effet de resserrer la distribution de taille des porosités intragranulaires en réduisant la quantité de pores de grandes dimensions (entre 0,3 et 2 μm), probablement en renforçant les liaisons entre particules et en les collant ensemble de manière plus rapprochée.

IV.1.3. Caractérisations des granules

IV.1.3.1. Coulabilité

La coulabilité des granules est un paramètre important en vue de l'étape de pressage uniaxial. En effet, la matrice de la presse doit être remplie rapidement, de manière rasante, uniformément et sans laisser de vides importants. La coulabilité des granules de $TiO_2-Y_2O_3$ a été évaluée par détermination du rapport de Hausner H (voir partie II.2.5), en utilisant l'équation ci-dessous :

$$H = \frac{\rho_t}{\rho_v} \quad (\text{Eq 4.1})$$

où H est le rapport de Hausner de la poudre granulée considérée, ρ_v désigne sa masse volumique vrac (non tassée) et ρ_t désigne sa masse volumique tassée. Cette méthode a été choisie car sa mise en pratique est simple et qu'elle donne des résultats fiables et

reproductibles [137,138]. Les résultats (Figure 128) indiquent que tous les lots de granules présentent des rapports de Hausner inférieurs à 1,118 ($\pm 0,002$), avec une valeur moyenne de 1,071. Dans la littérature, les poudres destinées au pressage sont considérées comme ayant une coulabilité optimisée si leur rapport de Hausner est inférieur à 1,125 [70, 138]. Tous les lots de granules de $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ peuvent donc être considérés comme ayant une coulabilité optimisée.

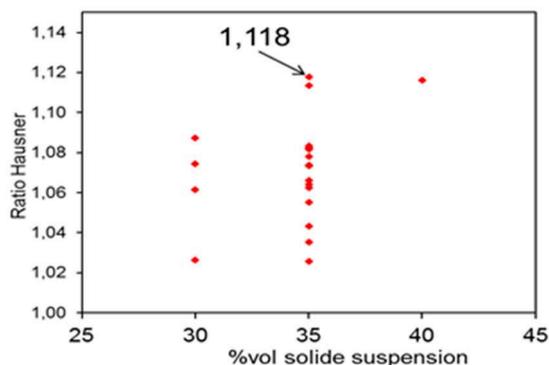


Figure 128 : Rapports de Hausner de différents lots de poudres obtenues par granulation cryogénique de suspensions $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$.

IV.1.3.2. Homogénéité chimique

Un des objectifs de l'élaboration de granules par granulation cryogénique est d'avoir une répartition chimique homogène des deux oxydes au sein des granules. Ainsi, certains lots de granules obtenus à partir de suspensions concentrées de $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ont fait l'objet d'analyses MEB-EDS afin de s'assurer de la répartition homogène des éléments titane et yttrium à l'intérieur de ceux-ci (Figure 129). Ces cartographies EDS montrent que la répartition entre le titane et l'yttrium est homogène dans les granules. Ce résultat prouve que :

- les deux poudres TiO_2 et Y_2O_3 sont mélangées de manière très uniforme et intime lors de la préparation des suspensions destinées à la granulation cryogénique,
- cette répartition uniforme entre TiO_2 et Y_2O_3 est conservée lors de la granulation cryogénique. Il n'y a pas de migration préférentielle d'un des deux types de particules durant cette opération.

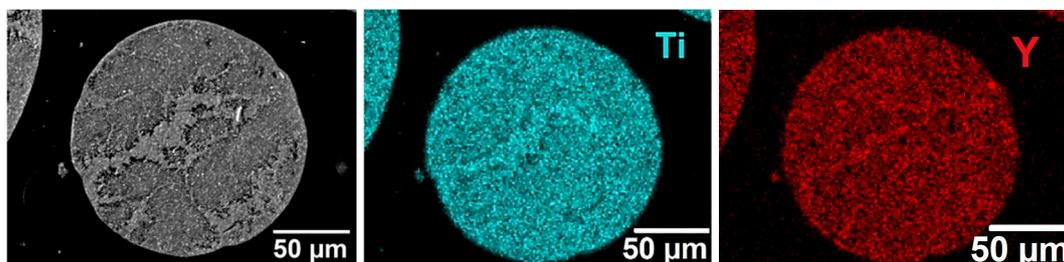


Figure 129 : Cartographie MEB-EDS d'une coupe d'un granule de $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ obtenu par granulation cryogénique d'une suspension contenant 35 %v de solide, 0,75 %mp de Darvan CN, 0,5 %mp de PEG 3400 et 0,5 %mp de PVA 22M. Le titane est représenté en bleu (raie $\text{K}\alpha_1$) et l'yttrium en rouge (raie $\text{L}\alpha_1$).

IV.1.3.3. Cinétique de lyophilisation

Pour optimiser le procédé de granulation cryogénique, l'étape de lyophilisation des granules (sublimation de la glace) a été étudiée. La cinétique de lyophilisation a été évaluée afin que le temps de séjour des granules gelés dans le lyophilisateur soit le plus faible possible pour garantir une cadence de production suffisante, tout en produisant des granules contenant une humidité résiduelle faible.

Des suspensions concentrées de $TiO_2-Y_2O_3$ (35%v solide, 0,5 %mp Darvan CN) ont été granulées puis lyophilisées pendant différentes durées, dans des conditions strictement identiques (épaisseur de lit de poudre d'environ 5 mm, masse de poudre d'environ 30 g). Ensuite, les granules obtenus ont été analysés par ATG afin de déterminer leur taux d'humidité résiduelle (Figure 130).

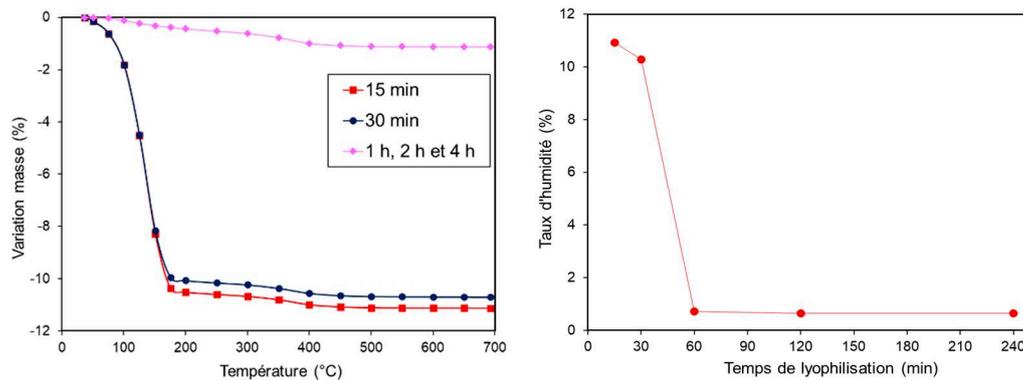


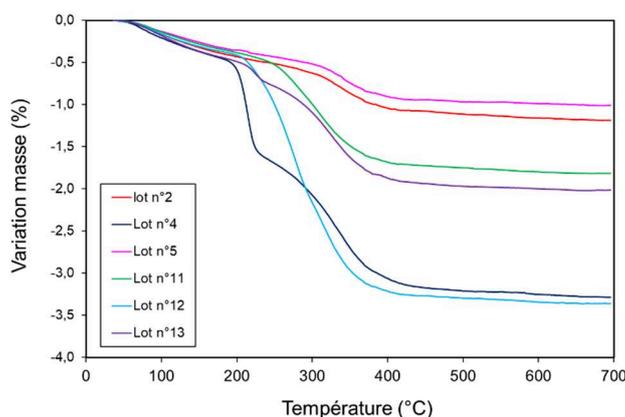
Figure 130 : ATG (gauche) et taux d'humidité résiduelle (droite) de granules issus de la granulation cryogénique de suspensions $TiO_2-Y_2O_3$ (35%v solide, 0,5 %mp Darvan CN) en fonction de la durée de lyophilisation.

La Figure 130 montre que le temps optimal de lyophilisation des granules est situé à environ 60 minutes. Le taux d'humidité résiduelle minimal dans les conditions mises en œuvre est de 0,6 %m. Ce taux n'évolue plus lorsque la lyophilisation se poursuit au-delà de cette durée. Cependant, la lyophilisation étant un échange solide-gaz, sa cinétique dépend de la surface spécifique des granules et donc de leur taille, ainsi que de l'épaisseur du lit de granules lors de la lyophilisation. En outre, le temps de lyophilisation des granules gelés augmente sensiblement avec leur teneur en eau. Ainsi, une expérience a montré que les granules issus de suspensions plus faiblement concentrées en solide (30 %v) nécessitent une lyophilisation plus longue (de l'ordre de 1h30) que ceux issus de suspensions plus fortement concentrées (35 %v).

IV.1.3.4. Taux d'incorporation de liant lors de la granulation

Afin de mieux caractériser les granules de $TiO_2-Y_2O_3$, des analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées sur les additifs organiques utilisés pour leur synthèse (Darvan CN, PEG et PVA) afin de connaître le taux de résidus, ainsi que sur certains lots de granules en suivant un traitement thermique identique (rampe de 5°C/min jusqu'à 700°C, sous balayage d'air à un débit de 20 mL/min). Ces données ont permis de déterminer l'humidité résiduelle après lyophilisation ainsi que le taux de liant présent dans les granules finaux, afin de le comparer à celui utilisé pour la réalisation des suspensions concentrées. Le rendement d'incorporation des liants peut ainsi être quantifié afin de déterminer quelle

proportion de liant est perdue au cours du procédé (pertes de liant potentielles lors de la lyophilisation). Les résultats sont présentés sur la Figure 131.



Lot n°	Taux de solide suspension (%v)	Teneur de Darvan CN (%)	Liant(s) introduits	%mp total additifs	Perte de masse finale à 700°C (%)	Humidité résiduelle (%)
2	30	0,5	sans	0,5	1,18	0,77
5	35	0,5	sans	0,5	1,01	0,61

Lot n°	Taux de solide suspension (%v)	Teneur de Darvan CN (%)	Liant(s) introduits	Taux de liant(s)	Taux de liant(s)	Rendement d'incorporation de liant (%)
				avant granulation (%)	après granulation (%)	
4	30	0,5	3% PVA31M	3,00	2,53	84
11	35	0,5	1% PEG3400	1,00	0,93	91
12	35	0,5	3% PEG3400	3,00	2,70	90
13	35	0,75	0,5% PEG3400 + 0,5% PVA22M	1,00	0,93	93

Figure 131 : Détermination du taux d'humidité résiduelle des granules et du rendement d'incorporation des liants par ATG de plusieurs lots de granules.

La Figure 131 montre que les granules contiennent environ 0,6 à 0,8 % d'humidité résiduelle après l'étape de lyophilisation. Le taux d'incorporation des liants (rapport entre la teneur en liant contenue dans les granules finaux et celle contenue dans la suspension, teneurs exprimées par rapport à la masse de poudre sèche) est de l'ordre de 90 %, ce qui signifie que la grande majorité du liant utilisé dans la formulation se retrouve dans les granules finaux.

IV.1.4. Synthèse des résultats – identification des meilleures formulations

Afin d'identifier les formulations de suspensions et les conditions de granulation conduisant aux granules les plus aptes au pressage, tous les lots produits lors de cette étude sur simulants ont été évalués selon six critères différents (voir Tableau 19) :

- taille moyenne (en volume),
- valeur de span relative à la distribution granulométrique (en volume),
- aspect de surface,



- présence ou absence de fines en forme d'aiguille,
- présence ou absence d'amalgames de granules fusionnés de grande taille,
- risque de bouchage de la buse d'atomisation.

Au regard du cahier des charges, les paramètres expérimentaux les plus pertinents à contrôler pour le processus de granulation cryogénique sont d'une part la taille moyenne, le span et la distribution de taille des granules (pour l'étape de pressage et pour la prévention de l'empoussièrement), et d'autre part l'aspect de surface et la morphologie des granules (pour des considérations de coulabilité et de transitivité des granules).

Le Tableau 19 permet d'identifier les lots de granules présentant les caractéristiques les plus intéressantes pour le pressage. Les quatre lots conduisant aux caractéristiques souhaitées sont surlignés en bleu dans le Tableau 19 et présentés en détails dans le Tableau 20.

n° de lot	%v solide	%mp Darvan CN	% liants	Pression relative air comprimé (bar)	Débit suspension (ml/min)	D50 (µm)	Span	Aspect surface	Fines type « aiguilles »	Amalgames granules fusionnés	Risque bouchage de buse
1	30	0,5	1%PEG300	0,2	33	146	2,78	rugueux	non	non	faible
2	30	0,5	sans	0,2	33	126	2,64	rugueux	non	non	faible
3	30	0,5	1,5%PEG3400 + 1,5%PVA31M	0,2	33	296	1,66	lisse	non	oui	faible
4	30	0,5	3%PVA31M	0,2	33	380	1,72	lisse	non	oui	faible
5	35	0,5	sans	0,2	33	207	2,18	rugueux	non	non	faible
6	35	0,5	1%PEG3400 + 1%PVA22M	0,2	33	333	1,52	lisse	oui	non	élevé
7	35	0,5	0,5%PEG3400 + 0,5%PVA31M	0,2	33	247	1,55	boursoufflé	peu	oui	faible
8	35	0,5	1%PEG300	0,2	33	215	2,20	très rugueux	non	non	faible
9	35	0,5	3%PEG6000	0,2	33	305	1,69	lisse	non	non	élevé
10	35	0,5	3%PEG300	0,2	33	253	2,16	très rugueux	non	non	faible
11	35	0,5	1%PEG3400	0,2	33	227	2,17	rugueux	non	non	faible
12	35	0,5	3%PEG3400	0,2	33	299	1,82	lisse	non	non	faible
13	35	0,75	0,5%PEG3400 + 0,5%PVA22M	0,2	33	315	1,60	lisse	non	non	faible
14	35	0,75	0,5%PEG3400 + 0,5%PVA22M	0,2	20	251	1,73	lisse	oui	oui	moyen
15	35	0,75	0,5%PEG3400 + 0,5%PVA22M	0,2	50	320	1,93	rugueux	non	oui	moyen
16	35	0,75	0,5%PEG3400 + 0,5%PVA22M	0,4	33	204	1,85	lisse	oui	oui	moyen
17	35	0,75	1%PEG3400 + 1%PVA22M	0,2	33	404	1,58	lisse	oui	oui	faible
18	35	0,75	1%PEG3400 + 1%PVA22M	0,4	50	269	2,00	lisse	peu	oui	faible
19	35	0,75	1%PEG3400 + 1%PVA22M	0,2	17	252	1,63	lisse	oui	non	moyen
20	40	0,5	1%PEG300	0,2	33	255	1,85	très rugueux	oui	non	élevé
21	30	0,75	0,5%PEG3400 + 0,5%PVA22M	0,2	33	314	1,60	boursoufflé	non	oui	faible
22	30	0,75	1%PVA22M	0,2	33	266	1,94	lisse	non	oui	faible
23	30	0,75	1%PVA22M	0,2	17	168	1,93	lisse	non	non	faible
24	30	0,75	1%PVA22M	0,4	33	174	2,04	lisse	non	non	faible
25	35	0,5	3%PEG3400	0,2	20	182	1,77	boursoufflé	oui	oui	moyen
26	35	0,5	3%PEG3400	0,4	33	201	1,75	boursoufflé	oui	oui	moyen
27	25	0,75	1%PVA22M	0,2	33	186	1,95	lisse	non	non	faible

Tableau 19 : Evaluation des lots de granules de TiO_2 - Y_2O_3 obtenus par granulation cryogénique selon l'adéquation de leurs principales caractéristiques avec celles désirées.



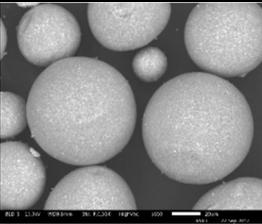
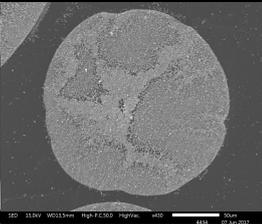
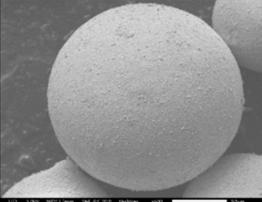
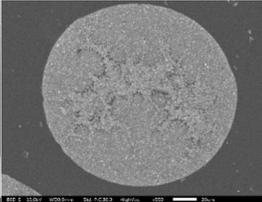
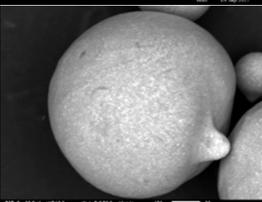
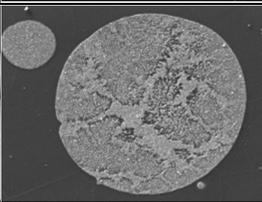
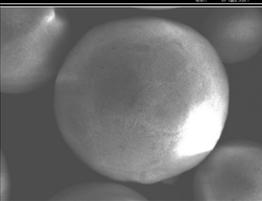
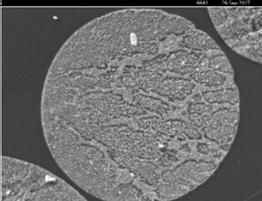
n° de lot	%v solide	%mp Darvan CN	% liants	Pression relative air comprimé (bar)	Débit suspension (mL/min)	Micrographie MEB surface granules	Micrographie MEB intérieur granules
12	35	0,5	3% PEG3400	0,2	33		
13	35	0,75	0,5% PEG3400 + 0,5% PVA22M	0,2	33		
23	30	0,75	1% PVA22M	0,2	17		
24	30	0,75	1% PVA22M	0,4	33		

Tableau 20 : Micrographies MEB des meilleurs lots de granules de TiO_2 - Y_2O_3 obtenus par granulation cryogénique.

En conclusion, les essais de granulation cryogénique utilisant des poudres simulantes TiO_2 et Y_2O_3 ont permis de déterminer les conditions expérimentales optimales pour obtenir des granules aux caractéristiques (taille, morphologie, porosité, aspect de surface) désirées. En particulier, des relations entre les formulations des suspensions (taux de solide, nature et teneur en liants) et les conditions d'atomisation (débits de suspension et d'air comprimé) ont pu être établies avec les caractéristiques des granules collectés. Par la suite, ce retour d'expérience est appliqué au cas de la granulation de suspensions d' UO_2 et d' UO_2 - PuO_2 .

IV.2. Granulation cryogénique de suspensions d' UO_2 et d' UO_2 - PuO_2

IV.2.1. Choix des conditions expérimentales

Le procédé de granulation cryogénique a été appliqué à des suspensions concentrées de poudres d' UO_2 et d' UO_2 - PuO_2 . Ces suspensions ont été préparées selon le même protocole que les suspensions concentrées de TiO_2 - Y_2O_3 , détaillé en partie II.2.1.2. Le taux de solide de

toutes les suspensions concentrées actives destinées à la granulation cryogénique est de 30 %v. Ce taux a été choisi d'après les résultats obtenus par l'étude des propriétés rhéologiques des suspensions concentrées d'UO₂ (partie III.2.1.2) et également d'après les résultats obtenus sur la granulation cryogénique des suspensions de TiO₂-Y₂O₃ (partie IV.1). Ces résultats ont respectivement montré qu'il était possible de préparer des suspensions d'UO₂ contenant 30 %v de solide dont la viscosité reste faible (< 250 mPa.s à 1500 s⁻¹), et qu'un tel taux de solide conduisait à des granules ayant une porosité résiduelle, une taille et une morphologie correspondant à celles désirées (granules sphériques, de taille monomodale et de Dv50 d'environ 250 μm, poreux à 70 %) De plus, ce taux de solide a été choisi afin de minimiser les quantités de PuO₂ nécessaires, dans le cas de l'élaboration de granules d'UO₂-PuO₂. En effet, les résidus de suspensions concentrées accrochent moins aux parois internes des tuyaux quand celles-ci sont moins concentrées en solide, ce qui permet ainsi de diminuer la quantité de suspension retenue à l'intérieur des tuyaux.

Le liant utilisé pour la granulation cryogénique des suspensions actives est le PEG 3400. Ce liant a été sélectionné préférentiellement au PVA 22M pour les raisons suivantes :

- sa capacité à donner des granules sphériques et ayant un aspect de surface lisse (partie IV.1.2.2),
- son influence limitée sur le potentiel zêta des particules (partie III.1.6) et sur la viscosité des suspensions (partie III.2.3).

Enfin, les conditions d'atomisation mises en œuvre pour la granulation cryogénique des suspensions actives (UO₂ et UO₂-PuO₂) ont été les suivantes :

- débit de suspension fixé à 33 mL/min,
- pression relative de gaz d'atomisation égale à 0,2 bar.

Ces conditions d'atomisation ont été choisies car elles n'ont pas engendré de granules difformes (amalgames ou aiguilles) lors de la granulation cryogénique des suspensions TiO₂-Y₂O₃ (Tableau 19).

IV.2.2. Granules d'UO₂

Préliminairement à l'élaboration de granules d'UO₂-PuO₂, des granules d'UO₂ VSL ont été préparés par granulation cryogénique, et ce pour deux raisons :

- s'assurer que le procédé de granulation cryogénique produit des granules aux caractéristiques satisfaisantes avec cette poudre seule,
- étudier le frittage de compacts obtenus à partir de ces granules (voir chapitre 5), dans le but d'évaluer l'élimination des additifs organiques et les éventuels problèmes de gonflement qui pourraient se poser durant cette étape, dus à la présence d'additifs organiques.



Les expérimentations préliminaires de granulation cryogénique de suspensions d'UO₂ permettent de réduire le nombre d'expérimentations de granulation de suspensions d'UO₂-PuO₂ et donc de limiter la quantité de poudre de PuO₂ utilisée. Ainsi, des granules d'UO₂ VSL ont été obtenus par granulation cryogénique de suspensions, dont les caractéristiques sont présentées dans le Tableau 21.

Poudre brute	Taux de solide suspension (%v)	Dispersant	Liant	Débit de suspension (mL/min)	Pression relative de gaz d'atomisation (bar)
UO ₂ VSL	30	0,7 %mp Duramax D3005	aucun	33	0,2
UO ₂ VSL	30	0,7 %mp Duramax D3005	1 %mp PEG3400	33	0,2
UO ₂ VSL	30	1% mp Duramax D3005	3% mp PEG3400	33	0,2

Tableau 21 : Formulations et conditions d'atomisation des suspensions d'UO₂ VSL pour granulation cryogénique.

Les granules obtenus sont représentés sur la Figure 132. Les images au microscope optique indiquent que tous les lots de poudres granulées sont constitués de granules ayant une bonne sphéricité et un aspect de surface relativement lisse (pas de granules satellites collés sur la surface des granules de grande taille, pas d'arrachements de surface). Il est cependant à noter la présence d'une faible proportion de granules difformes ou bosselés dans chacun des lots. La taille moyenne des granules semble être située entre 200 et 300 µm, avec la présence de granules de petite taille (50 – 100 µm) ainsi que de gros granules pouvant dépasser les 500 µm de diamètre. Les lots sont exempts de fines (particules de diamètre inférieur à 20 µm) et ont tous une très bonne coulabilité (constatée en pratique). Les résultats de la Figure 132 montrent que la teneur en liant PEG3400 ne semble pas avoir une influence significative sur la taille ou la morphologie des granules.

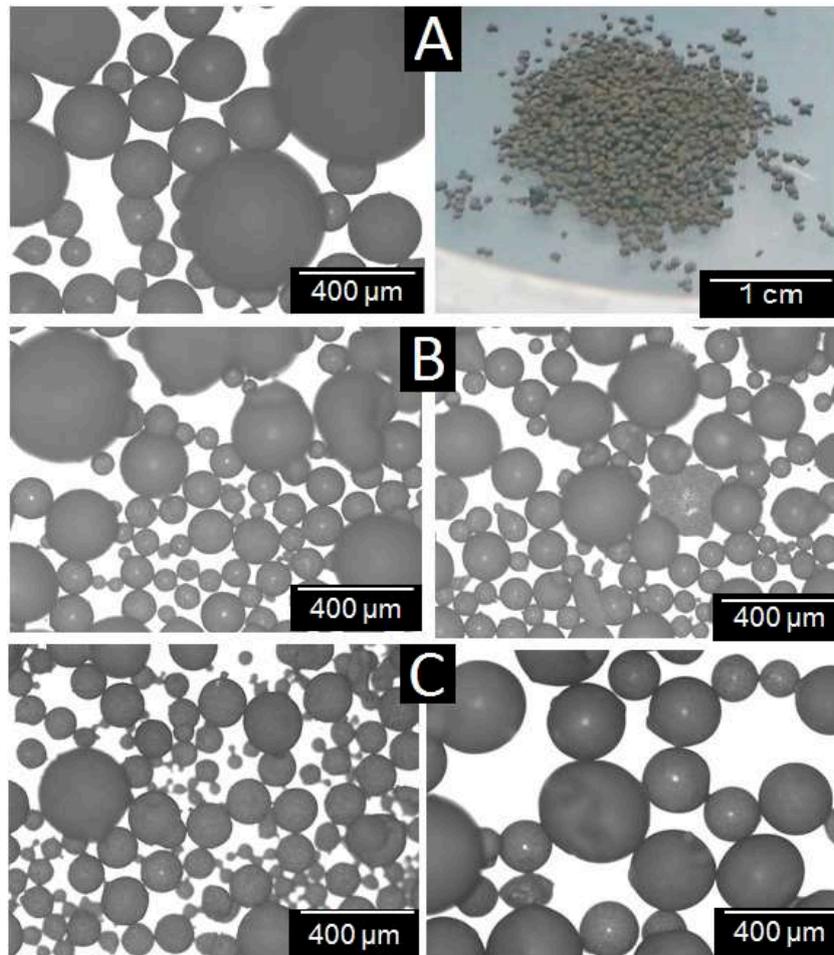


Figure 132 : Granules d'UO₂ VSL obtenus par granulation cryogénique de suspension d'UO₂ VSL (30 %v solide), contenant : A : 0,7 %mp Duramax D3005 et aucun liant, B : 0,7 %mp Duramax D3005 et 1 %mp PEG3400, C : 1 %mp Duramax D3005 et 3 %mp PEG3400.

IV.2.3. Granules d'UO₂-PuO₂

Des suspensions d'UO₂-PuO₂ ont été également granulées dans des conditions expérimentales identiques en tous points à celles mises en œuvre pour la granulation des suspensions d'UO₂ VSL. Deux suspensions d'UO₂-PuO₂ différentes ont été préparées, puis granulées. Leurs caractéristiques sont présentées dans le Tableau 22. Le liant PEG3400 a été utilisé à une teneur de 1 %mp dans les suspensions d'UO₂-PuO₂. Les raisons de ce choix proviennent des résultats de l'étude du frittage et du recuit des pastilles d'UO₂ VSL lors de leur frittage et sont présentés dans la partie V.2.2.1.2. De plus, les granules d'UO₂ TU2-PuO₂ M401 (11% Pu) ont été réalisés à partir d'une suspension de concentration en solide plus faible que les deux autres (27,5 %v au lieu de 30 %v) à cause d'une mauvaise manipulation dans la préparation de la suspension (volume d'eau versé trop important).

Les lots de granules d'UO₂-PuO₂ ont également été utilisés dans le cadre d'autres projets de recherche consacrés à l'étude du frittage de matériau UO₂-PuO₂ [139, 140].

Poudres brutes	Teneur de Pu (%m) Pu/(U+Pu)	Taux de solide suspension (%v)	Dispersant	Liant	Débit de suspension (mL/min)	Pression relative de gaz d'atomisation (bar)
UO ₂ VSL PuO ₂ M401	15	30	1 %mp Duramax D3005	1 %mp PEG3400	33	0,2
UO ₂ TU2 PuO ₂ M401	11	27,5	1% mp Duramax D3005	1% mp PEG3400	33	0,2

Tableau 22 : Formulations et conditions d'atomisation des suspensions d'UO₂-PuO₂ destinées à la granulation cryogénique.

a) Granules d'UO₂ VSL - PuO₂ M401

Les granules obtenus ont été observés au microscope optique (Figure 133) ainsi qu'au MEB pour les granules les plus petits (Figure 134). Les images obtenues montrent que les granules d'UO₂ VSL-PuO₂ M401 (15 % Pu) sont très similaires à ceux d'UO₂ (Figure 132), présentant une bonne sphéricité, une surface régulière et une structure interne microporeuse et sans cavité centrale. Le détail de la porosité interne (Figure 134) montre que celle-ci est très homogène et que les particules constituant les granules sont les cristallites élémentaires : il n'y a pas d'agglomérats de grande taille à l'intérieur des granules. Le procédé de désagglomération employé pour préparer les suspensions concentrées est donc efficace pour briser les agglomérats de particules et les plaquettes de PuO₂, pour des teneurs Pu/(U+Pu) de 15 %.

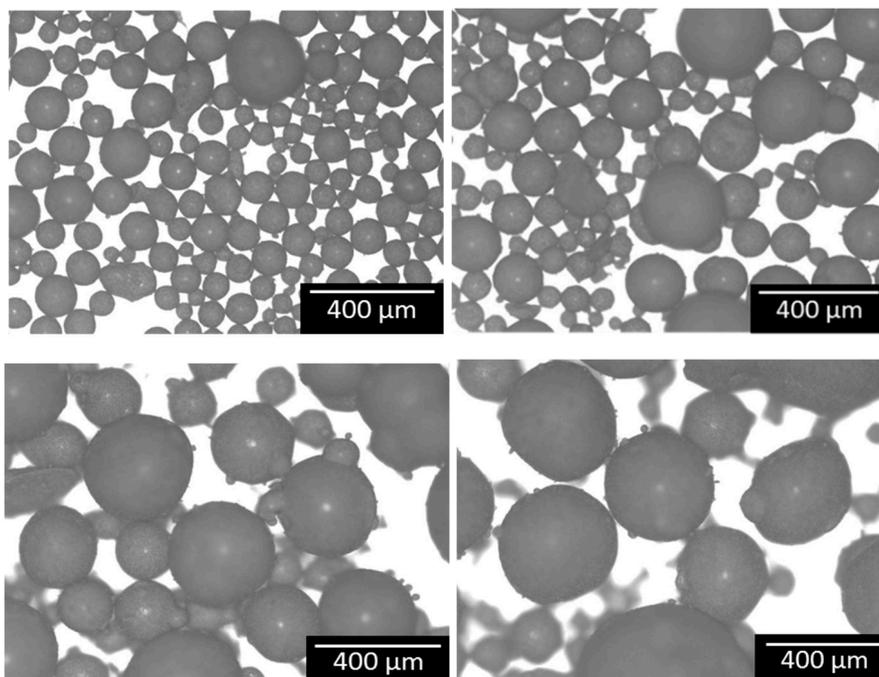


Figure 133 : Granules d'UO₂ VSL-PuO₂ M401 (15% Pu) obtenus par granulation cryogénique de suspension (30 %v solide, 1 %mp Duramax D3005, 1 %mp PEG3400) observés au microscope optique.



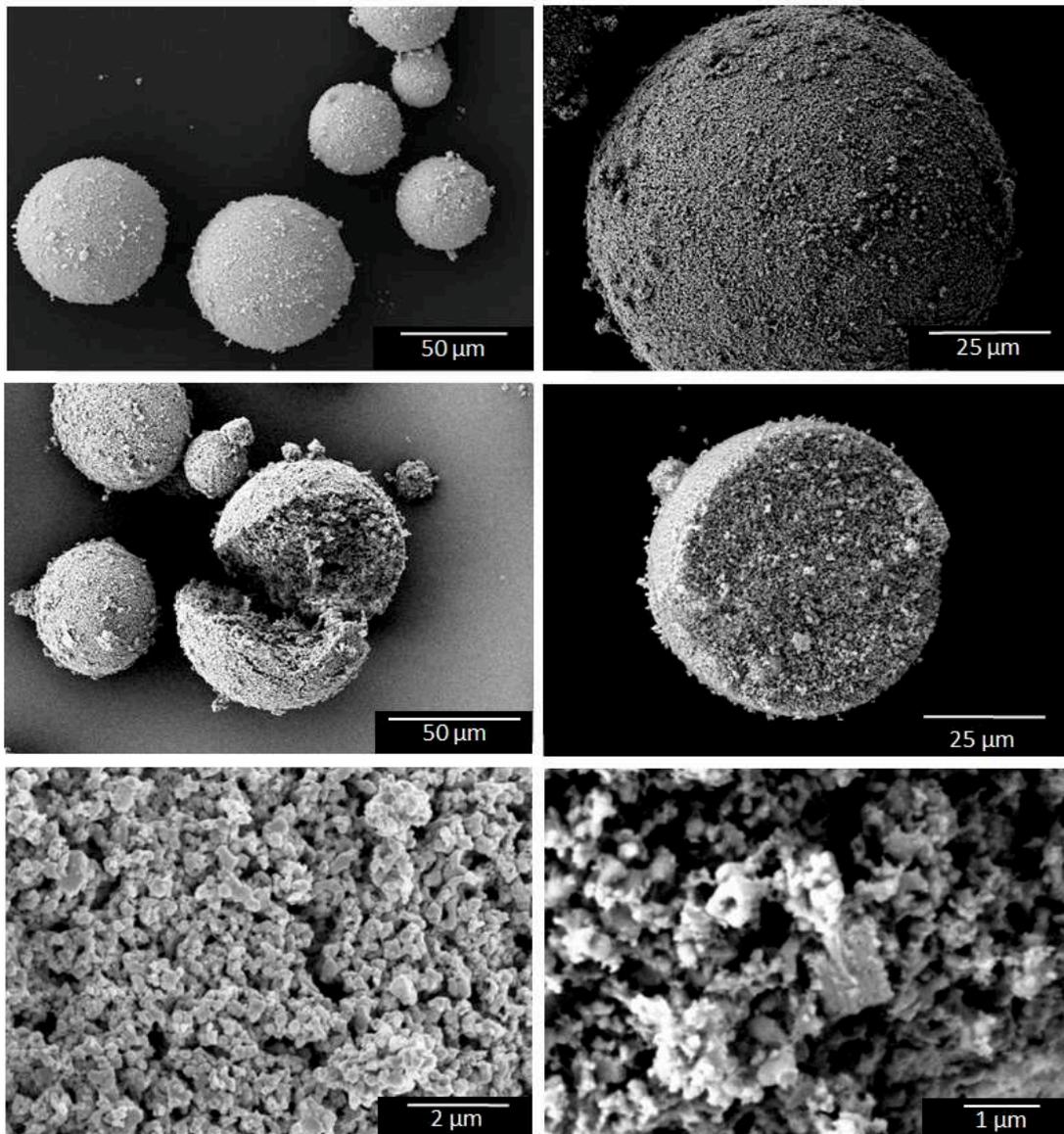


Figure 134 : Granules d' UO_2 VSL- PuO_2 M401 (15% Pu) obtenus par granulation cryogénique de suspension (30 %v solide, 1 %mp Duramax D3005, 1%mp PEG3400) observés au MEB.

b) Granules d' UO_2 TU2 – PuO_2 M401

Des images en microscopie optique (Figure 135) des granules d' UO_2 TU2- PuO_2 M401 (11% Pu) montrent qu'ils sont assez similaires à ceux d' UO_2 VSL- PuO_2 M401 (15% Pu). Leur sphéricité est assez bonne et leurs diamètres moyens semblent proches. Cependant, les granules d' UO_2 TU2- PuO_2 M401 (11% Pu) ont une surface moins lisse que les granules d' UO_2 VSL- PuO_2 M401 (15% Pu). De plus, ces granules ont sur leur surface des granules satellites de très petite taille. Cette différence est probablement causée par le fait que ces granules sont issus d'une suspension ayant un taux de solide plus faible que ceux réalisés précédemment (27,5 %v contre 30 %v). En effet, il a été vu à la partie I.4.6.3 (Figure 45 et Figure 46), ainsi

que lors de l'étude sur simulants (partie IV.1.2.1.4), que le taux de solide peut affecter de manière importante l'aspect de surface des granules.

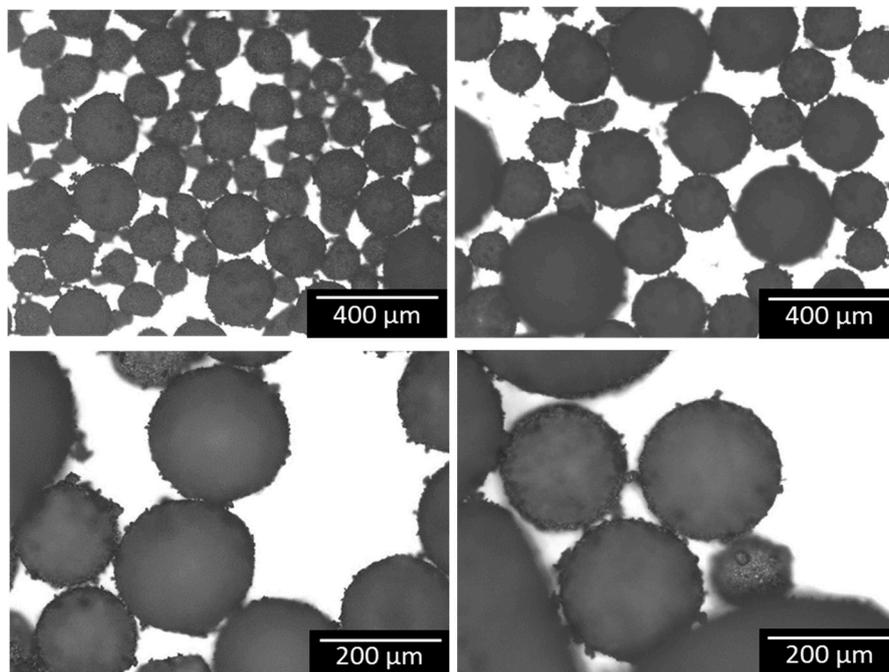


Figure 135 : Granules d' UO_2 TU2-PuO₂ M401 (11 % Pu) obtenus par granulation cryogénique de suspension (27,5 %v solide, 1 %mp Duramax D3005, 1%mp PEG3400) observés au microscope optique.

c) Granulométries

La distribution de taille des granules d' UO_2 TU2-PuO₂ M401 (11% Pu) est présentée sur la Figure 136 A. Celle-ci est monomodale et ne comporte quasiment pas de fines, de manière analogue aux distributions de taille des granules de TiO_2 -Y₂O₃. Cependant, dans le cas des granules d' UO_2 TU2-PuO₂ M401 (11% Pu), la taille moyenne (distribution volumique) est sensiblement plus élevée ($D_{v,50}$ de l'ordre 700 μm) comparativement à celle des granules de TiO_2 -Y₂O₃ ($D_{v,50}$ de 300-350 μm). De plus, la comparaison entre la distribution volumique et la distribution massique montre que le lot de granules d' UO_2 TU2-PuO₂ M401 (11% Pu) contient néanmoins une faible quantité de fines, qui ne sont pas visibles sur la distribution volumique. La taille moyenne (distribution en nombre) des granules est d'environ 8 μm . Ces écarts très importants entre distributions de tailles en volume et en nombre montrent que les granules ont une forte disparité de taille malgré le caractère monomodal de la distribution en volume. Le pic secondaire de la distribution en nombre provient probablement des fines présentes à la surface des granules de plus grande taille.

La Figure 136 B montre la distribution granulométrique des granules d' UO_2 VSL-PuO₂ M401 (15% Pu). La distribution en volume est très similaire à celle obtenue pour les granules d' UO_2 TU2-PuO₂ M401 (11% Pu) : celle-ci a un $D_{v,50}$ élevé (égal à 650 μm) et ne contient pas de fines. La distribution granulométrique en nombre est, quant à elle, assez différente de celle des granules d' UO_2 TU2-PuO₂ M401 (11% Pu). En effet, elle comporte des pics à des tailles beaucoup plus élevées (50 et 100 μm , comparativement à 2 et 8 μm pour les granules d' UO_2 TU2-PuO₂ M401, 11% Pu). Ce résultat confirme les observations faites à partir des clichés de microscopie optique des deux lots de granules (Figure 133 et Figure 135), où il est clairement visible que le lot de granules d' UO_2 TU2-PuO₂ M401 (11% Pu) contient des fines micrométriques collées à la surface des granules de grande taille, tandis que le lot de granules

d'UO₂ VSL-PuO₂ M401 (15% Pu) n'en contient pas. La raison de cette différence a été expliquée plus haut, suite aux observations faites sur la Figure 135.

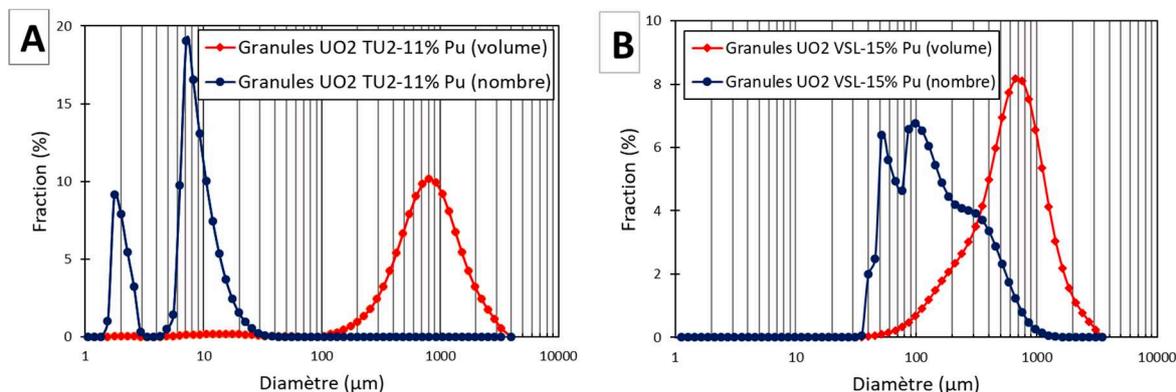


Figure 136 : Distribution de taille des granules obtenus par granulation cryogénique de suspensions (1 %mp Duramax D3005, 1%mp PEG3400) de : A : UO₂ TU2-PuO₂ M401 (11 % Pu, suspension 27,5 %v solide), et B : UO₂ VSL-PuO₂ M401 (15 % Pu, suspension 30 %v solide).

d) Cartographie MEB-EDS

Un des lots de granules d'UO₂ VSL-PuO₂ M401 (15% Pu) a également fait l'objet d'une cartographie élémentaire par MEB-EDS afin d'évaluer l'homogénéité chimique de distribution des éléments U et Pu au sein des granules. Les résultats de la cartographie (Figure 137), effectuée sur l'intérieur d'un granule préalablement cassé, montrent que la répartition des éléments U et Pu y est homogène. Les quelques spots de Pu visibles sur la cartographie sont d'une taille de l'ordre de 1 à 3 µm, inférieure à celle des particules élémentaires initiales (plaquettes, d'une taille initiale d'environ 10 µm) de la poudre de PuO₂. Ce résultat est identique à celui obtenu sur les granules de TiO₂-Y₂O₃ (voir partie IV.1.3.2), ce qui confirme que la granulation cryogénique conduit à une bonne homogénéité chimique intragranule. La raison de cette homogénéité a été détaillée à la partie I.4.7. Enfin, un pointé de cartographie EDS a montré que le taux de Pu dans le granule analysé (Pu/(U+Pu)) est égal à 13,5 %.

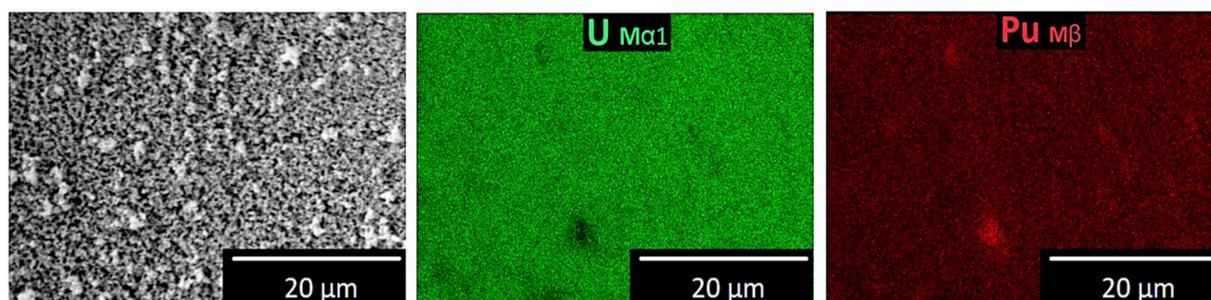


Figure 137 : Cartographie MEB-EDS des éléments U (en vert) et Pu (en rouge) à l'intérieur d'un granule d'UO₂-PuO₂ obtenu par granulation cryogénique d'une suspension d'UO₂ VSL-PuO₂ M401 (15 % Pu) (30 %v solide, 1 %mp Duramax D3005, 1%mp PEG3400).

e) Détermination de la teneur de Pu par spectroscopie de masse

Les granules d'UO₂ VSL-PuO₂ M401 (15% Pu) ont été analysés par spectrométrie de masse TIMS (Thermal Ionization Mass Spectrometry) afin de déterminer leur teneur en plutonium Pu/(U+Pu). Celle-ci a été mesurée égale à 14,4 (± 0,4) %. Ce résultat est proche de la teneur visée lors de la préparation de la suspension d'UO₂-PuO₂ (15 %).

IV.3. Conclusions sur la granulation cryogénique

Les expérimentations présentées dans cette partie ont montré que la granulation cryogénique de suspensions aqueuses concentrées de TiO₂-Y₂O₃, et d'UO₂-PuO₂ permet d'élaborer des granules sphériques pleins, de tailles monomodales (diamètre moyen en volume de 300 µm), microporeux (porosité de 70 % et pores de 200 nm environ) et homogènes du point de vue chimique. Lors de leur lyophilisation, les granules atteignent leur taux minimal d'humidité résiduelle de 0,6 %m en 1 h environ. Les poudres granulées obtenues ont une excellente coulabilité.

L'influence des formulations de suspensions concentrées de TiO₂-Y₂O₃ (taux de solide et présence de différents liants) sur les propriétés des granules obtenus (distribution de tailles, aspect de surface, porosité) a été étudiée et corrélée aux propriétés des suspensions (rhéologie, dispersion). Il apparaît que parmi les liants étudiés, ceux offrant le meilleur compromis pour obtenir les caractéristiques désirées pour les granules (taille et aspect de surface) sont le PEG 3400 et le PVA 22M à des taux de 1 à 3 %mp pour le premier et de 0,5 à 1 %mp pour le second. Les taux de solide envisageables pour les suspensions sont de l'ordre de 30-35 %v de solide. Il a également été montré que le taux de solide des suspensions influence notablement la taille des granules, leur aspect de surface et leur porosité.

Les conditions de granulation cryogénique (atomisation) des suspensions ont également été étudiées et permettent de moduler la taille des granules. De plus, l'utilisation d'un régulateur de débit permet de réduire la dispersion de taille des lots de granules afin qu'ils soient exempts de fines. Plus en détails, il a été montré que les conditions d'atomisation influencent surtout la distribution de taille des granules et leur morphologie. Aucune obstruction de la buse d'atomisation n'a été observée durant les expérimentations de granulation cryogénique.

Cependant, une attention particulière doit être portée au fait que la granulation cryogénique de suspensions trop visqueuses peut engendrer une proportion significative de granules non sphériques, tels que des bâtonnets ou des clusters/ amalgames de granules. Cette viscosité excessive des suspensions peut être due à l'utilisation de liants de haute masse molaire en quantité trop élevée, comme le PVA, et en particulier le PVA 31M. En outre, le taux de solide des suspensions peut également aggraver ce phénomène lorsque celui-ci est supérieur ou égal à 35 %v. Enfin, les conditions d'atomisation peuvent également déclencher ou amplifier ce phénomène lorsque le débit de suspension et la pression de gaz d'atomisation sont trop élevés (supérieurs à 33 mL/min et 0,2 bar, respectivement).

Dans le cas des granules d'UO₂ et d'UO₂-PuO₂, les résultats et conclusions sont similaires à ceux obtenus avec les simulants. En particulier, les granules obtenus sont également sphériques, très coulables et chimiquement homogènes. Cependant, leur taille moyenne est environ deux fois plus élevée que celle des granules de TiO₂-Y₂O₃.



Chapitre 5.

Pressage, frittage et caractérisation des pastilles

Chapitre V. Pressage, frittage et caractérisation des pastilles

Les granules élaborés par granulation cryogénique et présentés dans le chapitre précédent ont été pressés (pastillage) et frittés dans le but d'étudier la densification et la microstructure des compacts granulaires (pastilles), ainsi que de déterminer si le procédé de granulation cryogénique est apte à produire des pastilles pouvant être conformes aux spécifications déjà existantes pour le combustible MOX REL, comme par exemple celles concernant la densité, la taille des amas de Pu et la stabilité thermique des pastilles frittées.

V.1. Pressage des granules

Chaque lot de granules élaboré a été pastillé par pressage uniaxial simple effet, selon les conditions décrites à la partie II.2.6, pour former des pastilles crues cylindriques, dont les masses et dimensions moyennes sont données dans le Tableau 23. Ces données sont des valeurs moyennes et sont indiquées à titre informatif. Il peut exister des variations de hauteur et de masse ($\pm 10\%$) entre les différentes pastilles, ce qui permet de les distinguer facilement (et de ne pas les inverser), notamment lors des mesures de densité par pesée hydrostatique. Les pastilles d' UO_2 et d' $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ sont de faibles dimensions afin de limiter les quantités de poudres consommées.

Pastilles	Masse (g)	Diamètre (mm)	Hauteur (mm)
$\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$	1,9	10,1	10,3
UO_2 et $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$	1,0	5,3	7,0

Tableau 23 : Masses et dimensions des pastilles simulantes et radioactives obtenues par pressage uniaxial des poudres granulées élaborées par granulation cryogénique.

Le déroulement du pressage a pu être suivi grâce à l'instrumentation des presses et les pastilles crues obtenues ont été caractérisées. Les granules contiennent déjà un liant (voir chapitre 4), susceptible d'agir également comme lubrifiant. De ce fait, seule une lubrification externe des outillages des presses a été pratiquée (voir partie II.2.6).

V.1.1. Etude de la compaction des granules

a) Pastilles $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$

Dans le cas des pastilles de $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, la pression appliquée en première intention a été fixée à 440 MPa. Typiquement, les pressions appliquées lors du pressage des crus pour la fabrication industrielle du MOX sont de l'ordre de 450 à 600 MPa [2,3,103]. Des pastilles ont également été pressées à 190 MPa. Pour cette dernière pression, les pastilles produites sont identiques en apparence extérieure et densité relative à celles pressées à 440 MPa. Il a donc été décidé de presser tous les lots de granules $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ à 190 MPa.

L'évolution de la densité relative des pastilles crues de $TiO_2\text{-}Y_2O_3$ lors du pressage a été étudiée au moyen d'essais de compaction continue en matrice, en fonction de la pression appliquée, et ce pour différents lots de granules. Les résultats sont présentés sur la Figure 138 et montrent que les granules issus des suspensions avec les concentrations en solide les plus faibles (25 et 30 %v) forment des crus dont la densité relative tend vers une valeur asymptotique en fonction de la pression appliquée. Ces crus atteignent leur compaction maximale à des pressions plus faibles (120 – 130 MPa) que les granules issus des suspensions plus concentrées en solide (35 et 40 %v), qui se compriment à plus forte pression (190 MPa). Cette tendance peut être reliée à la tenue mécanique et à la porosité des granules, qui est elle-même liée au taux de solide de la suspension (voir partie I.4.8.2 et Figure 51).

Les pressions requises pour le pressage des granules de $TiO_2\text{-}Y_2O_3$ sont donc relativement faibles (en particulier devant celles appliquées lors du pressage industriel du MOX), grâce à la compressibilité supérieure des granules par rapport à une poudre micrométrique classique. Cette constatation a déjà été faite par plusieurs auteurs dans le cas de granules obtenus par granulation cryogénique [57,62,69]. Enfin, la Figure 138 montre également que la densité relative (D_{th}) des pastilles crues est d'environ 55 %. Ces résultats ont été confirmés par profilométrie laser des pastilles crues et sont typiques de ce qui est obtenu pour des crus céramiques non-actifs mis en forme par pressage uniaxial.

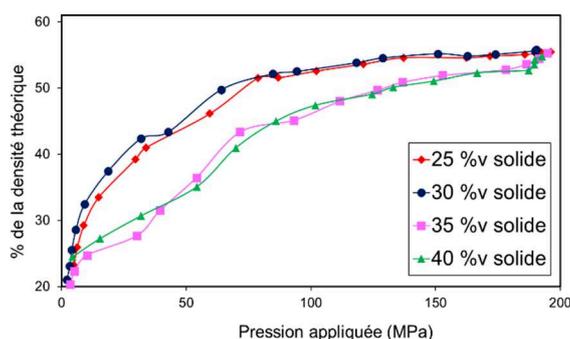


Figure 138 : Courbe de compaction (presse semi-automatique) de granules de $TiO_2\text{-}Y_2O_3$ issus de la granulation cryogénique de suspensions contenant 0,5 %mp de Darvan CN, 1 %mp de PEG300 et différents taux de solide.

b) Pastilles UO_2 et $UO_2\text{-}PuO_2$

La compaction des lots de granules d' UO_2 VSL élaborés par granulation cryogénique (Chapitre 4, Tableau 21) a été étudiée au moyen d'essais de compaction en matrice, de manière analogue à celle des granules de $TiO_2\text{-}Y_2O_3$. Les courbes de compaction obtenues (Figure 139) indiquent qu'à densité égale, la pression de pressage est plus élevée que dans le cas des granules de $TiO_2\text{-}Y_2O_3$ (Figure 138). Les densités relatives atteintes sont supérieures à 50 % lorsque la pression appliquée est supérieure à 230 MPa. De plus, la courbe ne décrit pas une asymptote horizontale comme dans le cas des granules de $TiO_2\text{-}Y_2O_3$, mais continue de croître même aux pressions élevées (> 200 MPa). Cette différence pourrait être due au fait que la taille moyenne des granules d' UO_2 VSL est plus importante (environ 2 fois plus) que celle des granules de $TiO_2\text{-}Y_2O_3$ (voir chapitre 4). La taille des granules d' UO_2 VSL est trop éloignée de la taille optimale pour du pressage, qui est comprise entre 100 et 250 μm d'après la littérature [55,57,58] (voir partie I.4.8.2). Enfin, la Figure 139 montre que la présence de liant dans les granules d' UO_2 (1 %mp PEG3400) fait très légèrement augmenter la densité du cru (à pression de pressage égale), par rapport à des granules d' UO_2 VSL ne contenant

pas de liant. Ceci montre que le PEG 3400 joue le rôle de lubrifiant interne lors du pressage des granules qui en contiennent.

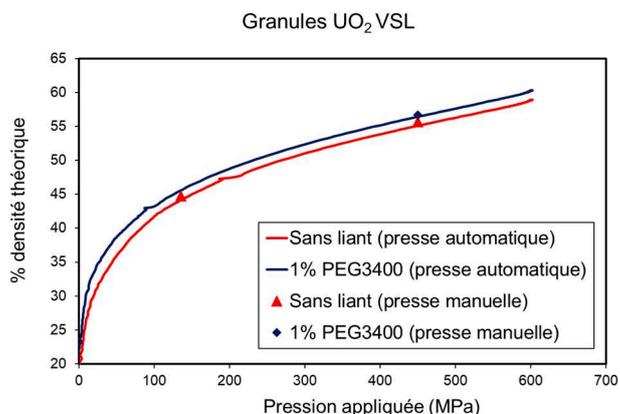


Figure 139 : Courbe de compaction (presse automatique) de granules d' UO_2 VSL issus de la granulation cryogénique de suspensions contenant 0,7 %mp de Duramax D3005, avec et sans liant. Les marques indiquent les densités obtenues par pressage de ces granules avec une presse manuelle.

V.1.2. Aspect et tenue mécanique des pastilles crues

a) Pastilles TiO_2 - Y_2O_3

La Figure 140 présente des exemples de pastilles crues et de certains défauts externes typiques. Ces observations confirment que la présence de liant améliore sensiblement la tenue mécanique des pastilles. Les lots donnant les pastilles crues les plus résistantes à l'écaillage et à l'effritement sont ceux contenant :

- soit du PEG3400 ou du PEG6000 à une teneur de 3 %mp,
- soit du PVA (22M ou 31M) ou un mélange PVA + PEG, à des teneurs de PVA supérieures ou égales à 0,5 %mp.

Les pastilles issues de tels lots de granules sont illustrées sur la Figure 141.

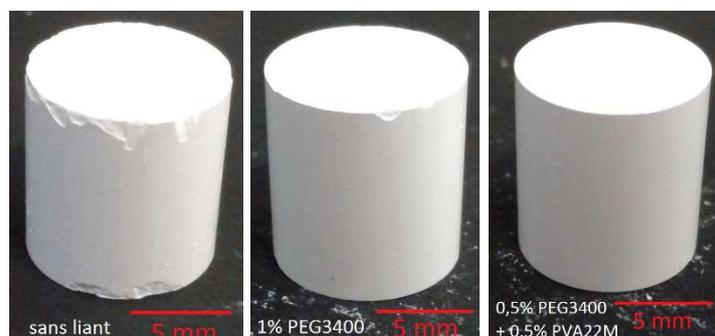


Figure 140 : Clichés de pastilles crues obtenues par pressage de granules de TiO_2 - Y_2O_3 . Gauche : sans liant. Milieu : 1 %mp PEG3400. Droite : 0,5 %mp PEG3400 + 0,5 %mp PVA22M.



Figure 141 : Clichés de pastilles crues obtenues par pressage de granules de $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$. Gauche : 3 %mp PEG3400. Milieu : 1,5 %mp PEG3400 + 1,5 %mp PVA31M. Droite : 0,5 %mp PEG3400 + 0,5 %mp PVA22M.

b) Pastilles UO_2 et $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$

Les pastilles crues d' UO_2 et d' $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ (Figure 142) issues du pressage uniaxial des granules ont toutes montré une bonne tenue mécanique ainsi qu'une bonne résistance à l'effritement. Il n'a donc pas été constaté de différence apportée par la présence et la teneur de liant (PEG 3400). Les pastilles ont une densité relative de 57-58 % et présentent une surface lisse et sans défaut externe visible à l'œil nu, que ce soit pour une pression de pressage de 450 MPa ou de 130 MPa. Aucune pastille active n'a montré d'effritement ou d'écaillage, contrairement à certaines des pastilles de simulants (Figure 140), et ce même après plusieurs chutes de quelques centimètres en boîte à gants.

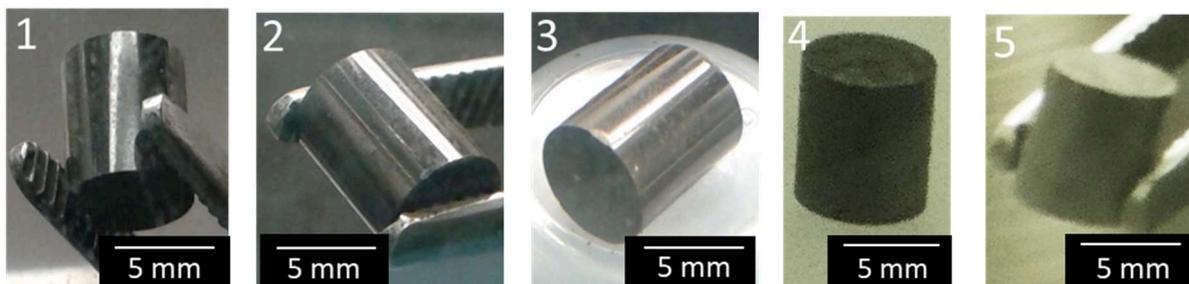


Figure 142 : Clichés de pastilles crues obtenues par pressage à 450 MPa de granules d' UO_2 VSL (pastilles 1 à 3) ou de granules d' UO_2 VSL-15% PuO_2 M401 (pastilles 4 et 5). Granules issus de la granulation cryogénique de suspensions à 30 %v de solide, 1 %mp de PEG3400 et 0,7 %mp (pastilles UO_2) ou 1% mp de Duramax D3005 (pastilles $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$).

V.1.3. Structure interne des crus $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$

Des pastilles de $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ crues ont été fracturées longitudinalement afin d'observer leur surface de rupture au microscope optique. D'autres pastilles crues ont été enrobées et polies. Les surfaces ainsi obtenues sont illustrées respectivement sur la Figure 143 et la Figure 144. Les pastilles crues présentent une structure interne relativement compacte et ne contiennent ni fissure, ni vide de grande taille. Cependant, quelques pores de petite taille (< 100 μm) sont parfois visibles. Les surfaces de rupture montrent également que les pastilles crues contiennent assez peu de reliques de granules, ce qui signifie que les granules se

désintègrent facilement lors du pressage. Il est possible que les quelques reliques observées sur les faciès de rupture coïncident avec les vides de matière observés sur les surfaces polies.

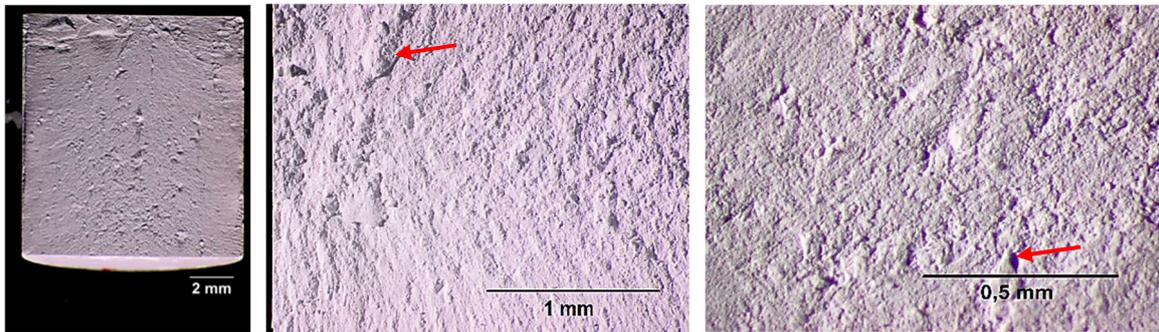


Figure 143 : Clichés au microscope optique de surface de rupture de pastille crue de TiO_2 - Y_2O_3 pressée à partir de granules obtenus par granulation cryogénique. Les reliques sont signalées par des flèches rouges.

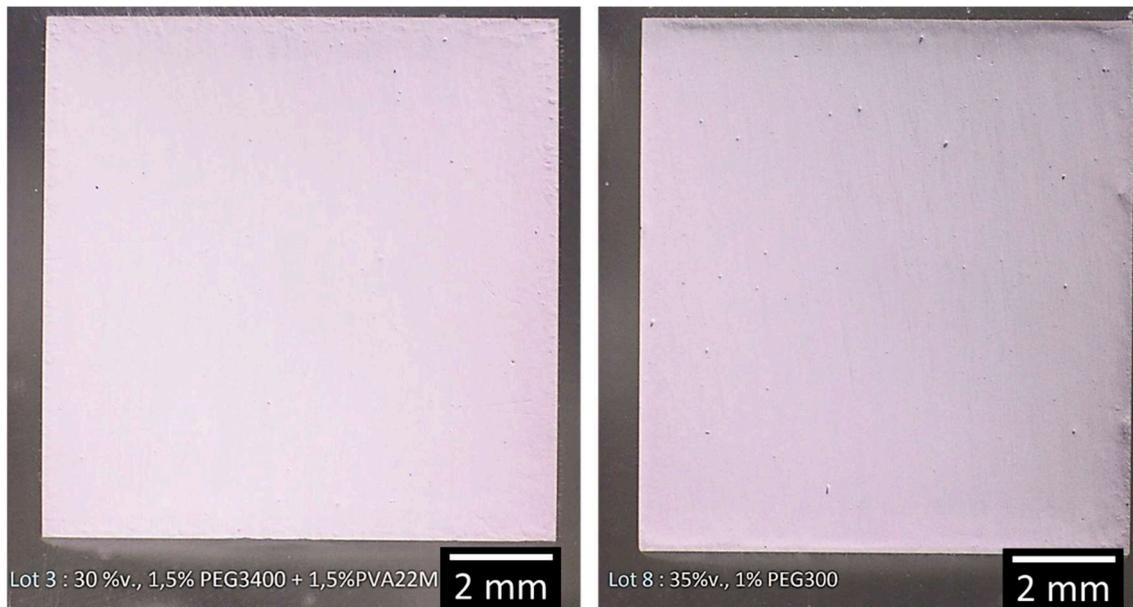


Figure 144 : Clichés au microscope optique de surfaces polies de pastilles crues de TiO_2 - Y_2O_3 pressées à partir de granules obtenus par granulation cryogénique.

V.2. Frittage des pastilles et caractérisation

V.2.1. Pastilles simulantes TiO_2 - Y_2O_3

V.2.1.1. Conditions de frittage

Certaines pastilles crues de TiO_2 - Y_2O_3 pressées précédemment (pression appliquée de 190 MPa) ont été frittées dans un creuset en alumine, sous air (voir partie II.2.7.1 pour plus de détails), selon le cycle thermique suivant :

- montée de 30°C à 1500°C à 30°C/min,
- palier de **1h30 à 1500°C**,
- descente de 1500°C à 30°C à 30°C/min.

Il peut être noté que ce cycle n'a pas été optimisé (valeurs de la rampe de montée en température, durée et température du palier) et n'est pas représentatif du frittage du MOX. Le frittage des pastilles simulantes a été réalisé dans le but d'évaluer l'homogénéité de répartition Ti-Y au sein des pastilles. Le frittage des pastilles de TiO_2 - Y_2O_3 n'a pas fait l'objet d'études approfondies car la capacité du système TiO_2 - Y_2O_3 à simuler le système UO_2 - PuO_2 atteint ses limites pour l'étape de frittage des pastilles. En effet, comme expliqué à la partie II.1.2, ces simulants ont été choisis pour leurs capacités à simuler UO_2 et PuO_2 en suspension aqueuse concentrée (morphologie des particules et propriétés électrocinétiques) et non pour leurs propriétés vis-à-vis du frittage. De ce fait, les diagrammes binaires respectifs de ces deux systèmes sont très différents, ce qui réduit les analogies pouvant être faites entre eux pour le frittage et donc la possibilité d'extrapoler les résultats obtenus en inactif à ceux qui pourraient être obtenus avec UO_2 - PuO_2 .

La Figure 145 illustre l'aspect visuel des pastilles de TiO_2 - Y_2O_3 frittées et est comparé à celui des pastilles crues. Il peut être noté que la couleur des pastilles change légèrement lors du frittage, pour passer du blanc pur au beige, voire au jaune clair.

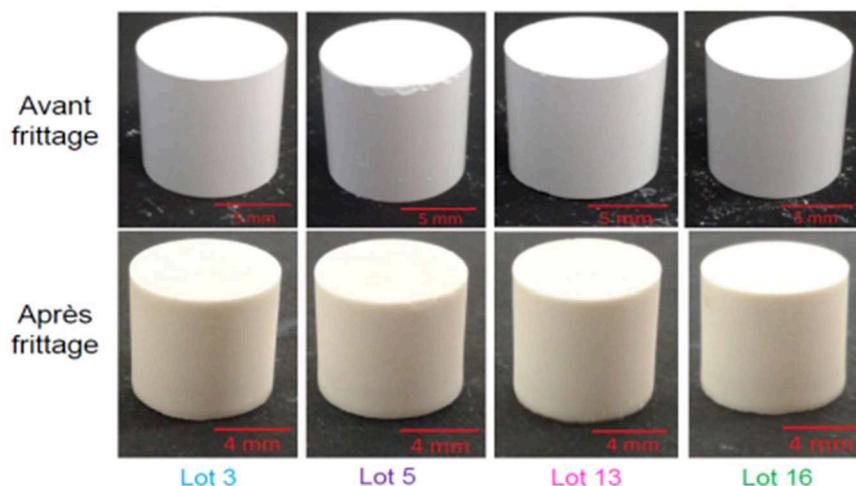


Figure 145 : Clichés de pastilles de TiO_2 - Y_2O_3 avant et après frittage. Les références des lots se rapportent à celles du Tableau 24.

V.2.1.2. Phases en présence et densité relative

Une des pastilles frittées de $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (lot n°13 du Tableau 24) a fait l'objet d'une analyse par DRX (Figure 146) afin de déterminer les phases cristallines présentes et ainsi connaître la masse théorique du matériau pour calculer les densités relatives des pastilles frittées, présentées sur le Tableau 24. La Figure 146 montre que les phases présentes dans la pastille sont le TiO_2 rutile et le pyrochlore $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (composé défini). Le TiO_2 anatase initial s'est donc totalement transformé en TiO_2 rutile, ce qui est attendu pour des températures supérieures à 800°C environ [108]. Aucun des pics n'est attribuable à la phase Y_2O_3 . La totalité du Y_2O_3 initial a donc réagi avec le TiO_2 pour former la phase pyrochlore $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

Les pastilles atteignent des densités relatives supérieures à 94 % (calculée en se basant sur une loi de mélange $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$). Le retrait linéaire lors du frittage est de l'ordre de 20% environ pour chaque pastille.

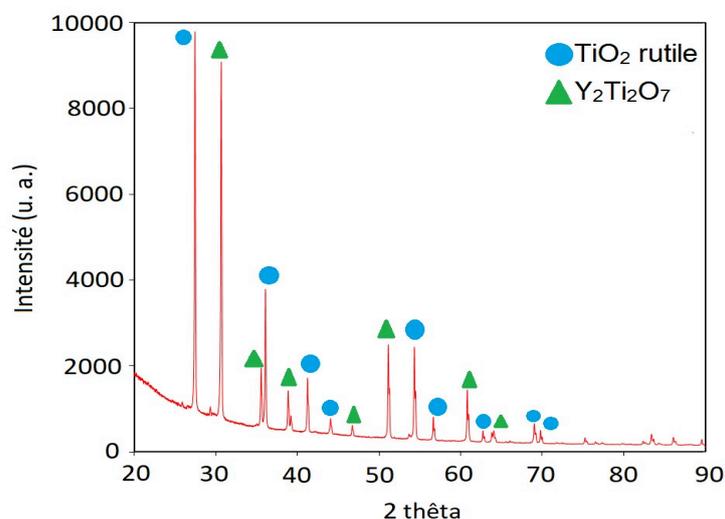


Figure 146 : Diffractogramme des rayons X pour une pastille de $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ frittée à 1500°C durant 1h30.

n° lot	%vol solide	% Darvan C	% additifs	Pression relative air comprimé (bar)	Débit suspension (mL/min)	Pression de pressage (Mpa)	Température frittage ($^\circ\text{C}$)	Durée frittage (h)	% densité théorique ($\pm 0,1$)
3	30	0,5	1,5%PEG3400 + 1,5%PVA31M	0,2	33	190	1500	1,5	94,2
5	35	0,5	sans	0,2	33	190	1500	1,5	95,3
13	35	0,75	0,5%PEG3400 + 0,5%PVA22M	0,2	33	190	1500	1,5	95,1
16	35	0,75	0,5%PEG3400 + 0,5%PVA22M	0,4	33	190	1500	1,5	94,2

Tableau 24 : Formulation et caractéristiques des pastilles frittées de $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$.

V.2.1.3. Microstructure et homogénéité chimique

La microstructure d'une des pastilles frittées de $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (lot n°13) a également été observée par céramographie en coupe longitudinale d'enrobé poli (MEB et cartographie EDS) et est présentée sur la Figure 147. La céramographie montre que la pastille contient encore de nombreux pores de petite taille (1-10 μm). Des pores de plus grande taille (10-50 μm) sont

également présents en faible proportion. La présence de ces pores résiduels est certainement imputable à un cycle de frittage non optimisé (montée en température trop rapide (30°C/min) et durée de palier trop faible (1h30)). Aucune fissure n'a été observée au sein de la pastille. Enfin, les cartographies EDS montrent que les éléments titane et yttrium sont répartis de manière homogène dans les pastilles crues et forment des domaines séparés, clairement identifiables sur la Figure 147, d'une taille moyenne comprise entre 5 et 10 µm. Ce résultat prouve que les deux poudres TiO₂ et Y₂O₃ sont mélangées de manière très uniforme lors de la préparation de la suspension destinée à la granulation, comme cela a été montré précédemment au sein des granules élémentaires (partie IV.1.3.2). Un palier de plus longue durée aurait probablement permis la diffusion des espèces Ti et Y et donc une meilleure homogénéisation.

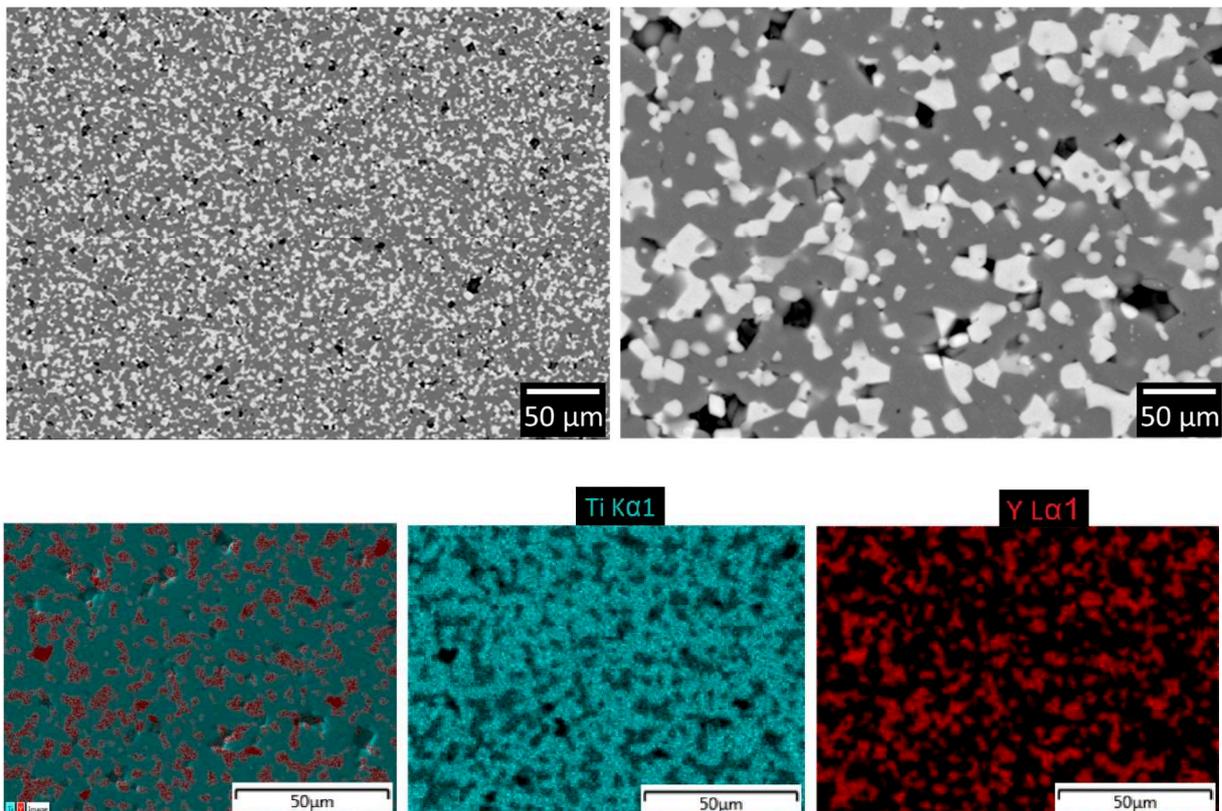


Figure 147 : Céramographie (MEB et cartographie EDS, titane représenté en bleu et yttrium en rouge) d'une pastille de TiO₂-Y₂O₃ issue d'une suspension granulée par voie cryogénique et intégrant 35 %v de solide, 0,75 %mp Darvan CN, 0,5 %mp PEG3400 + 0,5 %mp PVA22M frittée à 1500°C, 1h30.

Enfin, le taux de carbone résiduel (issu de la dégradation thermique du dispersant et du liant lors du frittage) des pastilles frittées de TiO₂-Y₂O₃ a été mesuré, à l'aide d'un analyseur carbone/soufre LECO CS230. L'élimination des additifs organiques (dispersant et liant) utilisés est un point à appréhender pour le frittage des pastilles actives. Les résultats des analyses ont montré que le taux de carbone total (organique et inorganique) résiduel dans toutes les pastilles frittées de TiO₂-Y₂O₃ (contenant avant frittage des taux d'organiques pouvant aller jusqu'à 4 %m) est inférieur au seuil de détection de l'appareil (25 ppm), ce qui montre que l'étape de frittage a permis d'éliminer la totalité des additifs organiques. Cependant, le frittage de ces pastilles a été réalisé sous air, dont le caractère oxydant est favorable au départ des organiques (voir partie I.6.4) et donc au départ du carbone. Ces résultats ne prouvent donc pas que l'élimination des additifs organiques des pastilles actives se déroulera de manière identique, car celles-ci seront frittées sous atmosphère réductrice (voir partie I.7) pour atteindre un rapport O/M égal à 2,000 en fin de frittage, pour faire en sorte que l'UO₂ ne se transforme pas en U₃O₈.

V.2.2. Pastilles UO₂ et UO₂-PuO₂

La majorité du travail d'étude du frittage a été réalisé sur des pastilles d'UO₂ ou d'UO₂-PuO₂, incluant les tests de stabilité thermique.

V.2.2.1. Pastilles d'UO₂

V.2.2.1.1. Conditions de frittage

Toutes les pastilles d'UO₂ ont été frittées à l'aide d'un dilatomètre (dilatomètre horizontal Netzsch DIL402C à internes en alumine), dans des conditions proches de celles mises en œuvre industriellement pour le frittage des combustibles MOX destinés aux réacteurs à eau légère (REL) (voir parties I.7 et II.2.7.2) :

- atmosphère de frittage : argon / 4 %v H₂, 1200 ppm H₂O (correspondant à une pression partielle d'oxygène égale à 4,8 E-26 atm à 1700°C),
- cycle thermique : montée fixée à 2°C/min jusqu'à 1700°C, palier de 4h, descente fixée à 6°C/min.

Ces conditions de frittage seront appelées « conditions de frittage standard REL » dans la suite du chapitre.

V.2.2.1.2. Elimination des additifs organiques - effets sur le frittage

Dans l'industrie céramique conventionnelle, quand des additifs organiques de mise en forme (dispersant, liant, plastifiant, etc.) sont introduits, une étape de déliantage ou d'élimination thermique (le plus souvent sous air) est nécessaire pour éliminer le carbone introduit par les organiques et ainsi éviter la fissuration ou le gonflement des pièces frittées [96]. Dans le cas des combustibles UO₂-PuO₂, le frittage est effectué sous atmosphère réductrice (voir partie I.7) et cela peut engendrer un problème de gonflement des pastilles lors de traitements thermiques à haute température. Ce point a donc été particulièrement étudié pour le frittage des pastilles actives.

a) Influence du taux de liant

Le frittage des pastilles d'UO₂ VSL contenant différents taux de liant (PEG 3400) a été étudié par dilatométrie. Les courbes de retrait obtenues (Figure 148) pour les pastilles contenant 0 ou 1 %mp de PEG3400 (pastilles U1 et U2, respectivement, voir Tableau 25 pour les références aux dénominations des pastilles) montrent que le frittage de ces pastilles se



déroule sans gonflement apparent pendant le frittage, notamment lors du palier de température. Par contre, dans le cas des pastilles contenant 3 %mp de PEG3400 (pastille U3), la remontée de la courbe de retrait indique qu'un gonflement de la pastille est observé lors du frittage. Il convient donc de limiter la quantité d'additifs organiques utilisée. Le liant n'étant pas indispensable pour préparer les suspensions (contrairement au dispersant), c'est donc principalement la quantité de liant qu'il convient de limiter. D'après les résultats obtenus pour le frittage des pastilles d'UO₂ VSL contenant 1 %mp de liant PEG3400 (pastille U2), ce taux de liant apparaît comme étant un bon compromis pour prévenir l'effritement des granules (et donc prévenir la formation de fines), assurer une tenue mécanique minimale des échantillons crus mis en forme et empêcher le gonflement des pastilles lors du frittage. En outre, plus la teneur de PEG3400 est élevée, plus la température de début de frittage est élevée. Cette tendance pourrait être due à la dégradation thermique du PEG qui retarderait la densification de la pièce. Cependant, l'origine de ce phénomène n'a pas été investiguée plus en détail.

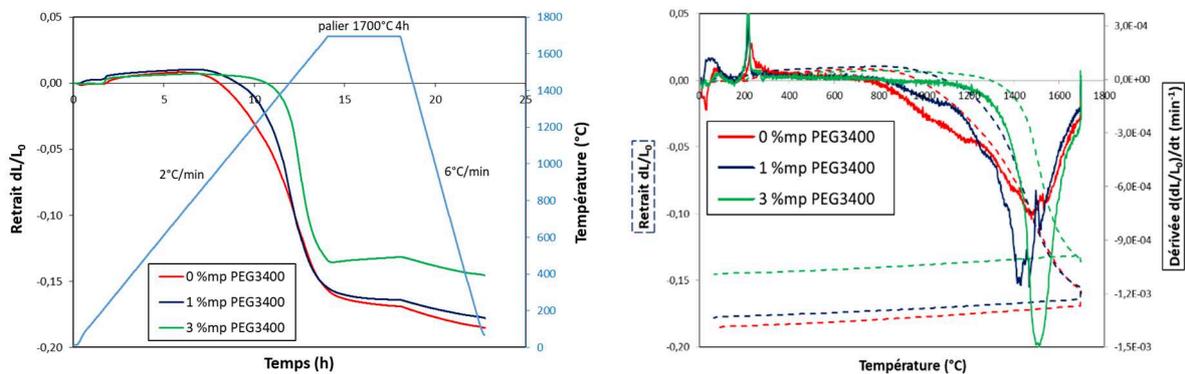


Figure 148 : Etude dilatométrique du frittage (conditions standard REL) de pastilles d'UO₂ VSL, issues du pressage à 450 MPa de granules obtenus par granulation cryogénique de suspensions content 30 %v de solide, 0,7 ou 1 %mp de Duramax D3005 et différents taux de liant PEG3400.

Ces résultats indiquent que le taux d'additifs organiques dans les pastilles crues peut induire un gonflement, si celui-ci est trop important ou si les additifs organiques sont mal éliminés lors du cycle thermique. Ce phénomène pourrait être causé par la pyrolyse des composés organiques (voir partie I.6.4), produisant des gaz, vraisemblablement du monoxyde de carbone CO [102]. Ces gaz continuent à être produits après la fermeture des pores ouverts de la pastille, et restent piégés à l'intérieur de ceux-ci. La pression de ces gaz piégés dans les pores peut causer le gonflement de la pastille [102,143,144].

b) Modification du cycle thermique de frittage des pastilles à forte teneur en PEG3400 pour limiter leur gonflement

Afin d'empêcher le phénomène de gonflement affectant les pastilles d'UO₂ contenant 3 %mp de PEG3400, de nouveaux essais de frittage ont été réalisés en modifiant l'un ou l'autre des deux paramètres expérimentaux suivants :

- cycle thermique : le cycle thermique standard a été modifié en ajoutant un palier de déliantage de 2 heures à 600°C, durant la montée en température (pastille U4),
- pression de compactage des crus : les granules d'UO₂ VSL ont été pressées (pastille U5) avec une pression appliquée plus faible (130 MPa contre 450 MPa précédemment), afin de lui donner une densité relative en cru plus faible (44,6 %, contre environ 57 %

précédemment) et ainsi permettre une meilleure évacuation des gaz de pyrolyse hors de la pastille lors de la phase de montée en température du cycle de frittage.

L'atmosphère de frittage n'a pas été modifiée (argon / 4 %vol H₂, 1200 ppm H₂O).

Les courbes de retrait des pastilles U4 et U5 sont présentées sur la Figure 149 et sont comparées à celle obtenue précédemment pour la pastille U3 (Figure 148). Les résultats montrent qu'en appliquant l'une ou l'autre des deux modifications mises en œuvre (soit en réduisant la pression de pressage des crus, soit en appliquant un palier de déliantage), il est effectivement possible de supprimer le phénomène de gonflement qui affecte les pastilles d'UO₂ contenant 3 %mp de PEG3400 (pastilles U3, U4 et U5). Cependant, il reste à évaluer si un gonflement se produit pour ces pastilles frittées (pastilles U4 et U5) lorsqu'elles sont soumises à un test de stabilité thermique (voir partie V.2.2.1.3).

L'application d'un palier de déliantage (pastille U4) permettrait donc d'éliminer les additifs organiques (pyrolyse) avant que les pores de la pastille ne se referment. En principe, cela assure qu'une fois les pores fermés, il n'y a plus suffisamment de résidus carbonés piégés pour induire un gonflement.

D'autre part, l'application d'une pression de pressage plus faible (pastille U5) permet d'obtenir une pastille plus poreuse initialement, ce qui permet aux organiques d'être pyrolysés en proportion suffisante avant que les pores de la pastille ne se ferment. Dans le cas de cette pastille, le retrait est plus important car la densité du cru est plus faible.

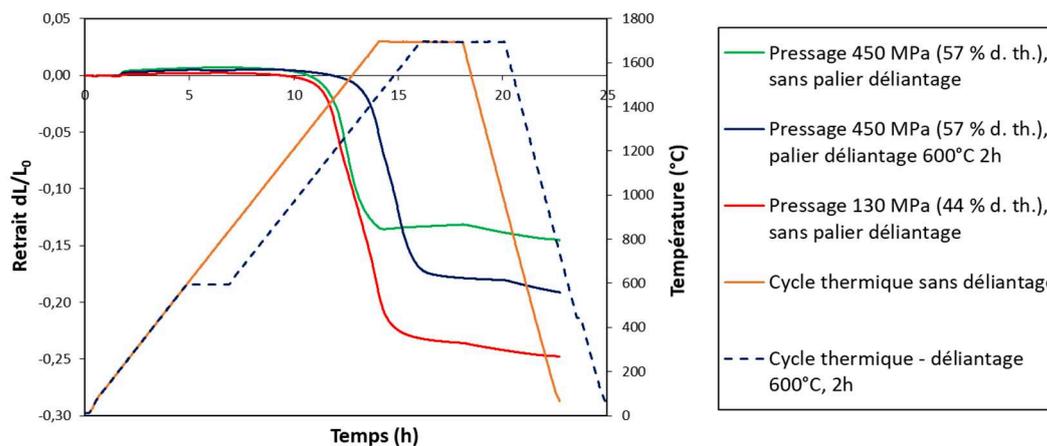


Figure 149 : Étude dilatométrique du frittage (conditions standard REL) de pastilles d'UO₂ VSL, issues du pressage de granules obtenus par granulation cryogénique de suspensions contenant 30 %v de solide, 1 %mp de Duramax D3005 et 3 %mp de PEG3400.

c) Densités relatives des pastilles frittées d'UO₂ VSL

Après frittage, les densités des pastilles d'UO₂ ont été mesurées par pesée hydrostatique (voir partie II.3.1). Les résultats (Tableau 25) montrent que les pastilles contenant 0 ou 1 %mp de PEG3400 (pastilles U1 et U2, respectivement) ont une densité relative frittée sensiblement plus élevée (97,5 %) que les autres pastilles. La valeur élevée de porosité fermée de la pastille U3 (7,6 %) semble indiquer qu'un gonflement s'est effectivement produit lors du frittage, probablement à cause de la présence de carbone résiduel en quantité importante.

Les densités relatives des pastilles contenant 3 %mp de PEG3400, soit pressées à pression réduite (130 MPa, densité relative à cru de 44,6 %), soit ayant subi un palier de déliantage (pastilles U5 et U4, respectivement), ont une densité plus importante que celle ayant gonflé lors du frittage (pastille U3). Ces résultats montrent que les modifications apportées au cycle thermique de frittage (application d'un palier de déliantage) ou au pressage du cru (mise en forme avec une pression réduite) permettent d'éliminer le phénomène de gonflement des pastilles lors du cycle de frittage. Ces résultats sont corrélés avec ceux obtenus par le suivi dilatométrique du retrait des pastilles U4 et U5 (Figure 149), dont les courbes de retrait ne présentent pas de reprise dimensionnelle lors du frittage.

Les densités relatives des pastilles U4 et U5 restent toutefois inférieures à celles des pastilles U1 et U2. Cette observation montre que les effets des modifications du cycle thermique de frittage ou du pressage du cru sur l'élimination des additifs organiques des pastilles contenant 3 %mp de PEG3400 ne sont pas suffisants pour atteindre la même densification que celle obtenue pour des pastilles contenant 1 %mp ou moins de PEG3400.

Enfin, la porosité des pastilles d'UO₂ est essentiellement constituée de pores fermés. La proportion significative de porosité fermée (4 %) de la pastille U4 indique peut-être que cette pastille contenait encore, lors du palier de frittage, une proportion suffisante de carbone pour nuire à sa densification, sans toutefois engendrer de gonflement. La pastille U5 est essentiellement constituée de porosités fermées en proportion élevée (6 %). Cette pastille devait probablement contenir une quantité de carbone résiduel significative, non éliminée de manière optimale pendant le cycle thermique, ceci malgré une mise en forme en cru favorable au maintien d'une porosité ouverte plus longtemps pendant la phase de montée en température, susceptible de faciliter l'évacuation des gaz potentiellement formés.

Nom pastille	Taux de PEG3400 (%mp)	Taux de dispersant Duramax D3005 (%mp)	Pression de pressage (MPa)	Densité relative du cru (%)	Cycle de frittage	Dé-densification ?	Retrait linéaire (hauteur) (%)	Densité frittée relative (%)	Porosité ouverte (%)	Porosité fermée (%)
U1	0	0,7	450	55,7	Standard	Non	19,3	97,5	0,5	2,0
U2	1	0,7	450	56,6	Standard	Non	17,8	97,6	0,3	2,1
U3	3	1	450	56,8	Standard	Oui	13,4	91,9	0,5	7,6
U4	3	1	450	55,8	Palier de déliantage (600°C 2h)	Non	18,9	95,7	0,3	4,0
U5	3	1	130	44,6	Standard	Non	24,6	93,8	0,2	6,0

Tableau 25 : Caractéristiques des pastilles crues et frittées d'UO₂ VSL formées par le procédé de granulation cryogénique.

Ces expériences montrent qu'en modifiant les conditions expérimentales de pressage ou de frittage, il est possible de fritter des pastilles contenant des taux d'additifs organiques pouvant être élevés (4 %m) sans dé-densification apparente (gonflement). Les densités frittées relatives obtenues sont moyennes (< 96 %). En outre, les pastilles contenant de plus faibles quantités d'organiques (2 %m ou moins) ne gonflent pas en conditions expérimentales standard et ne nécessitent donc pas d'adapter celles-ci. Dans ce cas, les densités relatives frittées obtenues sont élevées (entre 97 et 98 %).

V.2.2.1.3. Tests de stabilité thermique

Les pastilles d'UO₂ VSL frittées précédemment ont fait l'objet d'un test de stabilité thermique, consistant à porter les pastilles à 1700°C sous argon durant 24 h dans un four métallique (voir partie II.2.7.2). Plus précisément, ce test consiste à évaluer l'impact de ce traitement thermique sur la densité relative des pastilles frittées, afin d'obtenir plus d'informations sur le gonflement suspecté de ces pastilles et de caractériser l'impact de la présence d'additifs organiques sur leur évolution dimensionnelle. En effet, une pastille ne présentant pas de gonflement lors du frittage peut tout de même gonfler lors du test de stabilité thermique. Pour que les pastilles soient considérées comme thermiquement stables, il faut que ce traitement thermique cause une augmentation de leur densité relative (redensification) et qu'il n'induisse pas de gonflement. Les résultats de ce test sont présentés dans le Tableau 26.

Nom pastille	Taux de PEG3400 (%mp)	Taux de dispersant Duramax D3005 (%mp)	Pression de pressage (MPa)	Densité relative du cru (%)	Cycle de frittage	Densité frittée relative (%) avant test de stabilité thermique	Densité frittée relative (%) après test de stabilité thermique	Variation de densité relative (%)	Porosité ouverte (%)	Porosité fermée (%)
U1	0	0,7	450	55,7	Standard	97,5	98,7	+ 1,2	0,2	1,1
U2	1	0,7	450	56,6	Standard	97,6	98,3	+ 0,7	0,2	1,5
U3	3	1	450	56,8	Standard	91,9	89,4	- 2,5	0,5	10,1
U4	3	1	450	55,8	Palier de déliantage (600°C 2h)	95,7	97,3	+ 1,6	0,4	2,3
U5	3	1	130	44,6	Standard	93,8	96,6	+ 2,8	0,2	3,2

Tableau 26 : Densités des pastilles frittées d'UO₂ VSL (formées par le procédé de granulation cryogénique) avant et après un test de stabilité thermique.

Concernant la pastille qui a gonflé lors du frittage (pastille U3), le test fait encore diminuer sa densité relative, ce qui confirme qu'il y a eu gonflement lors du frittage et que ce phénomène s'est poursuivi lors du test de stabilité thermique. Le carbone apporté par le liant et le dispersant n'a donc pas été dégradé totalement et a un effet négatif sur le frittage de cette pastille. En conséquence, des pastilles de ce type, contenant beaucoup d'additifs organiques (4 %m), pressées à pression de compaction élevée et frittées sans palier de déliantage ne peuvent donc pas répondre aux objectifs correspondants aux spécifications de qualité des pastilles de combustible. En ce qui concerne les pastilles U1, U2 et U4, leur densité a augmenté entre 0,7 et 1,6 % lors du test de stabilité thermique. Ce résultat confirme que ces pastilles ne sont pas sujettes à un phénomène de gonflement lors du frittage et du test de stabilité thermique. Elles sont donc stables thermiquement. Cependant, la pastille U5 a eu une reprise de densité importante (+ 2,8 %), ce qui montre que le frittage de cette pastille n'était pas finalisé à la fin du cycle de cuisson standard, du fait d'une densité en cru plus faible que celle des autres échantillons. Il est à noter qu'une reprise de densité aussi importante est hors des spécifications de qualité des combustibles MOX REL industriels. Les résultats obtenus pour les pastilles U1, U2, U4 et U5 prouvent également que lors du frittage, l'élimination des additifs organiques de ces pastilles s'est déroulée de manière à ne laisser ni de gaz de pyrolyse sous pression, ni de matière organique solide en quantité significative dans les pores fermés. En effet, dans le cas contraire, cette matière organique résiduelle aurait été pyrolysée

lors du test de stabilité thermique, induisant ainsi un gonflement de la pastille. Le procédé de granulation cryogénique et l'introduction d'additifs organiques est donc compatible avec le frittage standard d' UO_2 ou de MOX dans la limite de teneurs de liant égale à 1 %mp et de dispersant d'environ 1 %mp.

Ce sont les résultats obtenus pour le frittage et la stabilité thermique des pastilles d' UO_2 VSL qui ont motivé le choix de n'utiliser qu'une quantité réduite de liant PEG3400 (1 %mp) dans les formulations des granules d' UO_2 - PuO_2 (voir partie IV.2.3 et Tableau 22).

V.2.2.1.4. Céramographie

Une céramographie a été réalisée sur une pastille d' UO_2 VSL (pastille U2) afin d'évaluer sa porosité interne (Figure 150). Cette pastille est très homogène en termes de porosités, avec des pores de petites tailles ($< 10 \mu\text{m}$ et même majoritairement proche du micromètre), à l'exception d'un îlot de porosité. L'origine de cet îlot est probablement due à la présence d'un amas d' U_3O_8 (présent dans la poudre d' UO_2 VSL de départ) à cet endroit de la pastille crue. Lors de sa réduction en UO_2 lors du frittage, sa densité augmente (passant de 8,38 à 10,97 g/cm^3), induisant un retrait volumique d'environ 24 %, pouvant engendrer ce type de défaut dans le cas d'amas denses dénués de porosité résiduelle [102]. N. B. : les traits noirs sur le côté droit de la macrographie sont des traces de saleté, et non des fissures.

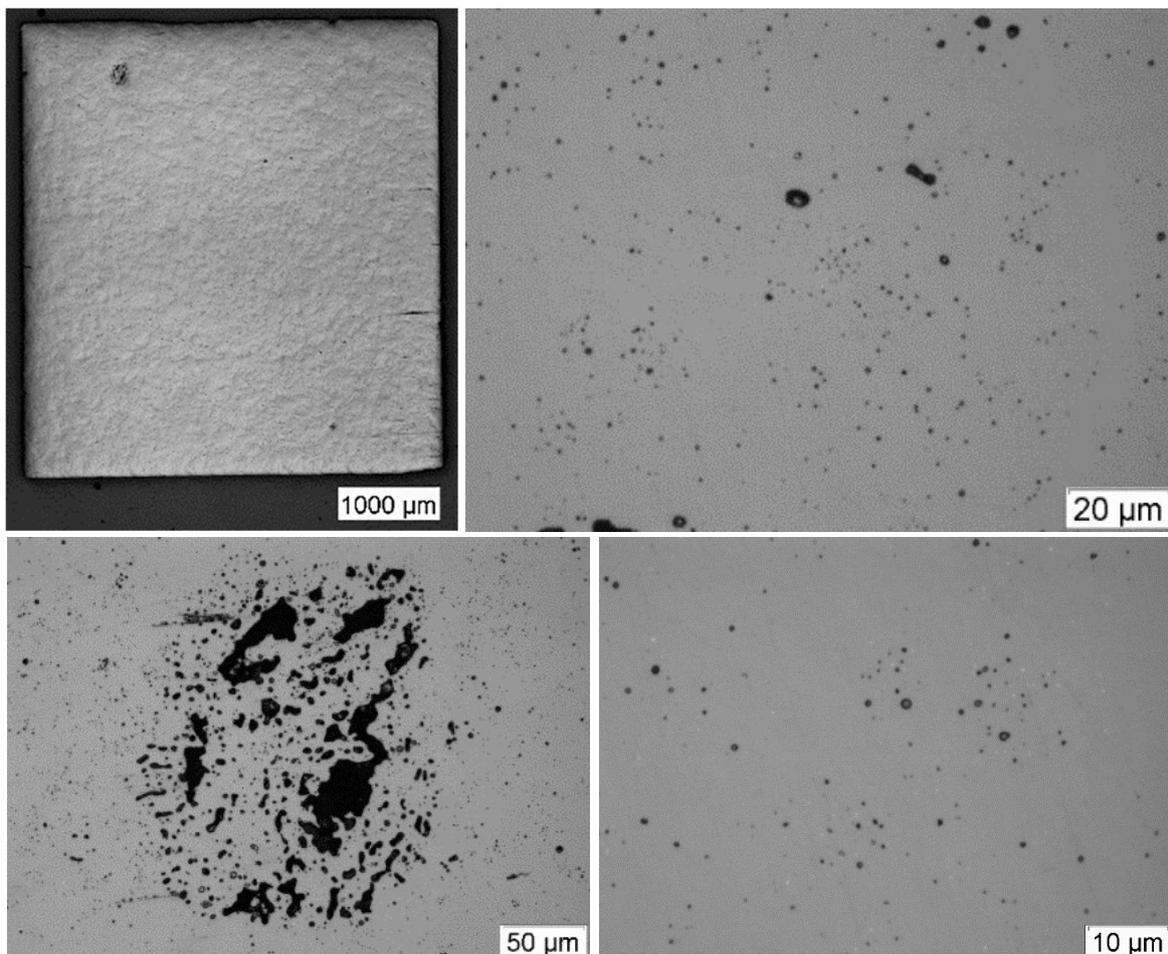


Figure 150 : Céramographie d'une pastille d' UO_2 VSL frittée (conditions standard REL), obtenue par le procédé de granulation cryogénique à partir d'une suspension contenant 30 % v de solide, 0,7 %mp de Duramax D3005 et 1% mp de PEG3400.

V.2.2.2. Pastilles d'UO₂-PuO₂

Une fois le frittage des pastilles d'UO₂ étudié et validé, il a été appliqué aux crus élaborés à partir des poudres granulées d'UO₂-PuO₂ (voir Tableau 22). Les résultats obtenus pour le frittage et la stabilité thermique des pastilles d'UO₂ VSL ont motivé le choix de n'utiliser qu'une quantité réduite de liant PEG3400 (1 %mp) dans les formulations des granules d'UO₂-PuO₂ (voir partie V.2.2.1).

V.2.2.2.1. Conditions de frittage

Toutes les pastilles d'UO₂-PuO₂ ont été frittées par dilatomètre, **dans des conditions identiques à celles appliquées pour le frittage des pastilles d'UO₂ et détaillées à la partie V.2.2.1.1.**

Ces conditions de frittage seront appelées « conditions de frittage standard REL » dans la suite du chapitre.

V.2.2.2.2. Dilatométrie

Le frittage des pastilles crues d'UO₂ - PuO₂ a été suivi par dilatométrie de manière analogue à celui des pastilles d'UO₂. La Figure 151 montre les données dilatométriques du frittage de pastilles d'UO₂ - PuO₂ de différentes compositions (pastilles UPu7 et UPu8 du Tableau 27). Le frittage de ces pastilles s'est déroulé sans gonflement observable (en particulier lors du palier à 1700°C), qu'il s'agisse de pastilles contenant de l'UO₂ VSL ou TU2 (15 et 11 % Pu respectivement, pastilles UPu7 et UPu8). Ces résultats sont également analogues à celui du frittage des pastilles d'UO₂ contenant 0 ou 1 %mp de PEG3400 (pastilles U1 et U2 du Tableau 25). Les retraits linéaires finaux, aux alentours de 16 à 17 %, sont également très proches de celui obtenu pour la pastille d'UO₂ contenant 1 % de PEG3400 (pastille U2 du Tableau 25).

Les vitesses de densification des pastilles d'UO₂-PuO₂ ont également été calculées. Les courbes de vitesse ne comportent qu'un seul pic, ce qui signifie qu'un seul mécanisme de frittage intervient. La vitesse de densification maximale de la pastille d'UO₂ VSL - PuO₂ M401 (15 % Pu, pastille UPu7) est obtenue pour une température de 1630°C. Cette température est sensiblement plus élevée que celle de la vitesse maximale de densification des pastilles d'UO₂ VSL qui est de 1500°C (voir Figure 148). Cette différence est due à la présence de PuO₂ dans la pastille, qui est connu pour fritter à plus haute température que l'UO₂[2,4] et/ou à la formation d'une solution solide U_{1-y}Pu_yO₂. La pastille d'UO₂ TU2 - PuO₂ M401 (pastille UPu8), quant à elle, atteint sa vitesse maximale de densification à seulement 1430°C. Les températures de frittage des deux pastilles d'UO₂-PuO₂ (UPu7 et UPu8) sont donc significativement différentes (200°C d'écart) car les poudres d'UO₂ VSL et TU2 n'ont pas le même comportement au frittage à la base [2,4].

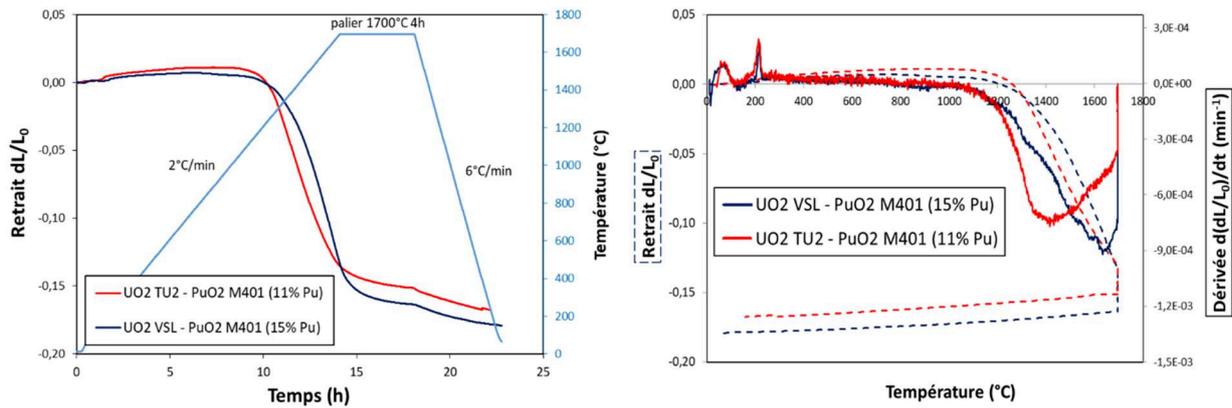


Figure 151 : Etude dilatométrique du frittage de pastille d'UO₂ - PuO₂ (conditions standard REL) issues du pressage à 450 MPa de granules obtenus par granulation cryogénique de suspensions content 1 %mp de Duramax D3005 et 1 %mp de PEG3400.

N° pastille	Poudres de départ	Taux de Pu (Pu/(U+Pu)) (%m)	Taux de PEG3400 (%mp)	Taux de Duramax D3005 (%mp)	Pression de pressage (MPa)	Densité relative du cru (%)	Dé-densification ?	Retrait linéaire (hauteur) (%)	Densité relative frittée (%)	Porosité ouverte (%)	Porosité fermée (%)
UPu6	UO ₂ VSL - PuO ₂ M401	15	1	1	450	58,2	Non	17,0	98,8	0,1	1,1
UPu7	UO ₂ VSL - PuO ₂ M401	15	1	1	450	58,7	Non	17,2	99,1	0,0	0,9
UPu8	UO ₂ TU2 - PuO ₂ M401	11	1	1	450	57,1	Non	16,7	97,4	0,7	1,9

Tableau 27 : Conditions de fabrication et comportement au frittage (conditions standard REL) des pastilles crues et frittées d'UO₂ - PuO₂ formées par le procédé de granulation cryogénique.

V.2.2.2.3. Densité et stabilité thermique

Les pastilles de MOX frittées ont fait l'objet de caractérisations identiques à celles faites sur les pastilles d'UO₂ : leur densité relative frittée a été mesurée (par pesée hydrostatique, voir partie II.3.1) avant et après un test de stabilité thermique (1700°C durant 24 h, sous argon). Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 27 et indiquent que la densité relative frittée des pastilles d'UO₂ VSL - PuO₂ M401 (15 % Pu, pastilles UPu6 et UPu7) est très élevée (environ 99 %). La porosité est exclusivement constituée de pores fermés, ce qui montre que le frittage s'est déroulé de manière satisfaisante et sans gonflement. La densité relative de la pastille d'UO₂ TU2 - PuO₂ M401 (11 % Pu) est, quant à elle, légèrement plus faible (97 %). Cependant, cette valeur reste élevée pour ce type d'échantillon.

Le test de stabilité thermique (Tableau 28) révèle que les pastilles d'UO₂ VSL - PuO₂ M401 (15 % Pu) et d'UO₂ TU2 - PuO₂ M401 (11 % Pu) (pastilles UPu7 et UPu8) sont dimensionnellement stables lors du recuit et ne sont pas sujettes à un quelconque gonflement. Ce résultat confirme ceux obtenus pour la stabilité thermique des pastilles d'UO₂ et présentés à la partie V.2.2.1.3.

La reprise de densité des pastilles UPu7 et UPu8 est faible (respectivement 0,1 et 0,5 %), ce qui est normal car à des densités relatives aussi élevées, il est difficile d'éliminer la porosité résiduelle. Cette élimination se produit par diffusion des pores en volume et est donc très lente (voir partie I.6). S'il y avait eu un gonflement lors du test de stabilité thermique, celui-ci aurait été d'autant plus marqué.

N° pastille	Taux de Pu (Pu/(U+Pu)) (%m)	Taux de PEG3400 (%mp)	Taux de dispersant Duramax D3005 (%mp)	Pression de pressage (MPa)	Densité relative du cru (%)	Densité frittée relative (%) avant test de stabilité thermique	Densité frittée relative (%) après test de stabilité thermique	Variation de densité relative (%)	Porosité ouverte (%)	Porosité fermée (%)
UPu7	15	1	1	450	58,7	99,1	99,2	+ 0,1	0,0	0,8
UPu8	11	1	1	450	57,1	97,4	97,9	+ 0,5	0,5	1,6

Tableau 28 : Densités des pastilles frittées (conditions standard REL) d'UO₂ VSL – PuO₂ M401 (15 % Pu) (formées par le procédé de granulation cryogénique) avant et après un test de stabilité thermique.

V.2.2.2.4. Phases en présence – DRX

Les pastilles frittées d'UO₂ VSL - PuO₂ M401 (15 % Pu, pastille n°7) et d'UO₂ TU2 - PuO₂ M401 (11 % Pu, pastille n°8) ont été analysées par diffractométrie des rayons X (DRX) afin d'identifier les phases cristallines en présence. Le traitement des pics de diffraction obtenus (Figure 152) révèle que ces deux pastilles sont composées à 100 % (à la limite de détection près) d'une phase de type solution solide (U,Pu)O_{2±x} (Tableau 29), qui s'est formée durant le frittage, probablement grâce à la dispersion optimale de l'élément Pu dans ces pastilles (cette dispersion sera étudiée en détail à la partie V.2.2.2.8). De plus, les résultats obtenus par affinement du signal DRX indiquent que le paramètre de maille est égal à 5,4596 Å pour la pastille d'UO₂ VSL – PuO₂ M401 (15% Pu), et égal à 5,4625 Å pour la pastille d'UO₂ TU2 – PuO₂ M401 (11% Pu). La relation de Philipponneau [141] relie le paramètre de maille *a* d'une solution solide (U_{1-y}Pu_y)O_{2-x} à son taux de Pu (*y*) et à sa sous-stœchiométrie en oxygène (*x*) :

$$a \text{ (pm)} = 547 - 7,74 y + 32 x \quad (\text{Eq 5.1})$$

En supposant que le rapport O/M de ces deux pastilles frittées d'UO₂ - PuO₂ est égal à 2,00 (ce qui est vraisemblable, étant donné les conditions de frittage, voir partie V.2.2.1.1), d'après la relation de Philipponneau, le taux de Pu correspondant est de 13,5 % pour la pastille d'UO₂ VSL – PuO₂ M401 (15% Pu), et de 9,7 % pour la pastille d'UO₂ TU2 – PuO₂ M401 (11% Pu). Ces valeurs sont cohérentes avec celles mises en œuvre pour la préparation des suspensions (15 et 11 % Pu, respectivement).

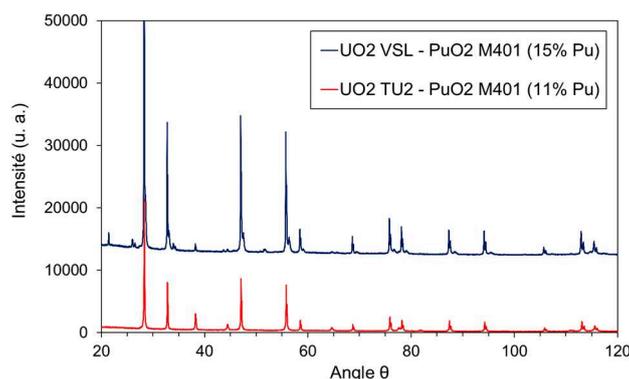


Figure 152 : Diffractogramme de rayons X des pastilles d'UO₂ VSL - PuO₂ M401 (15 % Pu) et d'UO₂ TU₂ - PuO₂ M401 (11% Pu) frittées en conditions standard REL.

Pastille	Phase(s)	Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	Pu/(U+Pu) d'après relation de Philipponneau (%)
UO ₂ VSL - PuO ₂ M401 (15% Pu)	100 % solution solide (U,Pu)O _{2±x}	Fm-3m	5,4596	5,4596	5,4596	90	90	90	13,5
UO ₂ TU2 - PuO ₂ M401 (11% Pu)	100 % solution solide (U,Pu)O _{2±x}	Fm-3m	5,4625	5,4625	5,4625	90	90	90	9,7

Tableau 29 : Caractéristiques cristallographiques issues de la DRX des pastilles frittées (conditions standard REL) d'UO₂ VSL - PuO₂ M401 (15 % Pu) et d'UO₂ TU₂ - PuO₂ M401 (11% Pu).

V.2.2.2.5. Détermination de la teneur de plutonium par spectrométrie de masse

La pastille frittée d'UO₂ VSL - PuO₂ M401 (15 % Pu) (pastille UPu6) a été analysée par spectrométrie de masse TIMS (Thermal Ionization Mass Spectrometry) afin de déterminer sa teneur en plutonium Pu/(U+Pu). Celle-ci a été mesurée égale à 14,3 (± 0,3) %. Ce résultat est proche de la teneur visée lors de la préparation de la suspension d'UO₂-PuO₂ (15 %) ainsi que de celle des granules d'UO₂ - PuO₂ (14,4 %).

V.2.2.2.6. Céramographie

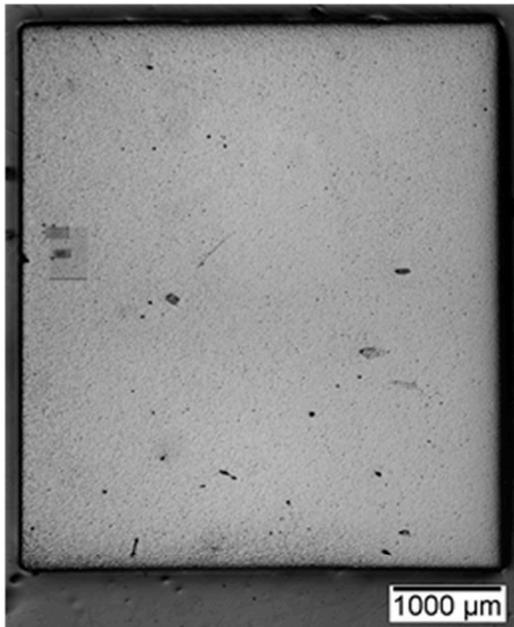
Afin de poursuivre la caractérisation des pastilles d'UO₂ - PuO₂, une céramographie a été réalisée sur les pastilles d'UO₂ VSL - PuO₂ M401 (15 % Pu) (présentée sur la Figure 153) avant et après le test de stabilité thermique (Figure 154). Cette céramographie montre que la structure interne des pastilles est dense et ne comporte que très peu de porosités. Cette observation est en accord avec la valeur élevée de densité relative obtenue par pesée hydrostatique (99 %) (voir Tableau 28). Les pores contenus dans la pastille sont de petite taille (quelques microns), sphériques et répartis de manière uniforme dans la pastille. Un petit nombre de pores de plus grandes tailles (une centaine de microns) sont également visibles. Enfin, les pastilles comprennent aussi quelques îlots de pores. Leur origine est probablement due à la réduction de l'U₃O₈, comme observé et expliqué dans le cas des pastilles d'UO₂ VSL

(voir partie V.2.2.1.4). La céramographie montre des résultats identiques avant et après le test de stabilité thermique.



Figure 153 : Pastille frittée d' UO_2 VSL – PuO_2 M401 (15 % Pu) formée par le procédé de granulation cryogénique.

Pastille frittée



Pastille frittée
puis recuite

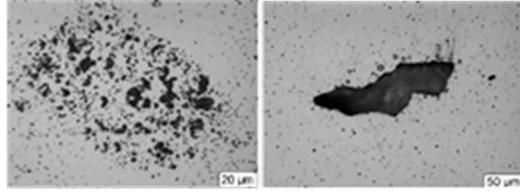
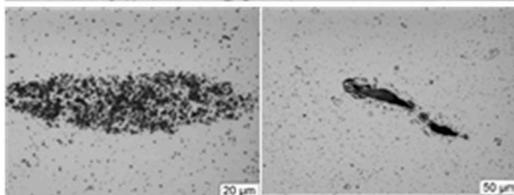
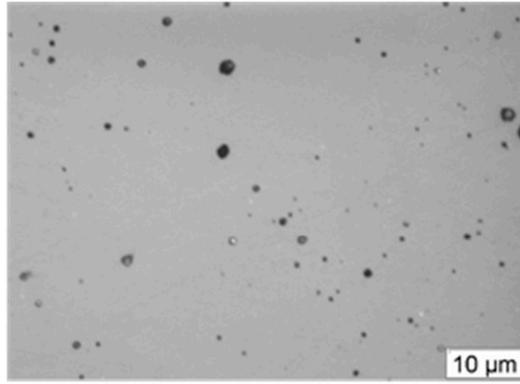
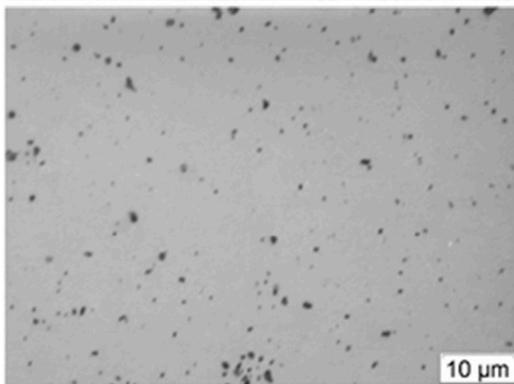
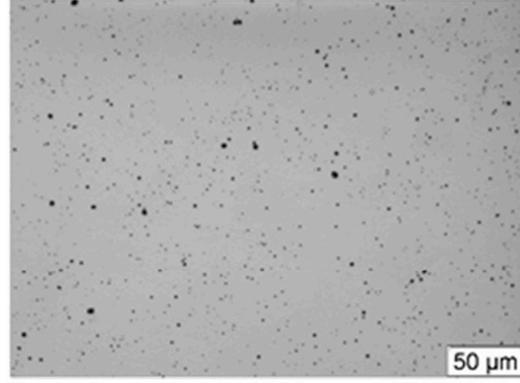
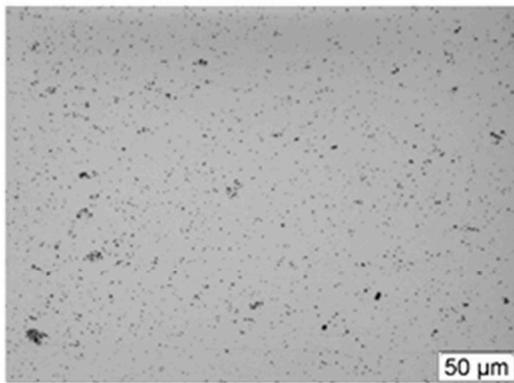
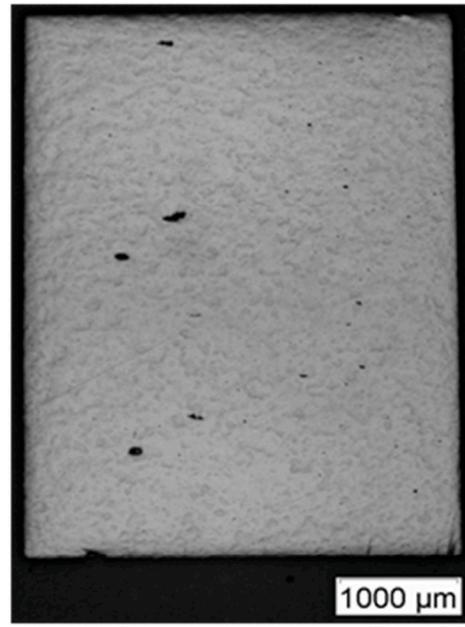


Figure 154 : Céramographie de pastille frittée d' UO_2 VSL – PuO_2 M401 (15 % Pu) avant (gauche) et après (droite) test de stabilité thermique (1700°C durant 24 h sous argon).

V.2.2.2.7. Microstructure et taille des grains – Cartographie EBSD

Des enrobés polis miroir de pastilles frittées (frittage en cycle standard REL) d'UO₂ VSL – PuO₂ M401 (15% Pu) (avant et après le test de stabilité thermique à 1700°C, durant 24 h sous argon) ont fait l'objet d'une observation au MEB afin de visualiser les grains par EBSD (voir partie II.3.3.2) et déterminer leur taille moyenne (voir Figure 155). Pour la pastille frittée, les tailles moyennes de grains obtenus sont de l'ordre de 2 µm avant le test de stabilité thermique et de 65 µm après le test de stabilité thermique. Ce test a donc induit un grossissement très important des grains de ces pastilles polycristallines.

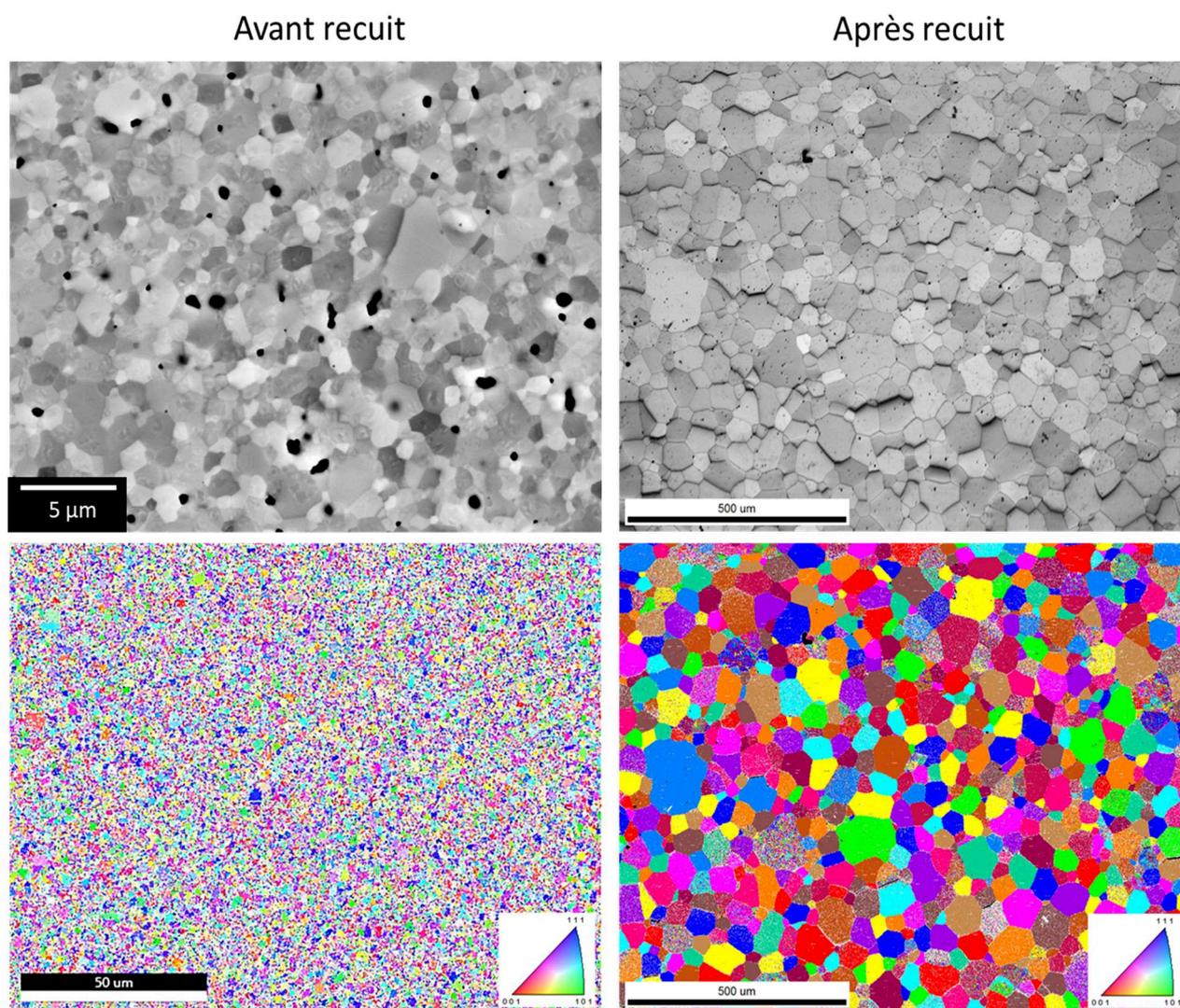


Figure 155 : Cliché MEB-EBSD d'un enrobé poli miroir de pastille frittée (cycle de frittage standard REL) d'UO₂ VSL – PuO₂ M401 (15% Pu) sans (gauche) et avec recuit (droite).

V.2.2.2.8. Homogénéité chimique – microsonde électronique

Un enrobé poli de pastille frittée (cycle standard REL) d'UO₂ VSL – PuO₂ M401 a été caractérisé par microsonde électronique (voir partie II.3.3.3) afin d'évaluer l'homogénéité de distribution des éléments U et Pu dans la pastille. La Figure 156 montre que la répartition de l'élément Pu à l'intérieur de la pastille est très homogène. La présence de surconcentrations plutonifères de quelques micromètres est également visible, dont la teneur de Pu est assez élevée (60-70 %m). Cependant, ces surconcentrations de Pu sont présentes en faibles quantités dans la pastille, car l'analyse DRX (voir partie V.2.2.2.4) n'a pas révélé la présence de phase PuO₂ seule (phase présente en proportion trop faible pour être détectée). Ces amas correspondent à des fragments de plaquettes de PuO₂. Ces plaquettes, d'une taille moyenne (D_{v50}) d'environ 10 μm, sont les particules qui constituent la poudre de PuO₂ de départ (voir partie II.1.1.2). Ces plaquettes ont été fragmentées en particules de PuO₂ de plus faible taille lors de la préparation de la suspension. Les clichés de microsonde de la Figure 156 montrent ainsi que ces fragments de plaquettes sont retrouvés dans la microstructure des pastilles finales. Ces résultats confirment ceux obtenus sur l'homogénéité chimique des granules d'UO₂-PuO₂ par cartographie MEB-EDS (voir partie IV.2.3 et Figure 137) et montrent que cette homogénéité est conservée lors du frittage des pastilles.

Une quantification du taux global de Pu a été réalisée à partir des données de cartographie issues de la microsonde électronique (Figure 157). Plus précisément, cette quantification a été obtenue à partir d'un profil de 201 points (ligne de 200 μm de longueur) dont un ratio Pu/(U+Pu) a été extrait à partir des valeurs relatives des niveaux de gris des points constituant le profil. Le bouclage est de 96 %, ce qui permet d'estimer l'incertitude de la quantification. Cette quantification donne une teneur atomique Pu/(U+Pu) moyenne de 15 % (± 0,6) dans les zones homogènes. La concentration en Pu peut monter jusqu'à 85 %m au niveau du spot de Pu micrométrique sur lequel passe la ligne de quantification. La moyenne globale du taux atomique de Pu/(U+Pu) sur la ligne de quantification est de 16,7 % (± 0,7), ce qui est en bon accord avec la teneur de Pu de la suspension d'UO₂-PuO₂ préparée pour réaliser les granules ayant servi à élaborer cette pastille.



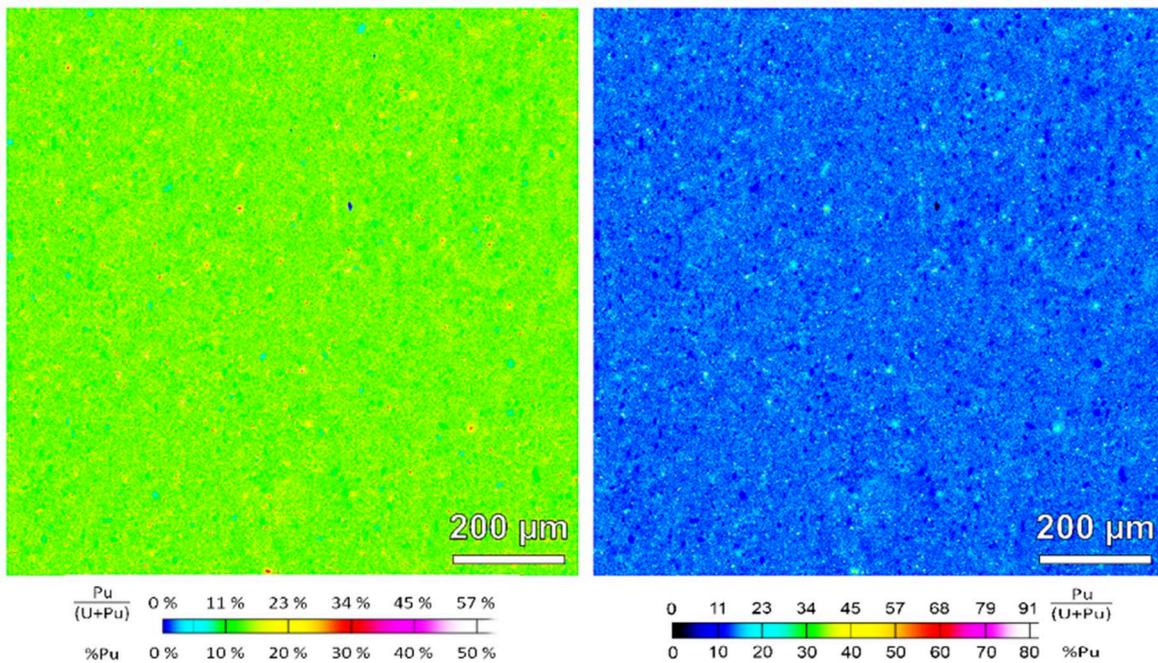
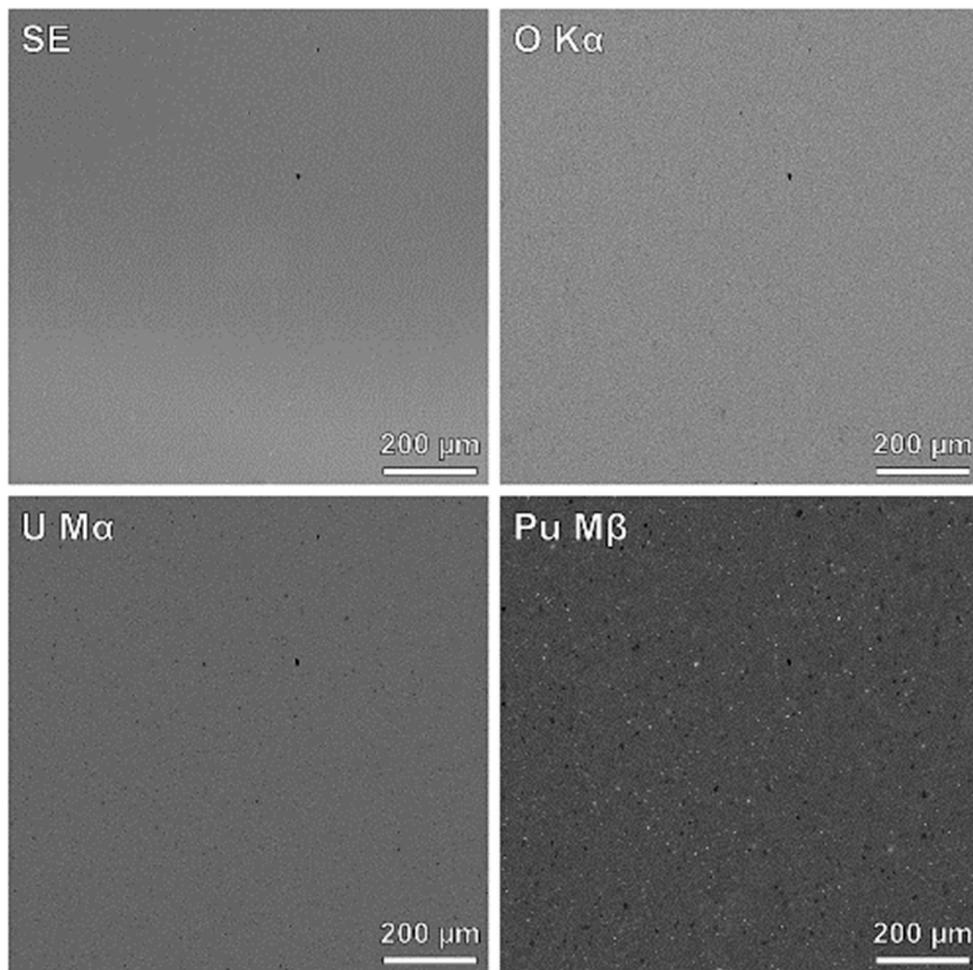


Figure 156 : Clichés de microsonde électronique d'un enrobé poli miroir de pastille frittée (cycle de frittage standard REL) d' UO_2 VSL – PuO_2 M401 (15% Pu) et cartographies de la concentration en élément Pu selon deux gammes de concentration différentes.

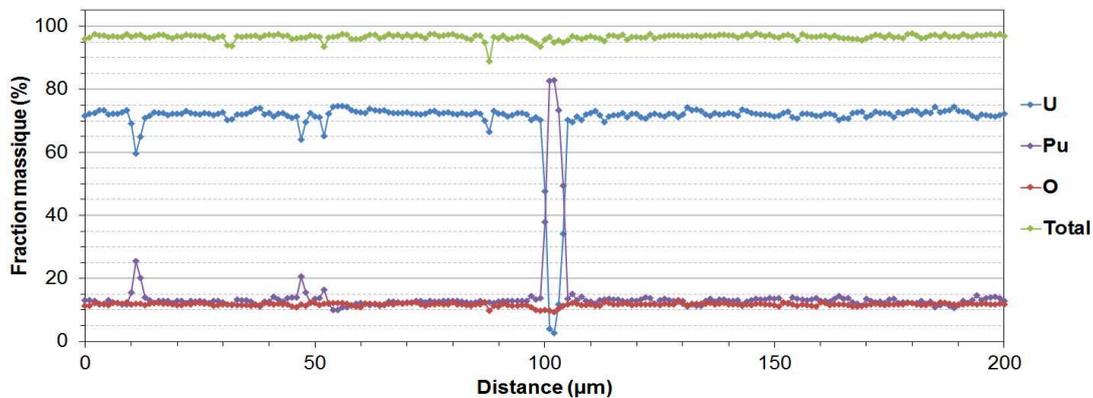
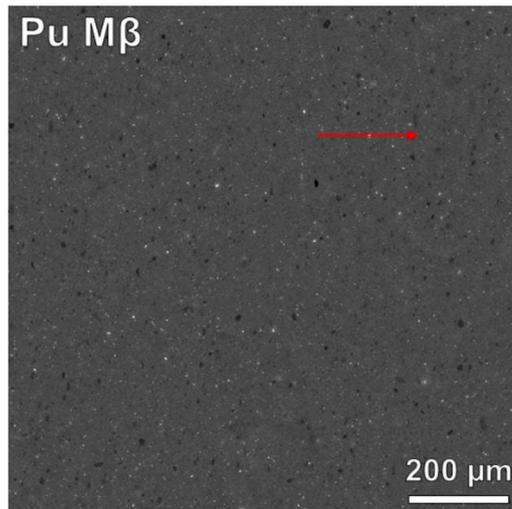


Figure 157 : Quantification en ligne par microsonde électronique des fractions massiques des éléments U, Pu et O d'un enrobé poli miroir de pastille frittée (cycle de frittage standard REL) d' UO_2 VSL – PuO_2 M401 (15% Pu). La ligne de quantification est représentée par une flèche rouge sur le cliché de microsonde.

V.3. Conclusion sur le pressage et le frittage des pastilles

L'étude réalisée sur le pressage uniaxial des granules élaborés par granulation cryogénique et le frittage des pastilles obtenues a permis d'investiguer les deux dernières étapes du procédé de fabrication de MOX par voie liquide (pressage et frittage des granules).

Le premier volet de cette étude a consisté à presser et à fritter des pastilles inactives de $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$. Il a été constaté une bonne pressabilité des granules de $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, donnant des crus de densité relative de bon niveau (55 %) à faible pression (190 MPa) et sans défauts internes et externes (écaillage, vides, fissures). Les liants PEG et PVA incorporés dans les granules ont montré leur capacité à apporter aux pastilles crues une bonne résistance à l'écaillage et à l'effritement.

Le frittage de ces pastilles de $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ a été réalisé afin d'étudier leur microstructure frittée et la répartition Ti-Y au sein de la pastille. L'homogénéité chimique Ti-Y est très bonne, l'yttrium étant localisé sous forme d'amas de petite taille (< 10 μm) répartis de manière uniforme dans la pastille. La densité relative des pastilles est de 94 %.

La seconde partie de l'étude a été consacrée à l'étude du pressage et du frittage des granules d'UO₂ VSL élaborés par granulation cryogénique. Le pressage des granules d'UO₂ a montré que pour obtenir des crus de densités relatives égales à celles des crus inactifs, les pressions appliquées doivent être plus élevées (environ 400 MPa pour presser un cru UO₂ de densité relative 55 %, au lieu de 190 MPa en inactif). Cette différence peut être attribuée à la taille des granules d'UO₂, qui est plus élevée que celle des granules inactifs (environ 2 fois plus) et donc moins optimisée pour du pressage. Les crus d'UO₂ ont une surface régulière, une bonne résistance mécanique (pas d'effritement ou d'écaillage) et ne présentent pas de défauts externes.

Le frittage des crus d'UO₂ VSL (réalisé selon le cycle standard REL) a montré que la teneur en additifs organiques (dispersant et liant) présents dans les pastilles est un facteur pouvant induire un gonflement lors de leur frittage sous atmosphère réductrice, si cette teneur en additifs organiques est supérieure à 2 %m. Dans le cas contraire (teneur en additifs organiques inférieure à 2 %m), aucun gonflement n'est observé, ni durant le frittage en cycle standard REL, ni durant le test de stabilité thermique (1700°C durant 24 h sous argon). Les densités relatives atteintes après frittage sont de 97-98 %.

De plus, si un pressage à faible pression (130 MPa) ou un palier de déliantage (2h à 600°C) est réalisé avant le frittage des pastilles à forte teneur (> 2 %m) en additifs organiques, aucun gonflement n'est observé, ni durant le frittage, ni durant le test de stabilité thermique. Les densités relatives atteintes après frittage sont de l'ordre de 94-96 %.

Enfin, la dernière partie de l'étude a consisté à étudier le pressage et le frittage de granules d'UO₂-PuO₂ de deux types : UO₂ VSL – PuO₂ M401 (15% Pu) et UO₂ TU2 – PuO₂ M401 (11% Pu), élaborés par granulation cryogénique et contenant 2 %m d'additifs organiques (1 % de dispersant et 1 % de liant). Ce taux d'additifs organiques constitue un compromis dans le but de prévenir l'effritement des granules (et donc prévenir la formation de fines) tout en garantissant un frittage et un test de stabilité thermique des pastilles durant lesquels l'élimination des additifs organiques n'engendre pas de gonflement de ces dernières.

Le pressage de ces granules (450 MPa) a engendré des crus identiques à ceux d'UO₂ VSL (densité relative 57 %). Le frittage de ces pastilles d'UO₂-PuO₂ a été effectué selon un cycle standard REL. Aucun gonflement n'est observé, ni durant le frittage, ni durant le test de stabilité thermique. La densité relative des pastilles obtenues après frittage est élevée (97 – 99 %). Ce résultat est confirmé par une observation en céramographie. Les pastilles frittées ont une structure interne dense et comportant des porosités de petite taille (quelques microns) en faible quantité, ainsi que quelques rares pores d'une centaine de microns.

Les caractérisations menées sur ces pastilles montrent que celles-ci sont entièrement constituées de solution solide (U,Pu)O_{2+x} et présentent des grains d'une taille moyenne de 2 µm. La répartition du Pu dans les pastilles est très homogène : seuls quelques spots micrométriques (taille inférieure à 10 µm) riches en Pu sont observables, répartis de manière uniforme dans toute la pastille.

Le procédé voie liquide étudié permet de fabriquer avec succès des pastilles de MOX à partir de deux types différents de poudres brutes industrielles d'UO₂ : l'UO₂ VSL ou l'UO₂ TU2. Les pastilles qui en résultent possèdent des caractéristiques très similaires et satisfont toutes les deux aux spécifications de qualité existant pour les combustibles MOX industriels fabriqués par voie sèche.

En conclusion, les résultats des expérimentations présentées dans ce chapitre ont permis de démontrer que les granules d'UO₂-PuO₂ élaborés par granulation cryogénique sont aptes à former, par pressage et frittage, des pastilles de MOX répondant aux spécifications de

qualité (densification correcte lors du frittage et stables thermiquement), très denses (densités relatives comprises entre 97 et 99 %) et très homogènes en termes de répartition U-Pu.

Ces résultats ont pu être obtenus grâce à l'étude et à l'optimisation préalable des étapes de pressage et de frittage. Cette optimisation a été menée sur des granules inactifs de $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (pressage et tenue des crus, vérification de l'homogénéité des frittés) ainsi que sur des granules d' UO_2 (optimisation du frittage et de l'élimination des additifs organiques).



Conclusion générale



Conclusion générale

Le travail de recherche réalisé au cours de cette thèse s'est focalisé sur le développement d'un procédé de fabrication de combustibles MOX ($\text{UO}_2 - \text{PuO}_2$) par voie liquide. Le procédé par voie liquide choisi est le procédé de granulation cryogénique. Ce procédé permet de former, à partir de poudres brutes micrométriques industrielles d' UO_2 et de PuO_2 , des pastilles de MOX répondant aux spécifications de qualité existant pour le MOX industriel. Toutes les étapes du procédé par voie liquide ont été étudiées durant la thèse. En première intention, ces études ont été menées à l'aide de poudres simulant l' UO_2 et le PuO_2 (TiO_2 et Y_2O_3 , respectivement). Ensuite, les étapes du procédé en voie liquide ont été étudiées avec les poudres actives d' UO_2 et de PuO_2 . Les résultats et tendances dégagés par l'étude en inactif ont permis de restreindre le nombre d'expérimentations à effectuer en actif. Ces expérimentations ont permis d'optimiser les conditions expérimentales des étapes-clé du procédé : la préparation et la dispersion des suspensions aqueuses de poudres, la granulation cryogénique de ces suspensions, et le pressage et le frittage des granules obtenus.

L'étude des suspensions a d'abord porté sur les charges de surface et la stabilité des particules en suspension diluée. Il apparaît que les charges de surface naturelles des poudres d' UO_2 et de PuO_2 LH sont très faibles. Ainsi, ces suspensions sont promptes à sédimenter et ne peuvent donc pas convenir telles quelles pour le procédé de granulation cryogénique. Plusieurs dispersants ont donc été utilisés sur toutes les suspensions de poudres (actives et simulantes) pour renforcer les charges de surface et éviter l'hétérocoagulation des particules, et ainsi garantir la dispersion des suspensions. Pour les poudres simulantes, l'utilisation de dispersant Darvan CN (polyméthacrylate d'ammonium) à une teneur de 0,5 %mp s'est révélé être un moyen optimal pour assurer leur dispersion et leur stabilité. En ce qui concerne les poudres d' UO_2 et de PuO_2 , le dispersant le plus efficace s'est révélé être également un polyméthacrylate d'ammonium (Duramax D3005) à une teneur de 1 %mp. Il a été mis en évidence des phénomènes d'interactions privilégiées entre particules de différentes poudres en suspension, qui peuvent influencer sur le potentiel zêta global et qui semblent renforcer l'homogénéité des suspensions. De plus, il a été montré que le procédé de préparation des suspensions par rotation en présence de billes de désagglomération a pour effet d'amplifier le potentiel zêta (en valeur absolue) des particules d' UO_2 ainsi que l'adsorption du dispersant sur celles-ci.

Le deuxième axe d'étude des suspensions a porté sur leurs propriétés rhéologiques, via l'étude de suspensions concentrées, ayant des taux de solides identiques à ceux nécessités par le procédé de granulation cryogénique (25 – 40 %v). Le procédé mis en œuvre pour préparer de telles suspensions, consistant à désagglomérer le mélange eau-poudres en présence de dispersant et de billes de désagglomération dans une jarre en rotation, s'est révélé efficace pour préparer des suspensions ayant à la fois un taux de solide élevé (jusqu'à 35 %v) et un caractère rhéofluidifiant à viscosité infinie faible (< 250 mPa.s). Les effets de l'incorporation de liants (PEG et PVA de différentes masses molaires), utilisés pour prévenir l'effritement des granules et des crus, ont également été évalués sur les propriétés rhéologiques et électrocinétiques des suspensions.

Globalement, les résultats obtenus ont permis de constater, à plusieurs niveaux, une bonne analogie entre les suspensions de poudres simulantes $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ et celles de poudres actives. En premier lieu, l'effet des dispersants permet, dans les deux cas, d'obtenir des suspensions résistantes à la sédimentation (malgré les masses volumiques élevées des poudres actives par rapport à celles des simulants) et ayant des viscosités du même ordre de grandeur que celles des suspensions de simulants et suffisamment faibles pour permettre leur granulation cryogénique. Ensuite, l'efficacité du procédé de désagglomération des suspensions permet dans les deux cas de préparer des suspensions dont les taux de solides envisageables sont

identiques, de l'ordre de 30-35 %v. Globalement, cette étude a prouvé qu'il est possible, pour la préparation de suspensions chargées d' UO_2 et de PuO_2 , de se placer dans des conditions favorables (dispersion et stabilité, viscosité faible et taux de solide élevé) permettant de leur appliquer le procédé de granulation cryogénique.

Ensuite, les expérimentations de granulation cryogénique de suspensions aqueuses concentrées de $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, et d' $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ ont amené, après optimisation de cette étape, à l'élaboration des granules sphériques pleins, de tailles monomodales (diamètre moyen en volume de 350 μm pour $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ et 700 μm pour $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$), microporeux (porosité de 70 % et pores de 200 nm environ) et homogènes du point de vue chimique. Leur durée optimale de lyophilisation est d'environ 1 h. Les poudres granulées obtenues ont une excellente coulabilité.

Les conditions de granulation cryogénique (atomisation) des suspensions ont été étudiées et permettent de moduler la taille des granules. Leur optimisation permet d'obtenir des granules exempts de fines et dont la distribution granulométrique est optimale pour du pressage uniaxial. L'influence des formulations de suspensions concentrées de $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (taux de solide et présence de différents liants) sur les propriétés des granules obtenus (distribution de tailles, aspect de surface, porosité) a été étudiée et corrélée aux propriétés des suspensions (rhéologie, dispersion). Il apparaît que parmi les liants étudiés, ceux offrant le meilleur compromis pour obtenir les caractéristiques désirées pour les granules (taille et aspect de surface) sont le PEG 3400 et le PVA 22M. Les taux de solide les plus avantageux pour les suspensions sont de l'ordre de 30-35 %v de solide. Il a également été montré que le taux de solide des suspensions influence notablement la taille des granules, leur aspect de surface et leur porosité.

La granulation cryogénique de suspensions trop visqueuses peut engendrer une proportion significative de granules non sphériques, tels que des bâtonnets ou des clusters/ amalgames de granules. Cette viscosité excessive des suspensions peut être due à l'utilisation de liants de haute masse molaire en quantité trop élevée, comme le PVA. Le taux de solide des suspensions peut également aggraver ce phénomène lorsque celui-ci est élevé. Enfin, les conditions d'atomisation peuvent également déclencher ou amplifier ce phénomène lorsque le débit de suspension et la pression de gaz d'atomisation sont trop élevés.

Dans le cas des granules d' UO_2 et d' $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$, les résultats et conclusions sont similaires à ceux obtenus avec les simulants. En particulier, les granules obtenus sont également sphériques, très coulables et chimiquement homogènes.

Pour achever l'étude du procédé de fabrication de MOX par voie liquide, les étapes de pressage uniaxial et de frittage ont été étudiées à partir des granules de $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, UO_2 et $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ (11 et 15% Pu) élaborés par granulation cryogénique.

La première partie de cette étude a consisté à presser et à fritter des pastilles de $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$. Il a été constaté une bonne pressabilité des granules de $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, donnant des crus de densité relative correcte (55 %) à faible pression (190 MPa) et sans défauts internes et externes (écaillage, vides, fissures). Les liants PEG et PVA incorporés dans les granules ont montré leur capacité à apporter aux pastilles crues une bonne résistance à l'écaillage et à l'effritement. Le frittage de ces pastilles de $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ a été réalisé afin d'étudier leur microstructure frittée et la répartition Ti-Y au sein de la pastille. L'homogénéité chimique Ti-Y est très bonne, l'yttrium étant localisé sous forme d'amas de petite taille (< 10 μm) répartis de manière uniforme dans la pastille. La densité relative des pastilles est de 94 %. Le cycle de frittage n'a pas été optimisé car la capacité du système $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ à simuler le système $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ atteint ses limites pour l'étape de frittage des pastilles.

La seconde partie de l'étude a été consacrée à l'étude du pressage et du frittage des granules d' UO_2 VSL élaborés par granulation cryogénique. Le pressage des granules d' UO_2 a montré

que pour obtenir des crus de densités relatives égales à celles des crus simulants (55-60 %), les pressions appliquées doivent être sensiblement plus élevées (450 MPa). Les crus d'UO₂ ont une surface régulière, une bonne résistance mécanique (pas d'effritement ou d'écaillage) et ne présentent pas de défauts externes. Le frittage des crus d'UO₂ VSL (réalisé selon le cycle standard REL) a montré que la teneur d'additifs organiques (dispersant et liant) présents dans les pastilles est un facteur pouvant induire un gonflement lors de leur frittage sous atmosphère réductrice, si cette teneur en additifs organiques est supérieure à 2 %m. Dans le cas contraire (teneur en additifs organiques inférieure à 2 %m), aucun gonflement n'est observé, ni durant le frittage en cycle standard REL, ni durant le test de stabilité thermique (1700°C durant 24 h sous argon). Les densités relatives atteintes après frittage sont de 97-98 %. De plus, si un pressage à pression plus faible ou un palier de déliantage est réalisé avant le frittage des pastilles à forte teneur en additifs organiques (> 2 %m), aucun gonflement n'est observé, ni durant le frittage, ni durant le test de stabilité thermique. Les densités relatives atteintes après frittage sont alors de l'ordre de 94-96 %.

Enfin, la dernière partie de l'étude a consisté à étudier le pressage et le frittage de granules d'UO₂-PuO₂ de deux types : UO₂ VSL – PuO₂ M401 (15% Pu) et UO₂ TU2 – PuO₂ M401 (11% Pu), élaborés par granulation cryogénique et contenant 2 %m d'additifs organiques (1 % de dispersant et 1 % de liant). Ce taux d'additifs organiques constitue un compromis dans le but de prévenir l'effritement des granules (et donc prévenir la formation de fines) tout en garantissant un frittage et un test de stabilité thermique des pastilles durant lesquels l'élimination des additifs organiques ne génère pas de gonflement de ces dernières. Le pressage de ces granules a engendré des crus identiques à ceux d'UO₂ VSL (densité relative 57 %). Le frittage de ces pastilles d'UO₂-PuO₂ a été effectué selon un cycle standard REL. Aucun gonflement n'est observé, ni durant le frittage, ni durant le test de stabilité thermique. La densité relative des pastilles obtenues après frittage est élevée (97 – 99 %). Ce résultat est confirmé par observation en céramographie. Les pastilles frittées ont une structure interne dense et comportant des porosités de petite taille (quelques microns) en faible quantité, ainsi que quelques rares pores d'une centaine de microns. Ces pastilles sont essentiellement constituées de grains élémentaires d'une solution solide (U,Pu)O₂. La répartition du Pu dans les pastilles est très homogène : seuls quelques spots micrométriques (taille inférieure à 10 µm) riches en Pu sont observables, répartis de manière très uniforme dans toute la pastille.

Ainsi, cette étude a montré que le procédé de granulation cryogénique, mis en œuvre selon des conditions optimisées, permet de fabriquer avec succès des pastilles de MOX à partir de deux types différents de poudres brutes industrielles d'UO₂ : l'UO₂ VSL ou l'UO₂ TU2. Les pastilles qui en résultent possèdent des caractéristiques similaires quelle que soit la poudre d'UO₂ de départ et satisfont aux spécifications de qualité existant pour les combustibles MOX industriels fabriqués par voie sèche (densification correcte lors du frittage, homogénéité U-Pu et stabilité thermique).

Plusieurs étapes du procédé de granulation cryogénique peuvent encore faire l'objet de caractérisations complémentaires. Les effets du procédé de désagglomération des suspensions concentrées sur leurs propriétés électrocinétiques et l'adsorption des dispersants sur les particules pourraient être étudiés de manière plus poussée, ainsi qu'avec des procédés de mélange plus énergétiques, de type attrition ou broyage par exemple. La compressibilité et les propriétés mécaniques des granules individuels pourraient également être étudiés, par exemple à l'aide d'une micropresse. Le scale-up du procédé pourrait également être étudié afin de produire, par granulation cryogénique, des quantités de granules MOX plus importantes et évaluer les effets de changement d'échelle sur ce procédé. Il serait important de pouvoir caractériser la cinétique de dissolution en milieu nitrique de ce nouveau type de MOX fritté et extrêmement homogène du point de vue de la distribution U-Pu. En outre, dans l'optique de la mise en œuvre de Pu à vecteurs isotopiques plus dégradés, les effets de la radiolyse sur les additifs organiques utilisés (dispersants et liants) devraient aussi être étudiés afin de quantifier leur impact sur les caractéristiques des suspensions, granules et pastilles de

MOX produites, par exemple via l'utilisation d'additifs organiques volontairement dégradés par radiolyse. Enfin, le frittage des pastilles de MOX pourrait être étudié de manière plus poussée (par le tracé de cartes de frittage par exemple) pour optimiser le cycle de frittage et ajuster la densité relative des pastilles frittées à des valeurs plus faibles que celles, très élevées, obtenues durant la thèse.

Références bibliographiques

- [1] P. Buisson. *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*, Université Grenoble 1, Thèse, 1999.
- [2] M. Brothier. *Classeur nominatif de la Synthèse R&D fabrication MOX*. (Nr. 15-008) : CEA/DEN/MAR/DTEC/SECA/DIR, 2008.
- [3] L. Ramond, G. Bernard-Granger, F. Doreau, C. Pagnoux, F. La Lumia. *Procédé de préparation d'une poudre comprenant de l'oxyde d'uranium UO_2 , éventuellement de l'oxyde de plutonium PuO_2 et éventuellement de l'oxyde d'américium AmO_2 et/ou un oxyde d'un autre actinide mineur*. Brevet international WO/2019/038497 (PCT/FR2018/052072), Commissariat à l'Énergie Atomique et aux énergies alternatives, 2019.
- [4] S. Berzati. *Influence du potentiel d'oxygène sur la microstructure et l'homogénéité U-Pu des combustibles $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$* , Université Bordeaux 1, Thèse, 2013.
- [5] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press, Elsevier (NL), Third edition 2011, ISBN: 978-0-12-375182-9.
- [6] R.O. James. *Characterisation of colloids in aqueous systems*. Adv. Ceram. 21 (1987) 349-410.
- [7] J. P. Jolivet. *De la solution à l'oxyde : condensation des cations en solution aqueuse - chimie de surface des oxydes*. Savoirs actuels InterEditions/CNRS Editions, Paris, 1994.
- [8] M. Kosmulski. *Compilation of PZC and IEP of sparingly soluble metal oxides and hydroxides from literature*, Adv. Colloid Interface Sci. 152 (2009) 14-25.
- [9] R.J. Hunter. *Zeta potential in colloid science*. Academic Press, London, 1981.
- [10] E. Carlstrom. *Surface and colloid chemistry in ceramics: an overview*. In: R.J. Pugh, L. Bergstrom, editors. *Surface and colloid chemistry in advanced ceramic processing*. New York: Marcel Dekker, p. 1–28, 1994.
- [11] S.B. Johnson, P.J. Scales, T.W. Healy. *The Binding of Monovalent Electrolyte Ions on α -Alumina. I. Electroacoustic Studies at High Electrolyte Concentrations*. Langmuir 15 (1999), 2836-2843
- [12] R.W. O'Brien, D.W. Cannon, W.N. Rowlands. *Electroacoustic determination of particle size and zeta potential*. J. Colloid Interface Sci. 173 (1995) 406-418.
- [13] R. Greenwood. *Review of the measurement of zeta potentials in concentrated aqueous suspensions using electroacoustics*. Adv. Colloid Interface Sci. 106 (2003) 55–81.
- [14] B.V. Derjaguin, L. Landau. *Colloidal stability of protein-polymer systems: A possible explanation by hydration forces*. Acta Physiocochem. USSR 14 (1941) 663.
- [15] E.J.W. Verwey, J.T.G Overbeek. *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids 1948*. Amsterdam: Elsevier, 2001.
- [16] H. C. Hamaker. *The London-van der Waals attraction between spherical particles*. Phys. A. 4 (1937) 1058-1072.
- [17] L. Bergstrom. *Hamaker constants of inorganic materials*. Adv. Colloid. Interface Sci. 70 (1997) 125-169.
- [18] R. Hogg, T.W. Healy, D. W. Fuersteneau. *Mutual Coagulation of Colloidal Dispersions*. Transactions of the Faraday society 62 (1966) 1638-1651.
- [19] A.M. Islam, B.Z. Chowdhry, M.J. Snowden. *Heteroaggregation in colloidal dispersions*. Adv. Colloid. Interface Sci. 62 (1995) 109-136.
- [20] P.M. Claesson. *Experimental evidence for repulsive and attractive forces not accounted for by conventional DLVO theory*. In: *Surface Forces and Surfactant Systems*. Steinkopff, 1987. p. 48-54.
- [21] V. Dahirel, M. Jardat. *Effective interactions between charged nanoparticles in water: What is left from the DLVO theory ?*. Current Opinion in Colloid & Interface Science 15 (2010) 2-7.
- [22] D. Grasso, K. Subramaniam, M. Butkus, K. Strevett, J. Bergendahl. *A review of non-DLVO interactions in environmental colloidal systems*. Reviews in Environmental Science and Biotechnology 1 (2002) 17-38.
- [23] R. Greenwood, K. Kendall. *Selection of suitable dispersants for aqueous suspensions of zirconia and titania powders using acoustophoresis*. J. Eur. Ceram. Soc. 19 (1999) 479-488.
- [24] M. Wiśniewska, K. Terpiłowski, S. Chibowski, T. Urban, V.I. Zarko, V.M. Gun'ko. *Effect of polyacrylic acid (PAA) adsorption on stability of mixed alumina silica oxide suspension*. Powder Technol. 233 (2013) 190–200.
- [25] S. Chibowski, M. Wiśniewska, T. Urban. *Influence of solution pH on stability of aluminum oxide suspension in presence of polyacrylic acid*, *Adsorption* 16 (2010) 321–332.



- [26] M. Wisniewska, S. Chibowski, T. Urban, D. Sternik. *Investigation of the alumina properties with adsorbed polyvinyl alcohol*. J. Therm. Anal. Calorim. 103 (2011) 329–337.
- [27] Y.K. Leong. *Depletion interaction in colloidal suspensions: a comparison between theory and experiment*. Colloids Surf. A. 118 (1996), 107–114.
- [28] P.C. Hidber, C. Pirmin, T.J. Graule, L.J. Gauckler. *Influence of the dispersant structure on properties of electrostatically stabilized aqueous alumina suspensions*. J. Eur. Ceram. Soc. 17 (1997) 239-249.
- [29] J. Davies, J.G.P. Binner. *The role of ammonium polyacrylate in dispersing concentrated alumina suspensions*. J. Eur. Ceram. Soc. 20 (2000) 1539-1553.
- [30] P.G. de Gennes. *Conformation of polymers attached to an interface*. Macromolecules 13 (1980) 1069-1075.
- [31] D.H. Napper. *Flocculation studies of sterically stabilized dispersions*. J. Colloid Interf. Sci. 32 (1970) 106-114.
- [32] G. Matijasic, A. Glasnovic. *Influence of Dispersed Phase Characteristics on rheological behavior of suspensions*. Chem. Biochem. Eng. Q. 16 (2002) 165–172.
- [33] A. Einstein. *Eine neue bestimmung der moleküldimensionen*. Ann. Phys. 19 (1906) 289–306.
- [34] G.K. Batchelor. *The effect of Brownian motion on the bulk stress in a suspension of spherical particles*. J. Fluid Mech. 83 (1977) 97–117.
- [35] U. Bröckel, W. Meier, G. Wagner. *Product design and engineering: formulation of gels and pastes*. John Wiley & Sons, 2013.
- [36] N. Ratkovich, W. Horn, F.P. Helmus, S. Rosenberger, W. Naessens, I. Nopens, T.R. Bentzen. *Activated sludge rheology: a critical review on data collection and modelling*. Water research, 47 (2013), 463-482.
- [37] S.M. Olhero, J.M.F. Ferreira. *Influence of particle size distribution on rheology and particle packing of silica-based suspensions*. Powder Technol. 139 (2004) 69–75.
- [38] H.G. Yang, C.Z. Li, H.C. Gu, T.N. Fang. *Rheological Behavior of Titanium Dioxide Suspensions*. J. Colloid Interface Sci. 236 (2001) 96–103.
- [39] S. Jogun, C. F. Zukoski. *Rheology of dense suspensions of platelike particles*. J. Rheol. 40 (1996) 1211-1232.
- [40] R.M. Turian, T.W. Ma, F.L.G. Hsu, D.J. Sung. *Characterization, settling, and rheology of concentrated fine particulate mineral slurries*. Powder Technol. 93 (1997) 219-233.
- [41] W.H. Boersma, J. Laven, H.N. Stein. *Shear thickening (dilatancy) in concentrated dispersions*. AIChE journal 36 (1990) 321-332.
- [42] H.A. Barnes. *Shear-thickening (“Dilatancy”) in suspensions of nonaggregating solid particles dispersed in Newtonian liquids*. J. Rheol. 33 (1989) 329-366.
- [43] A.B. Metzner, M. Whitlock. *Flow behavior of concentrated (dilatant) suspensions*. Transactions of the Society of Rheology 2 (1958), 239-254.
- [44] P.F. Luckham, M.A. Ukeje. *Effect of particle size distribution on the rheology of dispersed systems*. J. Colloid Interface Sci. 220 (1999) 347-356.
- [45] S.H. Maron, P.E. Pierce. *Application of Ree-Eyring generalized flow theory to suspensions of spherical particles*. J. Colloid. Sci. 11 (1956) 80-95.
- [46] W. Liang, T.F. Tadros, P.F. Luckham. *Rheological studies on concentrated polystyrene latex sterically stabilized by poly (ethylene oxide) chains*. J. Colloid. Interface Sci. 153 (1992) 131-139.
- [47] D.R. Heine, M.K. Petersen, G.S. Grest. *Effect of particle shape and charge on bulk rheology of nanoparticle suspensions*. J. Chem. Phys. 132 (2010) 184509.
- [48] J. Yuan, H.H. Murray. *The importance of crystal morphology on the viscosity of concentrated suspensions of kaolins*. Appl. Clay Sci. 12 (1997), 209-219.
- [49] R.L. Hoffman. *Factors affecting the viscosity of unimodal and multimodal colloidal dispersions*. J. Rheol. 36 (1992) 947-965.
- [50] R.J. Farris. *Prediction of the viscosity of multimodal suspensions from unimodal viscosity data*. Transactions of the Society of Rheology 12 (1968) 281-301.
- [51] C. Chang, R.L. Powell. *Effect of particle size distributions on the rheology of concentrated bimodal suspensions*. J. Rheol. 38 (1994), 85-98.
- [52] M.Z. Sengun, R.F. Probstein. *Bimodal model of slurry viscosity with application to coal-slurries. Part 1. Theory and experiment*. Rheologica Acta, 28 (1989) 382-393.

- [53] R.F. Storms, B.V. Ramarao, R.H. Weiland. *Low shear rate viscosity of bimodally dispersed suspensions*. Powder Technol. 63 (1990) 247-259.
- [54] A.A. Zaman, B. M. Moudgil. *Rheology of bidisperse aqueous silica suspensions: A new scaling method for the bidisperse viscosity*. J. Rheol. 42 (1998) 21-39.
- [55] W. Liu, Z. Xie. *Spray Freeze Granulation of Submicron Alumina and its Sintering Behavior via Spark Plasma Sintering*. Science of Sintering 47 (2015) 79-288.
- [56] B. P. C. Raghupathy, J. G. P. Binner. *Spray freeze drying of YSZ nanopowder*. J. Nanopart. Res. 14 (2012) 921-936.
- [57] T. Moritz, A. Nagy. *Preparation of super soft granules from nanosized ceramic powders by spray freezing*. J. of Nanopart. Res. 4 (2002) 439-448.
- [58] Y. Zhang, J. Binner, C. Rielly, B. Vaidhyanathan. *Comparison of spray freeze dried nanozirconia granules using ultrasonication and twin-fluid atomization*. J. Eur. Ceram. Soc. 34 (2014) 1001-1008.
- [59] P. Barick, B.P. Saha, S.V. Joshi, R. Mitra. *Spray-freeze-dried nanosized silicon carbide containing granules: Properties, compaction behaviour and sintering*. J. Eur. Ceram. Soc. 36 (2016) 3863-3877.
- [60] N. Uchida, T. Hiranami, S. Tanaka, K. Uematsu, *Spray freeze dried granules for ceramic fabrication*. Am. Ceram. Soc. Bull. 81 (2002) 57-60.
- [61] W. Liu, Z. Xie, *Pressureless Sintering Behavior of Injection Molded Alumina Ceramics*, Science of Sintering 46 (2014).
- [62] M. Stuer, Z. Zhao, P. Bowen. *Freeze granulation: Powder processing for transparent alumina applications*. J. Eur. Ceram. Soc. 32 (2012) 2899-2908.
- [63] A. Wajler, H. Weglarz, A. Sidorowicz, L. Zych, M. Nakielska, K. Jach, H. Tomaszewski. *Preparation of transparent neodymium-doped yttrium aluminate garnet (Nd:YAG) ceramics with the use of freeze granulation*. Optical Materials 50 (2015) 40-46.
- [64] A. Castellanos. *The relationship between attractive interparticle forces and bulk behaviour in dry and uncharged fine powders*. Advances in Physics 54 (2005) 263-376.
- [65] W. J. Walker Jr., J. S. Reed. *Influence of Slurry Parameters on the Characteristics of Spray-Dried Granules*. J. Am. Ceram. Soc. 82 (1999) 1711-1719.
- [66] K. Masters, *Spray-drying handbook*, 5th ed, pp. 309-342. Wiley, New York, 1991
- [67] J. Orlenius, O. Lyckfeldt, K.A. Kasvayee, P. Johander. *Water based processing of LiFePO₄/C cathode material for Li-ion batteries utilizing freeze granulation*. J. Power Sources 213 (2013) 119-127.
- [68] K. Rundgren, O. Lyckfeldt, M. Sjöstedt. *Improving Powders with Freeze Granulation*. Ceramic Industry 153 (2003) 40-46.
- [69] V. Tsakaloudi, G. Kogias, V. Zaspalis. *Freeze Granulation: A novel technique for low-loss Mn-Zn ferrites*. International Magnetism Conference 2008 (INTERMAG 2008), Madrid, Spain, 2008
- [70] M. Vicent, E. Sánchez, T. Molina, M. I. Nieto, R. Moreno. *Comparison of freeze drying and spray drying to obtain porous nanostructured granules from nanosized suspensions*. J. Eur. Ceram. Soc. 32 (2012) 1019-1028.
- [71] M. Vicent, E. Sánchez, A. Moreno, R. Moreno. *Preparation of high solids content nanotitania suspensions to obtain nanostructured spray-dried powders for atmospheric plasma spraying*. J. Eur. Ceram. Soc. 32 (2012) 185-194.
- [72] K. Yan, Z. Ning, M. Lü, C. Sun. *Study on Droplet Size and Velocity Distributions of a Pressure Swirl Atomizer Based on the Maximum Entropy Formalism*. Entropy 17 (2015) 580-593.
- [73] A.B.D. Nandiyanto, K. Okuyama. *Progress in developing spray-drying methods for the production of controlled morphology particles: From the nanometer to submicrometer size ranges*. Adv. Powder Technol. 22 (2011) 1-19.
- [74] A.J. Hewitt, *Droplet size spectra produced by air-assisted atomizers*, J. Aerosol Sci. 24 (1993) 155-162.
- [75] L. Zhang, H. Yang, X. Qiao, T. Zhou, Z. Wang, J. Zhang, D. Tang, D. Shen, Q. Zhang, *Systematic optimization of spray drying for YAG transparent ceramics*. J. Eur. Ceram. Soc. 35 (2015) 2391-2401.
- [76] W.N. Wang, A. Purwanto, I.W. Lenggono, K. Okuyama, H. Chang, H.D. Jang, *Investigation on the correlations between droplet and particle size distribution in ultrasonic spray pyrolysis*, Industrial & Engineering Chemistry Research 47 (2008) 1650-1659.
- [77] S.J. Lukasiewicz, *Spray-drying ceramic powders*, J. Am. Ceram. Soc. 72 (1989) 617-624.
- [78] E. Adolfsson, Z. Shen. *Effects of granule density on strength and granule related defects in zirconia*. J. Eur. Ceram. Soc. 32 (2012) 2653-2659.
- [79] [137] H. Kamiya., K. Isomura, G. Jimbo, T. Jun-ichiro. *Powder processing for the fabrication of Si₃N₄ ceramics: I, Influence of spray-dried granule strength on pore size distribution in green compacts*. J. Am. Ceram. Soc. 78 (1995) 49-57.
- [80] B.P.C. Raghupathy, J.G.P. Binner. *Spray granulation of nanometric zirconia particles*, J. Am. Ceram. Soc. 94 (2011) 42-48.

- [81] www.powderpro.se
- [82] D. Han, H. Mei, S. Xiao, J. Xia, J. Gu, L. Cheng. *Porous SiCnw/SiC ceramics with unidirectionally aligned channels produced by freeze-drying and chemical vapor infiltration*. J. Eur. Ceram. Soc. 37 (2017) 915–921.
- [83] A. Lasalle. *Les céramiques venues du froid. . . : Formulation, congélation et structuration par ice-templating*. Thèse. INSA de Lyon, 2011.
- [84] J.A. Duffie, W.R. Marshall Jr., *Factors influencing the properties of spray-dried materials, part 1*. Chem. Eng. Progress 49 (1953) 417-423.
- [85] K. J. Konsztowicz, G. Maksym, T. Maksym, H. W. King, W. F. Caley, and E. Vargha-Butler. *The Role of Surface Tension in the Formation of Donut-Shaped Granules during Spray-Drying*. pp. 46–53 in Ceramic Transactions, Vol. 26, Forming Science and Technology for Ceramics. Edited by M. J. Cima. American Ceramic Society, Westerville, OH, 1992.
- [86] G. Bertrand, C. Filiatre, H. Mahdjoub, A. Foissy, C. Coddet, *Influence of slurry characteristics on the morphology of spray-dried alumina powders*, J. Eur. Ceram. Soc. 23 (2003) 263–271.
- [87] R. Vehring, *Pharmaceutical particle engineering via spray drying*, Pharmaceutical Research 25 (2008) 999–1022.
- [88] A. Gharsallaoui, G.I. Roudaut, O. Chambin, A. Voilley, R. Saurel, *Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: an overview*. Food Res. Int. 40 (2007) 1107–1121.
- [89] M. I. Mendelson. *Average grain size in polycrystalline ceramics*. J. Am. Ceram. Soc. 52 (1969), 443-446.
- [90] L. Gradon, S. Janeczko, M. Abdullah, F. Iskandar, K. Okuyama, *Self-organization kinetics of mesoporous nanostructured particles*. Aiche Journal 50 (2004) 2583–2593.
- [91] F. Iskandar, H.W. Chang, K. Okuyama, *Preparation of microencapsulated powders by an aerosol spray method and their optical properties*. Adv. Powder Technol. 14 (2003) 349–367.
- [92] S. Baklouti, T. Chartier, J.F. Baumard, *Mechanical Properties of Dry-Pressed Ceramic Green Products: The Effect of the Binder*. J. Am. Ceram. Soc. 80 (1997) 1992-1996.
- [93] O. Lyckfeldt, D. Käck, K. Rundgren. *Pressing and sintering developments of freeze granulated Si3N4 materials*. 27th International Cocoa Beach Conference on Advanced Ceramics and Composites: 24(4): 331–6, 2003
- [94] O. Lyckfeldt, K. Rundgren, M. Sjöstedt. *Freeze granulation for the processing of silicon nitride ceramics*. In *Key Engineering Materials* (Vol. 264, pp. 281-284). Trans Tech Publications, 2004.
- [95] J.M. Bonnerot, L. Brunaud, M. Bauer. *Préparation par atomisation-séchage d'une poudre coulable de bioxyde d'uranium obtenu par conversion en voie sèche de l'UF₆*, brevet WO 00/30978, CEA-COGEMA, 2000.
- [96] J.S. Reed, *Principles of Ceramic Processing*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., USA, 1998, 213–230.
- [97] D. Bernache-Assollant, J-P. Bonnet. *Frittage : aspects physico-chimiques*, Techniques de l'Ingénieur (2005), 1-20.
- [98] D. Bernache-Assollant. *Chimie-physique du frittage*, Forceram Formation céramique : Hermes Science Publications, 1993.
- [99] C. Sari, U. Benedict, H. Blank. *A study of the ternary system UO₂-PuO₂-Pu₂O₃*. J. Nucl. Mater. 35 (1970) 267–277.
- [100] J.H. Harding, D.G. Martin, P.E. Potter. *Thermophysical and thermomechanical properties of fast reactor materials* (Nr. EUR-12402), Commission of the European Communities, 1989.
- [101] L. Belbeoch, P. Perio. *Examen par rayons X, après trempe, d'oxydes d'uranium de type UO₂*. J. Nucl. Mater. 13 (1964) 100–106.
- [102] S. Chambon. *Densification et homogénéisation U / Pu au cours du frittage de combustibles oxydes mixtes élaborés à partir de poudres UO₂, U₃O₈ et PuO₂*. Université de Bordeaux, Thèse, 2017.
- [103] T.R.G. Kutty, P.V. Hegde, K.B. Khan, S. Majumdar, D.S.C. Purushotham. *Sintering studies on UO₂-PuO₂ pellets with varying PuO₂ content using dilatometry*. J. Nucl Mater, 282 (2000), 54-65.
- [104] M. Olsson, A.M. Jakobsson, Y. Albinsson. *Surface charge densities of two actinide (IV) oxides: UO₂ and ThO₂*. J. Colloid Interface Sci. 256 (2002) 256–261.
- [105] R.G. Sowden, K.E. Francis. *Surface electrical studies of plutonia and thoria suspensions, part 1*. Nucl. Sci. Eng. 16 (1963) 1-11.
- [106] R. Sprycha, J. Jablonski, E. Matijevic. *Zeta potential and surface charge of monodispersed colloidal yttrium (III) oxide and basic carbonate*. J. Colloid Interface Sci. 149 (1992) 561-568.
- [107] B.J. Briscoe, A.U. Khan, P.F. Luckham. *Optimizing the dispersion of an alumina suspension using commercial polyvalent electrolyte dispersants*. J. Eur. Ceram. Soc. 14 (1998) 2141-2147.

- [108] W. Gong, D. Li, Z. Chen, F. Zheng, Y. Liu, Y. Du, B. Huang. *Phase equilibria of the TiO₂-Y₂O₃ system*. CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry 33 (2009) 624-627.
- [109] V. V. Dabhade, B.B. Panigrahi, M.M. Godkhindi, T.R. Rama Mohan, P. Ramakrishnan. *Dilatometry of attrition milled nanocrystalline titanium powders*. Materials Research Bulletin 41 (2006) 2111-2122.
- [110] K. Suttiponparnit, J. Jiang, M. Sahu, S. Suvachittanont, T. Charinpanitkul, P. Biswas. *Role of surface area, primary particle size, and crystal phase on titanium dioxide nanoparticle dispersion properties*. Nanoscale Res. Lett. 6 (2011) 1-8.
- [111] D.L. Liao, G.S. Wub, B.Q. Liao. *Zeta potential of shape-controlled TiO₂ nanoparticles with surfactants*. Colloids Surf., A 348 (2009) 270-275.
- [112] R. M. Cornell, A. M. Posner, J. P. Quirk. *A Titrimetric and Electrophoretic Investigation of the pzc and the iep of Pigment Rutile*. J. Colloid. Interface Sci. 53 (1975) 6-13.
- [113] R.H.R. Castro, B.B.S. Murad, D. Gouvea. *Influence of the acid-basic character of oxide surfaces in dispersants effectiveness*. Ceramics Int. 30 (2004) 2215-2221.
- [114] S. B. Johnson, A. S. Russell, P. J. Scales. *Volume fraction effects in shear rheology and electroacoustic studies of concentrated alumina and kaolin suspensions*. Colloids Surf., A 141 (1998) 119-130.
- [115] A. Nosrati, J. Addai-Mensah, W. Skinner. *Rheology of aging aqueous muscovite clay dispersions*. Chem. Eng. Sci. 66 (2011) 119-127.
- [116] L. Liang, L. Wang, A. V. Nguyen, G. Xie. *Heterocoagulation of alumina and quartz studied by zeta potential distribution and particle size distribution measurements*. Powder Technol. 309 (2017) 1-12.
- [117] U. Paik, V.A. Hackley, H-W. Lee. *Dispersant-binder interactions in aqueous silicon nitride suspensions*. J. Am. Ceram. Soc. 82 (1999) 833-40.
- [118] P. Jenkins, M. Snowden. *Depletion flocculation in colloidal dispersions*. Adv. Colloid Interface Sci. 68 (1996) 57-96.
- [119] A.I. Abdel-Fattah, D. Zhou, H. Boukhalfa, S. Tarimala, S.D. Ware, A.A. Keller. *Dispersion stability and electrokinetic properties of intrinsic plutonium colloids: implications for subsurface transport*. Environ. Sci. Technol. 47 (2013), 5626-5634.
- [120] R.A. Young. *Model for the electronic contribution to the thermal and transport properties of ThO₂, UO₂, and PuO₂ in the solid and liquid phases*. J. Nucl. Mater. 87 (1979), 283-296.
- [121] M. Hulden, E. Sjöblom. *Adsorption of some common surfactants and polymers on TiO₂-pigments*. Surfactants and Macromolecules: Self-Assembly at Interfaces and in Bulk (1990) Steinkopff, 28-37.
- [122] P. Somasundaran, S. Krishnakumar. *Adsorption of surfactants and polymers at the solid-liquid interface*. Colloids Surf. A. 123 (1997) 491-513.
- [123] A. Pringuet, C. Pagnoux, A. Videcoq, J.F. Baumard. *Granulating titania powder by colloidal route using polyelectrolytes*. Langmuir 24 (2008), 10702-10708.
- [124] K.F. Tjipgangdjara, Y.B. Huang, P. Somasundaran, N.J. Turro. *Correlation of alumina flocculation with adsorbed polyacrylic acid conformation*, Colloids Surf. 44 (1990) 229-236.
- [125] I. M Krieger, T.J. Dougherty. *A mechanism for non-Newtonian flow in suspensions of rigid spheres*. Transactions of the Society of Rheology 3 (1959), 137-152.
- [126] J. Merrill, L. Voisin, V. Montenegro, C.F. Ihle, A. McFarlane. *Slurry rheology prediction based on hyperspectral characterization models for minerals quantification*. Minerals Engineering, 109 (2017), 126-134.
- [127] S. Liufu, H. Xiao, Y. Li. *Investigation of PEG adsorption on the surface of zinc oxide nanoparticles*. Powder Technol. 145 (2004), 20-24.
- [128] A.U. Khan, B.J. Briscoe, P.F. Luckham, *Interaction of binders with dispersant stabilized alumina suspensions*, Colloids Surf. A 161 (2000) 243-257.
- [129] P.C. Hidber, T.J. Graule, L.J. Gauckler, *Competitive adsorption of citric acid and poly(vinyl alcohol) onto alumina and its influence on the binder migration during drying*, J. Am. Ceram. Soc. 78 (1995) 1775-1780.
- [130] J.-M. Haussonne, C. Carry, P. Bowen, J. Barton. *Traité des Matériaux – Céramiques et verres*. Vol. 16 (2005), PPUR presses polytechniques.
- [131] L. Ramond. *Etude comparative du frittage SPS et du pressage à chaud pour la densification de matériaux pulvérulents*. Université Lille 1, Thèse, 2011.
- [132] R. L. Coble. *Sintering crystalline solids. II. Experimental test of diffusion models in powder compacts*. J. of Applied Physics 32 (1961), 793-799.
- [133] F. La Lumia, L. Ramond., C. Pagnoux, G. Bernard-Granger. *Fabrication of homogenous pellets by freeze granulation of optimized TiO₂-Y₂O₃ suspensions*. Journal of the European Ceramic Society, 39 (2019), 2168-2178.



- [134] C. Barataud. *Utilisation de nouveaux liants organiques pour le présage de pièces céramiques de robinetterie*. Université de Limoges, Thèse, 2000.
- [135] S. Deville, E. Maire, G. Bernard-Granger, A. Lasalle, A. Bogner, C. Gauthier, J. Leloup, C. Guizard. *Metastable and unstable cellular solidification of colloidal suspensions*. *Nature Mat.* 8 (2009), 966-972.
- [136] R.D. Shannon, C.T. Prewitt. *Effective ionic radii in oxides and fluorides*. *Acta Crystallographica* 25 (1969), 925-946.
- [137] M. Vicent, E. Sánchez, I. Santacruz, R. Moreno. *Dispersion of TiO₂ nanopowders to obtain homogeneous nanostructured granules by spray-drying*. *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011) 1413-19.
- [138] E. Sánchez, M. Vicent, A. Moreno, M.D. Salvador, E. Klyastina, V. Bonache *et al.* *Preparation and spray-drying of nanoparticle Al₂O₃-TiO₂ suspensions to obtain nanostructures coatings by APS*. *Surf. Coat. Technol.* 205 (2010) 987-92.
- [139] M. Le Guellec. *Étude cinétique et microstructurale du frittage à haute température de formulations MOX dopées au chrome*. Université de Grenoble, Thèse, 2021.
- [140] J. Simeon. *Étude du frittage de MOX RNR à haute teneur en plutonium*. Université de Grenoble, Thèse, 2021.
- [141] Y. Philipponneau. 'Catalogue Européen des Propriétés de l'oxyde mixte (U, Pu)O₂'. Chapitre II, Note Technique LPCA, (02), 1990.
- [142] F. La Lumia, L. Ramond, C. Pagnoux, G. Bernard-Granger. *Preparation and co-dispersion of TiO₂-Y₂O₃ suspensions through the study of their rheological and electrokinetic properties*. *Ceram. Int.* 45 (2019), 3023-3032.
- [143] M. Demartin, C. Hérard, C. Carry, J. Lemaître. *Dedensification and grain growth during sintering of undoped barium titanate*. *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (1997) 1079-1084.
- [144] B. Balzer, M. Hagemester, P. Kocher, L.J. Gauckler. *Mechanical strength and microstructure of zinc oxide varistor ceramics*. *J. Am. Ceram. Soc.* 87 (2004), 1932-1938.
- [145] T. Chartier, M. Ferrato, J.F. Baumard. *Debinding of ceramics: a review*. *Ceram. Acta* 6 (1994), 17-27.
- [146] G. Bandyopadhyay, K.W. French. *Injection-molded ceramics: critical aspects of the binder removal process and component fabrication*. *J. Eur. Ceram. Soc.* 11 (1993), 23-34.
- [147] Y. Shengjie, Y.C. Lam, S.C.M. Yu, K.C. Tam. *Thermal debinding modeling of mass transport and deformation in powder-injection molding compact*. *Metall. and Mat. Trans. B*, 33 (2002), 477-488.
- [148] H.H. Angermann, O.O. Van Der Biest. *Low temperature debinding kinetics of two-component model systems*. *J. Powder Metall* 29 (1993), 239-250.
- [149] Y. Xianfeng, X. Hehan, H. Qinglong, Z. Zhe, X. Xiewen, Z. Li, X. Zhipeng. *Study of thermal degradation mechanism of binders for ceramic injection molding by TGA-FTIR*. *Ceram. Int.*, 45 (2019), 10707-10717.
- [150] M. Trunec, J. Cihlář. *Thermal debinding of injection moulded ceramics*. *J. Eur. Ceram. Soc.* 17 (1997), 203-209.
- [151] A. Das, G. Madras, N. Dasgupta, A.M. Umarji. *Binder removal studies in ceramic thick shapes made by laminated object manufacturing*. *J. Eur. Ceram. Soc.* 23 (2003), 1013-1017.
- [152] J.X. Wang, J.P. Cao, X.Y. Zhao, T.L. Liu, F. Wei, X. Fan, X. Y. Wei. *Study on pine sawdust pyrolysis behavior by fast pyrolysis under inert and reductive atmospheres*. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 125 (2017), 279-288.
- [153] S. Y. Kim, D. H. Yeo, H.S. Shin, B.S. Kim, H.C. Kwon, H.G. Yoon. *Effects of debinding process on properties of sintered AlN substrate*. *Ceram. Int.* (2019) <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.010>



Annexes

Annexe 1. Mesure du potentiel zêta par acoustophorométrie.....	195
--	-----



Annexe 1. Mesure du potentiel zêta par acoustophorométrie

Les techniques de mesure du potentiel zêta de particules en suspension sont basées sur l'analyse de la mobilité électrophorétique des particules en suspension. La mobilité électrophorétique correspond à la réponse de ces particules chargées électriquement, sous l'action d'un champ électrique extérieur. Lorsqu'un champ électrique alternatif est appliqué entre deux électrodes plongées dans la suspension de particules chargées, celles-ci oscillent en raison de leur potentiel électrostatique de surface. Le champ électrique appliqué provoque une distortion de la double couche électrique des particules, et le barycentre des charges positives ne correspond plus à celui des charges négatives. Un champ électrique est alors créé par les particules (Figure 1.1). Le mouvement d'oscillation des particules se fait à la même fréquence que celle du champ appliqué, mais peut avoir un déphasage du fait des forces d'inertie pouvant s'appliquer à la particule (Figure 1.2).

La mobilité électrophorétique, notée μ , est définie par un nombre complexe dont le module est égal à $\frac{V}{E}$ et l'argument est égal à $2\pi.f.\Delta t$:

$$\mu = \frac{V}{E} e^{i2\pi f \Delta t} \quad (\text{Eq 1.1})$$

où V est l'amplitude du potentiel électrique de l'onde des particules, E est l'amplitude du potentiel électrique du champ appliqué, f est sa fréquence et Δt est le déphasage entre le champ électrique des particules et le champ électrique appliqué.

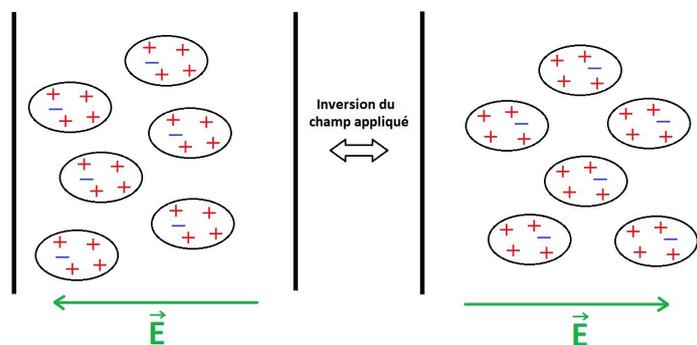


Figure 1.1 : Déplacement des particules et distortion de leur double couche électrique sous l'effet du champ électrique.

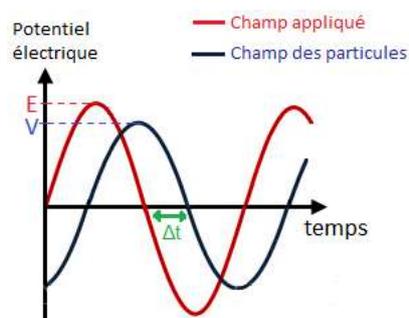


Figure 1.2 : Réponse de particules chargées sous l'action d'un champ électrique.

La mobilité électrophorétique des particules dépend de leur potentiel zêta et de leur taille. Les forces d'inertie s'appliquant aux particules augmentent avec leur diamètre moyen en suspension, ce qui induit une diminution de l'amplitude du mouvement des particules et une augmentation du déphasage Δt . Lorsque l'épaisseur de la double couche électrique est faible devant le rayon de la particule et que la distortion de la double couche peut être négligée, les variations du potentiel zêta affectent seulement l'amplitude de la réponse sans en modifier le déphasage.

Le potentiel zêta (noté ζ), assimilé au potentiel électrique au plan de glissement de la particule de la théorie de la double couche électrique, peut être relié à la mobilité électrophorétique par l'équation de Henry :

$$\mu = \frac{2}{3} \left(\frac{\varepsilon \zeta}{\eta} \right) f(\kappa a) \quad (\text{Eq 1.2})$$

où ε et η désignent respectivement la constante diélectrique statique et la viscosité du solvant, et $f(\kappa a)$ est la fonction de Henry qui dépend de l'épaisseur de la double couche électrique (κ^{-1}) et du rayon a de la particule. Deux cas limites peuvent être considérés : $\kappa a \ll 1$ et $\kappa a \gg 1$:

- lorsque $\kappa a \ll 1$, c'est-à-dire lorsque l'épaisseur de la double couche est grande devant le rayon de courbure, la fonction de Henry tend vers 1 et on obtient alors la relation de Hückel :

$$\zeta = \frac{3}{2} \left(\frac{\mu \eta}{\varepsilon} \right) \quad (\text{Eq 1.3})$$

- lorsque $\kappa a \gg 1$, l'épaisseur de la double couche est négligeable devant le rayon de la particule. Dans ce cas, la fonction de Henry tend vers 1,5 et l'on obtient la relation de Smoluchowski :

$$\zeta = \frac{\mu \eta}{\varepsilon} \quad (\text{Eq 1.4})$$

En dehors de ces deux cas extrêmes, la formule de O'Brien [12] est utilisée pour relier le potentiel zêta et la mobilité électrophorétique :

$$\zeta = \frac{3}{2} \left(\frac{\mu \eta}{\varepsilon} \right) \cdot \frac{1}{(1+g(\lambda))G(\alpha)} \quad (\text{Eq 1.5})$$

où :

$$G(\alpha) = \frac{1+(1+i)\sqrt{\frac{\alpha}{2}}}{1+(1+i)\sqrt{\frac{\alpha}{2}+i\left(\frac{\alpha}{9}\right)\left(3+2\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)}} \quad (\text{Eq 1.6})$$

$$g(\lambda) = \frac{1+i\omega'-(2\lambda+i\omega'\frac{\varepsilon_p}{\varepsilon})}{2(1+i\omega')+(2\lambda+i\omega'\frac{\varepsilon_p}{\varepsilon})} \quad (\text{Eq 1.7})$$

avec :

$$\alpha = \frac{\omega a^2}{\nu} \quad (\text{Eq 1.8})$$



$$\omega' = \frac{\omega e}{K_{\infty}} \quad (\text{Eq 1.9})$$

Dans les équations ci-dessus, a désigne le rayon de la particule, η est la viscosité du solvant, ϵ_p est la permittivité des particules, ϵ est la permittivité du vide, ν est la viscosité cinématique du solvant ($\nu = \eta/\rho$), K_{∞} est la conductivité électrique du solvant, λ est la conductance de la double couche électrique et ω est la fréquence du champ électrique. Le facteur G représente l'effet des forces d'inertie sur la mobilité électrophorétique. Pour les faibles fréquences ($\omega \rightarrow 0$) G tend vers 1 et le déphasage des particules est nul.

Dans le cadre de cette thèse, l'appareil utilisé pour mesurer le potentiel zêta des particules est un acoustophoromètre. Lors du déplacement des particules dans un champ électrique alternatif, si les densités du solvant et des particules sont suffisamment différentes, le mouvement oscillatoire des particules va produire une onde acoustique de même fréquence que celle du champ appliqué. Cette onde est appelée amplitude sonore électroacoustique, notée ESA (de l'anglais Electrokinetic Sonic Amplitude). Le signal ESA (en Pa.m.V^{-1}) représente la somme de toutes les contributions des ondes individuelles de chaque particule. L'amplitude de l'onde acoustique créée par une particule est proportionnelle à :

$$\Delta\rho \cdot U \cdot \frac{c_0}{r^2} \quad (\text{Eq 1.10})$$

Où r est la distance entre particules et θ est l'angle entre la direction du déplacement de la particule et le vecteur r symbolisant son emplacement par rapport à son plus proche voisin. $\Delta\rho$ est la différence de densité entre le solvant et la particule et U est la vitesse de la particule. Cette relation met en évidence que la différence de densité entre particules et solvant est très importante pour la mesure du signal ESA. Le signal ESA se calcule par intégration numérique de l'équation 1.10 selon θ et r .

Le signal ESA est relié à la mobilité électrophorétique par l'équation suivante :

$$\mu = \frac{\text{ESA}}{\varphi \cdot \Delta\rho \cdot c} \quad (\text{Eq 1.11})$$

où φ est la fraction volumique des particules et c est la vitesse du son dans la suspension. Une fois la mobilité électrophorétique connue, les équations 1.3 à 1.5 (selon le cas de figure) permettant de déterminer le potentiel zêta.

L'acoustophoromètre (Figure 1.3) est constitué de deux électrodes planes parallèles en contact avec la suspension, grâce auxquelles le champ électrique alternatif est appliqué à la suspension. La suspension est mise en circulation par une pompe péristaltique. Un transducteur, constitué d'un capteur piézoélectrique, reçoit le signal ultrasonore émanant des particules et délivre un signal électrique qui permet d'obtenir, après traitement informatique par le logiciel de l'acoustophoromètre, le signal ESA. Une pièce de verre relie l'une des électrodes au transducteur acoustique. Cette pièce de verre sert de retardateur à la mesure et permet de différencier l'onde appliquée (amplitude d'environ 700 V) de l'onde émise (créant un signal de l'ordre du mV). La mesure du signal ESA est réalisée selon 13 fréquences différentes, de l'ordre du MHz.

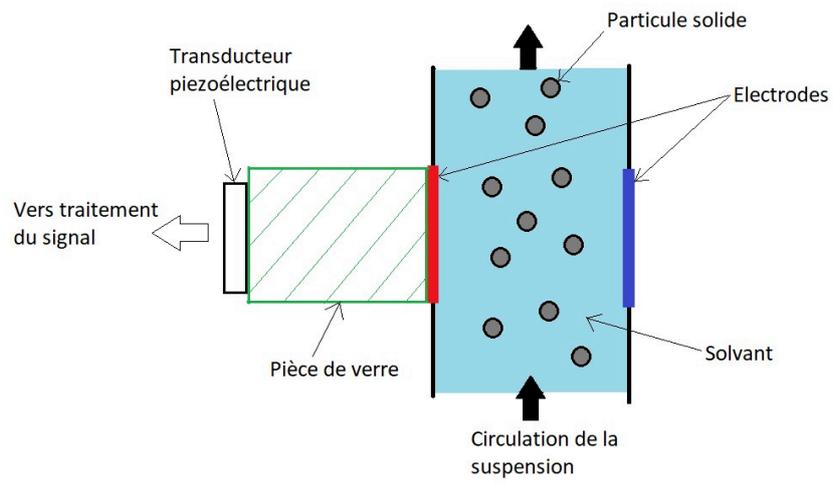


Figure 1.3 : Cellule de mesure ESA de l'acoustophoromètre.

Table des illustrations

Figure 1 : Cycle du combustible nucléaire.	8
Figure 2 : Procédés voie sèche actuel (gauche) et voie liquide à l'étude (droite) de fabrication de combustibles $UO_2 - PuO_2$	9
Figure 3 : Détail du procédé de fabrication de combustibles $UO_2 - PuO_2$ par voie liquide - Granulation cryogénique.	10
Figure 4 : Micrographie MEB de la poudre d' UO_2 VSL (source : LCU Cadarache).	13
Figure 5 : Micrographie MEB de la poudre d' UO_2 TU2 (source : LCU Cadarache).	13
Figure 6 : Micrographie MEB de la poudre de PuO_2 M401 (source : LEFCA Cadarache).	14
Figure 7 : Diagramme synoptique du procédé de fabrication MIMAS [2].	15
Figure 8 : Cartographie X de l'élément plutonium traitée par analyse d'images et colorisée en fonction de seuils de concentration en plutonium montrant l'hétérogénéité de la répartition en plutonium au sein d'une pastille MOX MIMAS [4].	15
Figure 9 : Diagramme synoptique du procédé de fabrication COCA [2].	16
Figure 10 : Cartographies X de l'élément plutonium au sein de pastilles MOX MIMAS (A) et COCA (B) [2,4].	16
Figure 11 : Hydratation de surface d'une poudre d'oxyde M_xO_y (où M désigne l'élément chimique associé à l'oxygène) par chimisorption de molécules d'eau.	17
Figure 12 : Représentation de l'interface particule-suspension et du potentiel électrique dans le cas d'une particule possédant une charge de surface négative.	20
Figure 13 : Potentiel électrique en fonction de la distance par rapport à la surface de la particule, pour deux forces ioniques différentes I_1 et I_2	21
Figure 14 : Evolution de l'énergie d'un système de deux particules en fonction de la distance interparticulaire.	24
Figure 15 : Dispersion à effet stérique entre deux particules couvertes de chaînes polymères adsorbées.	26
Figure 16 : Alignement de particules anisotropes (bâtonnets) en suspension sous l'effet du cisaillement de celle-ci.	32
Figure 17 : Représentation de la viscosité de suspensions de particules isotropes ou anisotropes en fonction du taux de cisaillement.	33
Figure 18 : Changement de la disposition de particules (sphériques) dans une suspension sous l'effet du cisaillement : passage d'une disposition de forte compacité à une disposition de plus faible compacité.	34
Figure 19 : Disposition de particules en suspension selon le taux de cisaillement. De gauche à droite : disposition pour une suspension au repos, pour une suspension rhéofluidifiante et pour une suspension rhéoépaississante.	35
Figure 20 : Rhéogramme d'une suspension rhéofluidifiante à caractère thixotrope.	35
Figure 21 : Viscosité de particules de silice monomodales de tailles différentes, à un taux de cisaillement de A) 10 s^{-1} et B) 1000 s^{-1} [54].	37

Figure 22 : Arrangement granulaire entre particules de différentes tailles.....	38
Figure 23 : Viscosité relative de suspension de particules de silice (40 %v solide) en mélanges bimodaux à un taux de cisaillement de 1000 s^{-1} , en fonction de la fraction volumique de fines parmi les particules [54].	38
Figure 24 : Procédé d'atomisation séchage. Atomiseurs-sécheurs co-courant, contre-courant et flux mélangés.	40
Figure 25 : Principe de la granulation cryogénique [69].	41
Figure 26 : Dispositif d'atomisation par ultrasons [58].....	42
Figure 27 : Dispositif d'atomisation par membrane piézoélectrique [62].	43
Figure 28 : Diagramme pression-température de l'eau et trajet de sublimation par étapes. ...	44
Figure 29 : Distribution de tailles de granules de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (13 %m TiO_2) issus de la granulation cryogénique de suspensions à 10 %v (en rouge) et 15 %v (en bleu) de matière sèche [70]......	47
Figure 30 : Distributions de tailles de granules de SiC obtenus par granulation cryogénique	47
Figure 31 : Evolution de la répartition des particules d'une gouttelette de suspension selon le procédé de granulation : granulation cryogénique (gauche) et atomisation-séchage (droite) [81].	48
Figure 32 : Clichés MEB d'enrobés polis de granules de YAG préparés par granulation cryogénique à partir de suspensions à 15,4%v. (gauche) et 40%v. de solide (droite) [63]. ...	49
Figure 33 : Distribution de taille des pores (porosimétrie par intrusion de mercure) de granules d' Al_2O_3 (A), TiO_2 (T) ou $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (AT) obtenus par atomisation-séchage ou granulation cryogénique [70].	49
Figure 34 : Cliché MEB de granule de nanopoudre SiC obtenu par granulation cryogénique d'une suspension à 5%v. de solide, montrant la présence de pores colonnaires (désignés par des flèches rouges) [59].	50
Figure 35 : Clichés MEB d'enrobés de granules de YAG (gauche) ou d'alumine (droite) obtenus par granulation cryogénique de suspensions à 30 %v. de solide. La forme colonnaire des pores de grande taille est visible. [62,63].	50
Figure 36 : Cliché MEB de l'intérieur d'un granule de zircone obtenu par granulation cryogénique d'une suspension à 17%v. de solide. La structure dendritique des pores est clairement visible [58].	50
Figure 37 : Maille cristalline de la glace et structure du cristal [83].....	51
Figure 38 : Progression du front de congélation, interaction avec les particules et formation de colonnes [135].	51
Figure 39 : Morphologie des structures particules/glace obtenues selon la vitesse de congélation et la taille des particules [135].	52
Figure 40 : Cliché MEB d'enrobé de granules de zircone obtenus par granulation cryogénique [87]......	52
Figure 41 : Formes intermédiaires prises par une gouttelette de suspension exposée à un flux d'air dans un atomiseur-sécheur [73].	53

<i>Figure 42 : Clichés MEB de granules d'alumine (a) et de SiC (b) obtenus par granulation cryogénique. Des granules de petite taille sont présents à la surface des granules entourés en rouge ou notés 1' et 2' [55,59].</i>	53
<i>Figure 43 : Cliché MEB de granules et aiguilles de SiC obtenus par granulation cryogénique. Les aiguilles sont désignées par des flèches blanches [59].</i>	54
<i>Figure 44 : Poudre de ferrite zinc-manganèse granulée par atomisation-séchage (A) et par granulation cryogénique (B) [69].</i>	54
<i>Figure 45 : Images MEB de granules de YAG (Yttrium Aluminium Garnet) obtenus par granulation cryogénique à partir de suspensions à 29,2 %v. (gauche) et 47 %v. (droite) de solide [63].</i>	55
<i>Figure 46 : Clichés MEB de granules d'alumine obtenus par granulation cryogénique [55].</i>	55
<i>Figure 47 : Images MEB de granules de nanopoudre de TiO₂ issus d'une atomisation-séchage (gauche) ou d'une granulation cryogénique (droite) [57].</i>	56
<i>Figure 48 : Etapes de formation par atomisation-séchage de granules issus de deux poudres différentes A et B [73].</i>	56
<i>Figure 49 : Images MEB en coupe de pastilles obtenues par pressage (pression appliquée 50 MPa) de poudres de ferrite granulées par atomisation séchage (A et C) ou par granulation cryogénique (B et D). Traitement thermique à 400°C (A et B) ou à 1000°C (C et D) [69].</i>	58
<i>Figure 50 : Courbes de déformation (essai de compression) de granule de TiO₂ réalisé par granulation cryogénique (gauche) ou par atomisation-séchage (droite) d'une suspension contenant 27 %v de solide. Dans les encadrés : diamètre du granule (D) et contrainte à la rupture (σ) [57].</i>	59
<i>Figure 51 : Résistance mécanique de granules individuels de TiO₂ formés par granulation cryogénique ou atomisation-séchage, selon le taux de solide de la suspension (A) ou la taille des granules (B) [57].</i>	59
<i>Figure 52 : Avantages et inconvénients de la granulation cryogénique par rapport à l'atomisation-séchage [81].</i>	61
<i>Figure 53 : Structure cristallographique des oxydes stœchiométriques MO₂ (avec M = U ou Pu) [4].</i>	62
<i>Figure 54 : Minimisation de l'énergie d'un système pulvérulent [98].</i>	64
<i>Figure 55 : Schéma en deux dimensions d'un interface diphasique convexe solide-vapeur.</i>	65
<i>Figure 56 : Flux de matière entre deux grains lors du frittage.</i>	66
<i>Figure 57 : Evolution de la densité relative au cours des étapes de densification, en conditions de frittage isotherme [97].</i>	67
<i>Figure 58 : Représentation schématique des mécanismes de transport de matière intervenant au cours du frittage en phase solide.</i>	67
<i>Figure 59 : Empilement de cuboctaèdres tronqués pour représenter l'empilement de grains lors de l'étape d'élimination des pores.</i>	68
<i>Figure 60 : Micrographies MEB de la poudre UO₂ VSL (LCU Cadarache).</i>	75
<i>Figure 61 : Micrographies MEB de la poudre UO₂ TU2 (LCU Cadarache).</i>	75

<i>Figure 62 : Distribution granulométrique en volume (granulométrie voie liquide, ultrasons 10 min) des poudres d'UO₂ VSL (A) et TU2 (B) (LCU Cadarache).</i>	76
<i>Figure 63 : Micrographie MEB de la poudre PuO₂ LH (source : LCC Atalante).</i>	76
<i>Figure 64 : Micrographie MEB de la poudre de PuO₂ M401 (source : LFC Atalante).</i>	77
<i>Figure 65 : Distributions granulométriques des poudres de TiO₂ et Y₂O₃ (granulométrie par voie liquide).</i>	80
<i>Figure 66 : Protocole de préparation des suspensions concentrées.</i>	83
<i>Figure 67 : Acoustophoromètre AcoustoSizer II hors (gauche) et en boîte à gants (droite).</i>	84
<i>Figure 68 : Rhéomètre Rheolab QC hors (gauche) et en boîte à gants (milieu). Détail de la géométrie Couette (droite).</i>	84
<i>Figure 69 : Granulateur cryogénique complet (gauche), détails du vase d'atomisation (milieu) et de la buse d'atomisation (droite).</i>	85
<i>Figure 70 : Lyophilisateur utilisé en inactif (gauche), et lyophilisateur utilisé en actif, avant (milieu) et après (droite) installation en boîte à gants.</i>	86
<i>Figure 71 : Gauche : presse électromécanique uniaxiale Champalle. Milieu : détail des outillages de la presse (1 = réserve de poudre, 2 = poinçon supérieur, 3 = matrice). Droite : cycle de pressage.</i>	87
<i>Figure 72 : Presse manuelle Specac Atlas 25 (gauche) et matrice tricoquille (droite).</i>	87
<i>Figure 73 : Gauche : presse Osterwalder en boîte à gants (Atalante – laboratoire LN0). Droite : détail des outillages de la presse et pastille pressée d'UO₂.</i>	88
<i>Figure 74 : Dilatomètre Netzsch DIL402C (L7 Atalante) en boîte à gants (gauche). Cycle thermique de frittage utilisé (droite).</i>	89
<i>Figure 75 : Four cloche VAS en boîte blindée (L6 Atalante).</i>	89
<i>Figure 76 : Profilomètre laser (version en boîte blindée).</i>	90
<i>Figure 77 : Diffractomètre Bruker D8 Advance nucléarisé (L7 Atalante).</i>	91
<i>Figure 78 : Stratégie de recherche et d'optimisation du procédé de fabrication de MOX par granulation cryogénique.</i>	93
<i>Figure 79 : Potentiels zêta de suspensions diluées de A) TiO₂, Y₂O₃, PuO₂ M401 et B) UO₂ TU2, UO₂ VSL, PuO₂ LH en fonction du pH (points blancs : pH naturel). Suspensions préparées par agitation magnétique durant 30 min.</i>	97
<i>Figure 80 : Potentiel zêta (gauche) et pH (droite) de suspensions de TiO₂, Y₂O₃ et TiO₂-Y₂O₃ (15 %at Y) en fonction de la nature et de la concentration en dispersants.</i>	99
<i>Figure 81 : Potentiel zêta de suspensions de TiO₂ et Y₂O₃ en fonction du pH et de la concentration en Darvan CN (points blancs : pH naturel).</i>	100
<i>Figure 82 : Potentiel zêta de suspensions de TiO₂-Y₂O₃ en fonction du pH, pour différentes teneurs en Darvan CN.</i>	101
<i>Figure 83 : Potentiel zêta de suspensions TiO₂-Y₂O₃ en fonction du pH, pour différentes proportions TiO₂ / Y₂O₃. A) sans dispersant et B) en présence de 0,5 %mp de Darvan CN (points blancs = pH naturel).</i>	102

<i>Figure 84 : Photographie des tubes de suspensions diluées de TiO_2-Y_2O_3 contenant différentes proportions d'yttrium, après 24 h de sédimentation. Les numéros des tubes se réfèrent au Tableau 16. Les niveaux de surnageant sont repérés par des pointillés rouges.</i>	103
<i>Figure 85 : Micrographies au MEB environnemental de suspensions diluées de TiO_2-Y_2O_3. La flèche rouge désigne une plaquette d'Y_2O_3 et la flèche bleue désigne un agrégat de sphères de TiO_2.</i>	103
<i>Figure 86 : Photographie des tubes de suspensions diluées de TiO_2-Y_2O_3 contenant différents teneurs de Darvan CN, après 48 h de sédimentation. Les numéros des tubes se réfèrent au Tableau 17. Les niveaux de surnageant sont repérés par des pointillés rouges.</i>	104
<i>Figure 87 : Potentiel zêta de suspensions diluées de UO_2 TU2 (A) et UO_2 VSL (B) en fonction de la nature et de la concentration en dispersants.</i>	105
<i>Figure 88 : Evolution du pH d'une suspension diluée d'UO_2 VSL en fonction de la nature et de la teneur en dispersant.</i>	106
<i>Figure 89 : Conductivité d'une suspension diluée d'UO_2 VSL en fonction de la nature et de la teneur en dispersant.</i>	107
<i>Figure 90 : Potentiel zêta de suspensions diluées de d'UO_2 VSL, de PuO_2 LH et M401 ainsi que de mélanges UO_2-PuO_2 en fonction de la nature et de la concentration en dispersants.</i>	108
<i>Figure 91 : Potentiels zêta des suspensions de poudres UO_2 VSL et TU2 (2 %v solide) en fonction du temps. A) sans dispersant, B) avec 1 %mp de Duramax D3005.</i>	110
<i>Figure 92 : pH de suspensions diluées d'UO_2 VSL et TU2 en fonction du temps.</i>	111
<i>Figure 93 : Conductivité électrique de suspensions diluées d'UO_2 VSL et TU2 en fonction du temps.</i>	111
<i>Figure 94 : Effet du protocole de préparation de suspensions d'UO_2 TU2 (A) et VSL (B) sur leur potentiel zêta, en présence de dispersant Duramax D3005.</i>	112
<i>Figure 95 : Effets des liants (1 %mp) sur le potentiel zêta de suspensions diluées de TiO_2-Y_2O_3 contenant 0,5 %mp de Darvan CN (points blancs = pH naturel).</i>	113
<i>Figure 96 : Potentiel zêta de suspensions diluées de TiO_2-Y_2O_3 contenant 1 %mp de PVA 22M en fonction du pH, pour différents teneurs en Darvan CN (points blancs = pH naturel).</i>	113
<i>Figure 97 : Potentiel zêta de suspensions diluées d'UO_2 VSL contenant 1 %mp de Duramax D3005, en fonction de la nature et de la teneur du liant.</i>	114
<i>Figure 98 : Modélisation des interactions interparticulaires dans une suspension de particules d'UO_2 (VSL) et PuO_2 (LH ou M401) en fonction de la distance interparticulaire, en présence de 1 %mp de Duramax D3005.</i>	115
<i>Figure 99 : Viscosités de suspension de TiO_2 à 25 %v (A) et Y_2O_3 à 30 %v (B) de solide, en fonction de la teneur en Darvan CN, pour différents taux de cisaillement.</i>	117
<i>Figure 100 : Viscosité de suspensions TiO_2-Y_2O_3 (25 %v de solide total) en fonction du taux de cisaillement, pour différents teneurs de Darvan CN.</i>	117

<i>Figure 101 : Effet du Darvan CN (A) et du Duramax D3005 (B) sur la viscosité de suspensions d'UO₂ VSL (35 %v solide).</i>	118
<i>Figure 102 : Effets du Darvan CN et du Duramax D3005 sur la viscosité de suspensions d'UO₂ VSL (35 %v solide) à un taux de cisaillement de 50 s⁻¹ (A) et 1500 s⁻¹ (B).</i>	119
<i>Figure 103 : Effet du Duramax D3005 sur la viscosité de suspensions d'UO₂ TU2 et comparaison avec une suspension d'UO₂ VSL (toutes les suspensions contiennent 30 %v de solide).</i>	119
<i>Figure 104 : Viscosité de suspensions TiO₂-Y₂O₃ (contenant 0,5 %mp de Darvan CN) en fonction du taux de cisaillement, pour différentes proportions Ti – Y.</i>	120
<i>Figure 105 : Fractions de solide maximales de suspensions de TiO₂, Y₂O₃ et TiO₂-Y₂O₃ (contenant 0,5 %mp de Darvan CN) déterminées par la méthode de Krieger-Dougherty.</i>	121
<i>Figure 106 : Viscosité de suspensions d'UO₂ TU2 contenant 1 %mp de Duramax D3005 en fonction du taux de cisaillement, pour différentes concentrations volumiques de solide.</i>	121
<i>Figure 107 : Viscosité de suspensions (30 %v solide) d'UO₂ VSL, Y₂O₃ et Y₂O₃-UO₂ en fonction du taux de cisaillement.</i>	122
<i>Figure 108 : Viscosité de suspensions de TiO₂-Y₂O₃ (35 %v solide total) contenant 0,5 %mp de Darvan CN et différents liants, en fonction du taux de cisaillement.</i>	122
<i>Figure 109 : Effets du PVA 22M sur la viscosité de suspension d'UO₂ VSL (30 %v solide) contenant 1 %mp de Duramax D3005.</i>	124
<i>Figure 110 : Viscosité de suspensions de TiO₂-Y₂O₃ (35 %v solide total) contenant 1 %mp PVA 22M et différents taux de Darvan CN, en fonction du taux de cisaillement.</i>	124
<i>Figure 111 : Nombre de Pécllet calculé pour des particules de différentes tailles à 20°C, en fonction du taux de cisaillement.</i>	125
<i>Figure 112 : Application du modèle rhéologique de Casson aux suspensions de TiO₂-Y₂O₃ et détermination de leur contrainte seuil et viscosité infinie.</i>	125
<i>Figure 113 : Dispositif de régulation du débit de suspension d'alimentation de la buse d'atomisation du granulater cryogénique.</i>	130
<i>Figure 114 : Distribution de taille des granules obtenus par granulation cryogénique de suspensions de TiO₂-Y₂O₃ (0,5 %mp Darvan CN) avec ou sans régulateur de débit. A: 35%v, sans liant, B : 30%v, sans liant, C : 35%v, 1 %mp PEG 300.</i>	131
<i>Figure 115 : Distribution de taille de granules issus de suspensions TiO₂-Y₂O₃ (35%v solide, 0,75 %mp Darvan CN, 0,5 %mp PEG 3400 + 0,5 %mp PVA 22M) pour différentes conditions de débit de suspension et de pression relative d'air comprimé.</i>	132
<i>Figure 116 : Effet du ratio débit de suspension / pression d'air comprimé sur la taille moyenne des granules (en bleu) et leur span (en rouge). Suspension TiO₂-Y₂O₃, 35 %v. solide, 0,75 %mp Darvan CN, 0,5 %mp PVA22M + 0,5 %mp PEG3400.</i>	132
<i>Figure 117 : Diamètre moyen volumique (Dv50) de granules TiO₂-Y₂O₃ obtenus par granulation cryogénique de suspensions (35 %v solide, 0,5 %mp Darvan CN et teneurs variables de liants) en fonction de la viscosité de la suspension pour un taux de cisaillement égal à 1500 s⁻¹.</i>	134

<i>Figure 118 : Distributions de taille de granules TiO_2-Y_2O_3 obtenus par granulation cryogénique de suspensions contenant 0,75 %mp de Darvan CN et 1 %mp de PVA 22M, pour différents taux de solide dans les suspensions.</i>	135
<i>Figure 119 : Exemples de granules de TiO_2-Y_2O_3 (microscope optique) obtenus par granulation cryogénique de suspension de différentes viscosités selon différentes conditions d'atomisation. A : cluster de granules, B : granules bâtonnets (parmi des granules sphériques), C : granules sphériques, D : granules sphériques (MEB).</i>	136
<i>Figure 120 : Micrographies MEB de granules issus de la granulation cryogénique de suspensions de TiO_2-Y_2O_3 contenant A : 30 %v solide et B : 35 %v solide. Les deux suspensions contiennent également 0,75 %mp de Darvan CN et 1 %mp de PVA 22M. Les pores apparaissent en noir sur les micrographies.</i>	137
<i>Figure 121 : Micrographies MEB de granules issus de la granulation cryogénique de suspensions de TiO_2-Y_2O_3. A gauche : 30 %v solide, 0,75 %mp Darvan CN, 1 %mp PVA22M. A droite : 35 %v solide, 0,5 %mp Darvan CN, 3 %mp PEG3400.</i>	138
<i>Figure 122 : Micrographies MEB d'enrobés polis de granules issus de la granulation cryogénique de suspensions de TiO_2-Y_2O_3 (0,5 %mp Darvan CN, 1,5 %mp PEG3400 + 1,5 %mp PVA31M) à 30 %v solide. Les pores colonnaires sont signalés par des flèches rouges.</i>	138
<i>Figure 123 : Distribution de taille des pores intragranulaires (porosimétrie par intrusion de mercure) de granules de TiO_2-Y_2O_3 issus de la granulation cryogénique de suspensions de différentes formulations.</i>	139
<i>Figure 124 : Micrographies MEB de granules issus de la granulation cryogénique de suspensions de TiO_2-Y_2O_3 (0,75 %mp Darvan CN, 1 %mp PVA22M) à 25 %v de solide (gauche) et 30%v de solide (droite).</i>	139
<i>Figure 125 : Distributions de taille de granules obtenus par granulation cryogénique de suspensions TiO_2-Y_2O_3 (35 %v solide, 0,5 %mp Darvan CN) selon le type et la quantité de liant utilisés.</i>	140
<i>Figure 126 : Distributions de taille de granules obtenus par granulation cryogénique de suspensions TiO_2-Y_2O_3 (30 ou 35 %v de solide et 0,75 %mp Darvan CN) selon le type et la quantité de liants utilisés.</i>	141
<i>Figure 127 : Granules de TiO_2-Y_2O_3 issus de la granulation cryogénique de suspensions contenant 35 %v de solide, 0,5%mp de Darvan CN et différents liants. A : 3% mp PEG300, B : 1 %mp PEG3400, C : 3 %mp PEG3400, D : 0,5 %mp PVA 22M + 0,5 %mp PEG3400.</i>	142
<i>Figure 128 : Rapports de Hausner de différents lots de poudres obtenues par granulation cryogénique de suspensions TiO_2-Y_2O_3.</i>	143
<i>Figure 129 : Cartographie MEB-EDS d'une coupe d'un granule de TiO_2-Y_2O_3 obtenu par granulation cryogénique d'une suspension contenant 35 %v de solide, 0,75 %mp de Darvan CN, 0,5 %mp de PEG 3400 et 0,5 %mp de PVA 22M. Le titane est représenté en bleu (raie $K\alpha_1$) et l'yttrium en rouge (raie $L\alpha_1$).</i>	143
<i>Figure 130 : ATG (gauche) et taux d'humidité résiduelle (droite) de granules issus de la granulation cryogénique de suspensions TiO_2-Y_2O_3 (35%v solide, 0,5 %mp Darvan CN) en fonction de la durée de lyophilisation.</i>	144

<i>Figure 131 : Détermination du taux d'humidité résiduelle des granules et du rendement d'incorporation des liants par ATG de plusieurs lots de granules.....</i>	<i>145</i>
<i>Figure 132 : Granules d'UO₂ VSL obtenus par granulation cryogénique de suspension d'UO₂ VSL (30 %v solide), contenant : A : 0,7 %mp Duramax D3005 et aucun liant, B : 0,7 %mp Duramax D3005 et 1 %mp PEG3400, C : 1 %mp Duramax D3005 et 3 %mp PEG3400.....</i>	<i>150</i>
<i>Figure 133 : Granules d'UO₂ VSL-PuO₂ M401 (15% Pu) obtenus par granulation cryogénique de suspension (30 %v solide, 1 %mp Duramax D3005, 1 %mp PEG3400) observés au microscope optique.</i>	<i>151</i>
<i>Figure 134 : Granules d'UO₂ VSL-PuO₂ M401 (15% Pu) obtenus par granulation cryogénique de suspension (30 %v solide, 1 %mp Duramax D3005, 1%mp PEG3400) observés au MEB.</i>	<i>152</i>
<i>Figure 135 : Granules d'UO₂ TU2-PuO₂ M401 (11 % Pu) obtenus par granulation cryogénique de suspension (27,5 %v solide, 1 %mp Duramax D3005, 1%mp PEG3400) observés au microscope optique.</i>	<i>153</i>
<i>Figure 136 : Distribution de taille des granules obtenus par granulation cryogénique de suspensions (1 %mp Duramax D3005, 1%mp PEG3400) de : A : UO₂ TU2-PuO₂ M401 (11 % Pu, suspension 27,5 %v solide), et B : UO₂ VSL-PuO₂ M401 (15 % Pu, suspension 30 %v solide).</i>	<i>154</i>
<i>Figure 137 : Cartographie MEB-EDS des éléments U (en vert) et Pu (en rouge) à l'intérieur d'un granule d'UO₂-PuO₂ obtenu par granulation cryogénique d'une suspension d'UO₂ VSL-PuO₂ M401 (15 % Pu) (30 %v solide, 1 %mp Duramax D3005, 1%mp PEG3400).</i>	<i>154</i>
<i>Figure 138 : Courbe de compaction (presse semi-automatique) de granules de TiO₂-Y₂O₃ issus de la granulation cryogénique de suspensions contenant 0,5 %mp de Darvan CN, 1 %mp de PEG300 et différents taux de solide.</i>	<i>158</i>
<i>Figure 139 : Courbe de compaction (presse automatique) de granules d'UO₂ VSL issus de la granulation cryogénique de suspensions contenant 0,7 %mp de Duramax D3005, avec et sans liant. Les marques indiquent les densités obtenues par pressage de ces granules avec une presse manuelle.</i>	<i>159</i>
<i>Figure 140 : Clichés de pastilles crues obtenues par pressage de granules de TiO₂-Y₂O₃. Gauche : sans liant. Milieu : 1 %mp PEG3400. Droite : 0,5 %mp PEG3400 + 0,5 % mp PVA22M.</i>	<i>159</i>
<i>Figure 141 : Clichés de pastilles crues obtenues par pressage de granules de TiO₂-Y₂O₃. Gauche : 3 %mp PEG3400. Milieu : 1,5 %mp PEG3400 + 1,5 %mp PVA31M. Droite : 0,5 %mp PEG3400 + 0,5 %mp PVA22M.....</i>	<i>160</i>
<i>Figure 142 : Clichés de pastilles crues obtenues par pressage à 450 MPa de granules d'UO₂ VSL (pastilles 1 à 3) ou de granules d'UO₂ VSL-15% PuO₂ M401 (pastilles 4 et 5). Granules issus de la granulation cryogénique de suspensions à 30 %v de solide, 1 %mp de PEG3400 et 0,7 %mp (pastilles UO₂) ou 1% mp de Duramax D3005 (pastilles UO₂-PuO₂).</i>	<i>160</i>
<i>Figure 143 : Clichés au microscope optique de surface de rupture de pastille crue de TiO₂-Y₂O₃ pressée à partir de granules obtenus par granulation cryogénique. Les reliques sont signalées par des flèches rouges.</i>	<i>161</i>

<i>Figure 144 : Clichés au microscope optique de surfaces polies de pastilles crues de TiO_2-Y_2O_3 pressées à partir de granules obtenus par granulation cryogénique.</i>	161
<i>Figure 145 : Clichés de pastilles de TiO_2-Y_2O_3 avant et après frittage. Les références des lots se rapportent à celles du Tableau 24.</i>	162
<i>Figure 146 : Diffractogramme des rayons X pour une pastille de TiO_2-Y_2O_3 frittée à 1500°C durant 1h30.</i>	163
<i>Figure 147 : Céramographie (MEB et cartographie EDS, titane représenté en bleu et yttrium en rouge) d'une pastille de TiO_2-Y_2O_3 issue d'une suspension granulée par voie cryogénique et intégrant 35 %v de solide, 0,75 %mp Darvan CN, 0,5 %mp PEG3400 + 0,5 %mp PVA22M frittée à 1500°C, 1h30.</i>	164
<i>Figure 148 : Etude dilatométrique du frittage (conditions standard REL) de pastilles d'UO_2 VSL, issues du pressage à 450 MPa de granules obtenus par granulation cryogénique de suspensions content 30 %v de solide, 0,7 ou 1 %mp de Duramax D3005 et différents taux de liant PEG3400.</i>	166
<i>Figure 149 : Etude dilatométrique du frittage (conditions standard REL) de pastilles d'UO_2 VSL, issues du pressage de granules obtenus par granulation cryogénique de suspensions contenant 30 %v de solide, 1 %mp de Duramax D3005 et 3 %mp de PEG3400.</i>	167
<i>Figure 150 : Céramographie d'une pastille d'UO_2 VSL frittée (conditions standard REL), obtenue par le procédé de granulation cryogénique à partir d'une suspension contenant 30 % v de solide, 0,7 %mp de Duramax D3005 et 1% mp de PEG3400.</i>	170
<i>Figure 151 : Etude dilatométrique du frittage de pastille d'UO_2 - PuO_2 (conditions standard REL) issues du pressage à 450 MPa de granules obtenus par granulation cryogénique de suspensions content 1 %mp de Duramax D3005 et 1 %mp de PEG3400.</i>	172
<i>Figure 152 : Diffractogramme de rayons X des pastilles d'UO_2 VSL - PuO_2 M401 (15 % Pu) et d'UO_2 TU₂ - PuO_2 M401 (11% Pu) frittées en conditions standard REL.</i>	174
<i>Figure 153 : Pastille frittée d'UO_2 VSL - PuO_2 M401 (15 % Pu) formée par le procédé de granulation cryogénique.</i>	175
<i>Figure 154 : Céramographie de pastille frittée d'UO_2 VSL - PuO_2 M401 (15 % Pu) avant (gauche) et après (droite) test de stabilité thermique (1700°C durant 24 h sous argon).</i>	176
<i>Figure 155 : Cliché MEB-EBSD d'un enrobé poli miroir de pastille frittée (cycle de frittage standard REL) d'UO_2 VSL - PuO_2 M401 (15% Pu) sans (gauche) et avec recuit (droite).</i>	177
<i>Figure 156 : Clichés de microsonde électronique d'un enrobé poli miroir de pastille frittée (cycle de frittage standard REL) d'UO_2 VSL - PuO_2 M401 (15% Pu) et cartographies de la concentration en élément Pu selon deux gammes de concentration différentes.</i>	179
<i>Figure 157 : Quantification en ligne par microsonde électronique des fractions massiques des éléments U, Pu et O d'un enrobé poli miroir de pastille frittée (cycle de frittage standard REL) d'UO_2 VSL - PuO_2 M401 (15% Pu). La ligne de quantification est représentée par une flèche rouge sur le cliché de microsonde.</i>	180

Table des tableaux

Tableau 1 : Valeur moyenne des PCN de différentes poudres d'oxydes [8].	19
Tableau 2 : Energies d'attraction de van der Waals pour différentes géométries de particules [5].	23
Tableau 3 : Structures chimiques de dispersants à effets électrostatique ou stérique. Pour les dispersants à répulsion électrostatique, celle-ci peut être électrostérique si leur masse molaire est suffisamment élevée.	27
Tableau 4 : Gammes de taux de cisaillement existants dans divers procédés mettant en œuvre des suspensions céramiques.	29
Tableau 5 : Equations modèles de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour des suspensions rhéofluidifiantes [36].	31
Tableau 6 : Expression de R_p et Pe pour différentes morphologies de particules [35].	33
Tableau 7 : Influence des paramètres expérimentaux sur les caractéristiques des granules produits par granulation cryogénique (XXX = forte influence, XX = influence modérée, X = influence faible).	60
Tableau 8 : Lois de variation du paramètre a de la structure fluorine de dioxyde $MO_{2\pm x}$ en fonction de la composition [1, 100, 101].	63
Tableau 9 : Caractéristiques de la poudre UO_2 VSL.	74
Tableau 10 : Caractéristiques de la poudre UO_2 TU2.	75
Tableau 11 : Caractéristiques de la poudre PuO_2 LH.	76
Tableau 12 : Caractéristiques de la poudre PuO_2 M401.	77
Tableau 13 : Comparaison des principales caractéristiques des poudres actives et simulantes sélectionnées.	80
Tableau 14 : Caractéristiques des additifs organiques utilisés dans les formulations de suspensions.	81
Tableau 15 : Caractéristiques des suspensions de poudres actives et simulantes à pH naturel.	96
Tableau 16 : Composition et caractéristiques des suspensions diluées de TiO_2 - Y_2O_3 (sans dispersant) de la Figure 84.	103
Tableau 17 : Caractéristiques des suspensions diluées de TiO_2 - Y_2O_3 (15 %at Y), en fonction de la teneur en dispersant, de la Figure 86.	104
Tableau 18 : Occurrences d'obstruction de la buse d'atomisation selon les conditions d'atomisation utilisées, pour une suspension TiO_2 - Y_2O_3 (15%at. Y, 35%v. solide, 0,75 %mp Darvan CN, 0,5 %mp PEG3400 + 0,5 %mp PVA22M).	133
Tableau 19 : Evaluation des lots de granules de TiO_2 - Y_2O_3 obtenus par granulation cryogénique selon l'adéquation de leurs principales caractéristiques avec celles désirées.	146
Tableau 20 : Micrographies MEB des meilleurs lots de granules de TiO_2 - Y_2O_3 obtenus par granulation cryogénique.	147

<i>Tableau 21 : Formulations et conditions d'atomisation des suspensions d'UO₂ VSL pour granulation cryogénique.</i>	149
<i>Tableau 22 : Formulations et conditions d'atomisation des suspensions d'UO₂-PuO₂ destinées à la granulation cryogénique.</i>	151
<i>Tableau 23 : Masses et dimensions des pastilles simulantes et radioactives obtenues par pressage uniaxial des poudres granulées élaborées par granulation cryogénique.</i>	157
<i>Tableau 24 : Formulation et caractéristiques des pastilles frittées de TiO₂-Y₂O₃.</i>	163
<i>Tableau 25 : Caractéristiques des pastilles crues et frittées d'UO₂ VSL formées par le procédé de granulation cryogénique.</i>	168
<i>Tableau 26 : Densités des pastilles frittées d'UO₂ VSL (formées par le procédé de granulation cryogénique) avant et après un test de stabilité thermique.</i>	169
<i>Tableau 27 : Conditions de fabrication et comportement au frittage (conditions standard REL) des pastilles crues et frittées d'UO₂ – PuO₂ formées par le procédé de granulation cryogénique.</i>	172
<i>Tableau 28 : Densités des pastilles frittées (conditions standard REL) d'UO₂ VSL – PuO₂ M401 (15 % Pu) (formées par le procédé de granulation cryogénique) avant et après un test de stabilité thermique.</i>	173
<i>Tableau 29 : Caractéristiques cristallographiques issues de la DRX des pastilles frittées (conditions standard REL) d'UO₂ VSL - PuO₂ M401 (15 % Pu) et d'UO₂ TU2 – PuO₂ M401 (11% Pu).</i>	174

Table des matières

Introduction	8
Chapitre I. Etat de l'art et bibliographie	12
I.1. La fabrication du combustible MOX par voie sèche	12
I.1.1. Description et origine des matières premières	12
I.1.1.1. Poudres d'UO ₂	12
I.1.1.1.1. Poudre d'UO ₂ Voie Sèche « Lingen »	12
I.1.1.1.2. Poudre d'UO ₂ Voie Humide « TU2 »	13
I.1.1.2. Poudres de PuO ₂	14
I.1.2. Le procédé MIMAS (fabrication combustibles REL)	14
I.1.3. Le procédé COCA (fabrication combustibles RNR)	15
I.2. Les suspensions colloïdales et l'interface oxyde/eau liquide	17
I.2.1. Origine des charges de surface	17
I.2.2. Point de charge nulle (PCN) et point isoélectrique (PIE)	18
I.2.3. Modèle de la double couche électrique	19
I.2.4. Adsorption spécifique	21
I.2.5. Le potentiel zêta	22
I.2.6. La théorie DLVO	22
I.2.7. Dispersion de suspensions par ajout de polyélectrolytes	24
I.2.7.1. Force ionique	24
I.2.7.2. Modification du pH	25
I.2.7.3. Ajout de dispersants	25
I.2.7.3.1. Dispersants à effet électrostatique	25
I.2.7.3.2. Dispersants à effet stérique	26
I.2.7.3.3. Mécanismes d'adsorption des dispersants	28
I.3. La rhéologie des suspensions concentrées	29
I.3.1. Profils et comportements rhéologiques	29
I.3.1.1. Suspensions newtoniennes	29
I.3.1.2. Suspensions rhéofluidifiantes	30
I.3.1.3. Suspensions rhéoépaississantes	34
I.3.2. Suspensions thixotropes	35
I.3.3. Arrangements de particules en suspension concentrée : notion de fraction volumique limite	36
I.3.4. Rôle de la morphologie des particules	36
I.3.5. Rôle de la taille et de la distribution de taille des particules	37
I.3.5.1. Particules monomodales	37
I.3.5.2. Particules multimodales : rapport des tailles de particules	38
I.4. La granulation cryogénique et comparaison avec l'atomisation-séchage	39
I.4.1. Avantages apportés par la granulation d'une poudre	39
I.4.2. Atomisation-séchage	40
I.4.3. Granulation cryogénique	40
I.4.4. Principe théorique de la granulation cryogénique	41
I.4.5. Les étapes du procédé de granulation cryogénique	42
I.4.5.1. Atomisation des suspensions	42
I.4.5.2. Solidification des gouttelettes	43
I.4.5.3. Lyophilisation des granules gelés	44
I.4.6. Morphologie des granules lyophilisés	45

I.4.6.1. Taille et distribution de taille	45
I.4.6.2. Porosité.....	47
I.4.6.3. Forme extérieure et aspect de surface	52
I.4.7. Répartition interne des espèces chimiques et des additifs.....	56
I.4.8. Propriétés mécaniques des granules.....	57
I.4.8.1. Coulabilité	57
I.4.8.2. Solidité et aptitude au pressage	58
I.4.9. Conclusion sur le procédé de granulation cryogénique.....	60
I.5. Structure cristallographique des oxydes d'uranium, de plutonium et des combustibles MOX	62
I.6. Généralités sur le frittage des céramiques [97,98,130,131].....	63
I.6.1. Définition du frittage.....	63
I.6.2. Les différents types de frittage.....	63
I.6.3. Mécanismes de transport en phase solide : origine des phénomènes	63
I.6.3.1. Minimisation de l'énergie.....	63
I.6.3.2. Effet des courbures	64
I.6.3.2.1. Loi de Laplace	64
I.6.3.3. Les différentes étapes du frittage en phase solide [98].....	66
I.6.3.3.1. Stade initial du frittage – formation des ponts	67
I.6.3.3.2. Stade intermédiaire et final du frittage – élimination de la porosité.....	68
I.6.4. Déliantage et élimination des additifs organiques	68
I.6.4.1. Méthodes d'élimination des additifs organiques	68
I.6.4.2. Cinétique d'élimination thermique des organiques	69
I.6.4.3. Effets de l'atmosphère sur les mécanismes de dégradation des organiques..	70
I.6.4.4. Effets de l'élimination des organiques sur la microstructure frittée	70
I.7. Le frittage du combustible MOX.....	71
I.7.1. Généralités et conditions industrielles.....	71
I.7.2. Influence des matières premières.....	71
I.7.2.1. Effets de la proportion U-Pu	71
I.7.2.2. Effet de la présence d'U ₃ O ₈	72
I.7.2.3. Influence du carbone résiduel	72
I.7.3. Influence du potentiel d'oxygène	72
Chapitre II. Matières premières et techniques expérimentales.....	74
II.1. Matières premières	74
II.1.1. Poudres d'oxydes radioactives	74
II.1.1.1. Poudres d'UO ₂	74
II.1.1.1.1. UO ₂ « Voie Sèche Lingen »	74
II.1.1.1.2. UO ₂ « voie humide TU2 »	75
II.1.1.2. Poudres de PuO ₂	76
II.1.1.2.1. PuO ₂ LH	76
II.1.1.2.2. PuO ₂ M401	77
II.1.2. Choix et caractéristiques des poudres simulantes	77
II.1.3. Additifs organiques.....	81
II.2. Appareils et protocoles expérimentaux	82
II.2.1. Préparation des suspensions	82
II.2.1.1. Suspensions diluées	82
II.2.1.2. Suspensions concentrées	82
II.2.2. Acoustophorométrie	83

II.2.3. Rhéologie	84
II.2.4. Granulation cryogénique.....	85
II.2.5. Caractérisations des granules	86
II.2.6. Pressage des crus.....	86
II.2.7. Traitements thermiques	88
II.2.7.1. Pastilles simulantes.....	88
II.2.7.2. Pastilles actives	88
II.3. Caractérisations des pastilles frittées	89
II.3.1. Mesures de densité hydrostatique	89
II.3.2. Mesures dimensionnelles	90
II.3.3. Céramographie et caractérisation de microstructure.....	90
II.3.3.1. Phases en présence - diffraction des rayons X (DRX).....	90
II.3.3.2. Observation des joints de grains - MEB EBSD	91
II.3.3.3. Homogénéité chimique – microsonde électronique	91
II.4 Conclusion : stratégie globale de recherche et d'optimisation.....	92
Chapitre III. Dispersion des poudres en milieu aqueux - étude des suspensions.....	95
III.1. Comportement électrocinétique des poudres en suspension	95
III.1.1. Propriétés des suspensions à pH naturel	95
III.1.2. Effet du pH sur les propriétés électrocinétiques - mesure des points isoélectriques (PIE)	96
III.1.3. Dispersion des suspensions par additifs organiques	98
III.1.3.1. Dispersion des suspensions de $TiO_2-Y_2O_3$	98
III.1.3.2. Tests de sédimentation	102
III.1.3.3. Dispersion des suspensions d' UO_2	105
III.1.3.4. Dispersion des suspensions de PuO_2 et UO_2-PuO_2	107
III.1.4. Vieillessement des suspensions	109
III.1.5. Effet du procédé de désagglomération sur le potentiel zêta.....	111
III.1.6. Effets des liants sur les charges de surface.....	112
III.1.7. Modélisation des interactions entre particules	114
III.2. Rhéologie des suspensions concentrées	115
III.2.1. Effets des dispersants sur la rhéologie	116
III.2.1.1. Suspensions mixtes $TiO_2-Y_2O_3$	116
III.2.1.2. Suspensions d' UO_2	118
III.2.2. Taux de solide limites	119
III.2.3. Effets des liants sur la rhéologie	122
III.2.4. Modélisation du comportement rhéologique des suspensions concentrées	124
III.3. Conclusions sur la dispersion des suspensions	126
Chapitre IV. Granulation cryogénique des suspensions.....	129
IV.1. Granulation cryogénique de suspensions de $TiO_2-Y_2O_3$	129
IV.1.1. Optimisation des conditions d'atomisation des suspensions	129
IV.1.1.1. Régulation du débit de suspension	129
IV.1.1.2. Effet des débits de suspension et de gaz d'atomisation	131
IV.1.1.3. Conditions d'obstruction de la buse d'atomisation.....	133
IV.1.2. Effets de la formulation des suspensions	134
IV.1.2.1. Viscosité et concentration de la suspension.....	134
IV.1.2.1.1. Taille des granules	134
IV.1.2.1.2. Morphologie des granules	135



IV.1.2.1.3. Porosité des granules.....	137
IV.1.2.1.4. Aspect de surface des granules	139
IV.1.2.2. Effet des liants	139
IV.1.2.2.1. Taille des granules	140
IV.1.2.2.2. Aspect de surface des granules	141
IV.1.2.2.3. Porosité des granules.....	142
IV.1.3. Caractérisations des granules.....	142
IV.1.3.1. Coulabilité.....	142
IV.1.3.2. Homogénéité chimique	143
IV.1.3.3. Cinétique de lyophilisation	144
IV.1.3.4. Taux d'incorporation de liant lors de la granulation	144
IV.1.4. Synthèse des résultats – identification des meilleures formulations	145
IV.2. Granulation cryogénique de suspensions d'UO ₂ et d'UO ₂ -PuO ₂	147
IV.2.1. Choix des conditions expérimentales	147
IV.2.2. Granules d'UO ₂	148
IV.2.3. Granules d'UO ₂ -PuO ₂	150
IV.3. Conclusions sur la granulation cryogénique.....	155
Chapitre V. Pressage, frittage et caractérisation des pastilles	157
V.1. Pressage des granules	157
V.1.1. Etude de la compaction des granules.....	157
V.1.2. Aspect et tenue mécanique des pastilles crues	159
V.1.3. Structure interne des crus TiO ₂ -Y ₂ O ₃	160
V.2. Frittage des pastilles et caractérisation	162
V.2.1. Pastilles simulantes TiO ₂ -Y ₂ O ₃	162
V.2.1.1. Conditions de frittage.....	162
V.2.1.2. Phases en présence et densité relative	163
V.2.1.3. Microstructure et homogénéité chimique	163
V.2.2. Pastilles UO ₂ et UO ₂ -PuO ₂	165
V.2.2.1. Pastilles d'UO ₂	165
V.2.2.1.1. Conditions de frittage	165
V.2.2.1.2. Elimination des additifs organiques - effets sur le frittage	165
V.2.2.1.3. Tests de stabilité thermique.....	169
V.2.2.1.4. Céramographie	170
V.2.2.2. Pastilles d'UO ₂ -PuO ₂	171
V.2.2.2.1. Conditions de frittage	171
V.2.2.2.2. Dilatométrie.....	171
V.2.2.2.3. Densité et stabilité thermique	172
V.2.2.2.4. Phases en présence – DRX	173
V.2.2.2.5. Détermination de la teneur de plutonium par spectrométrie de masse .	174
V.2.2.2.6. Céramographie	174
V.2.2.2.7. Microstructure et taille des grains – Cartographie EBSD	177
V.2.2.2.8. Homogénéité chimique – microsonde électronique	178
V.3. Conclusion sur le pressage et le frittage des pastilles.....	180
Conclusion générale.....	184
Références bibliographiques	188
Annexes	195



Granulation de suspensions concentrées UO₂/PuO₂ : application à l'élaboration de compacts granulaires denses par pressage et à leur caractérisation structurale post frittage

Le procédé actuel de fabrication des combustibles nucléaires MOX (UO₂-PuO₂) est réalisé exclusivement par voie sèche (broyage-tamassage des poudres, pressage et frittage). Afin d'améliorer ce procédé, des recherches sont menées sur le développement d'un procédé de fabrication du MOX par voie liquide. Ce procédé vise à réduire l'empoussièrément des boîtes à gants, améliorer l'homogénéité U/Pu et diminuer la quantité de défauts (fissures, éclats) des pastilles frittées, afin de minimiser le taux de pastilles rebutées. Dans cette optique, le procédé voie liquide étudié consiste à préparer une suspension aqueuse à partir des poudres brutes d'oxydes (mélange d'eau, d'additifs organiques et de poudres), puis à lui faire subir une granulation. Les granules obtenus sont ensuite pressés et frittés. Le procédé de granulation étudié est un procédé innovant de granulation cryogénique, consistant à atomiser la suspension dans de l'azote liquide puis à lyophiliser les granules gelés ainsi formés.

L'étape clé du procédé est la préparation de suspension aqueuse de poudres UO₂-PuO₂, qui doit être dispersée, homogène, stable et suffisamment fluide pour l'étape de granulation. Une étude préliminaire a été réalisée avec des poudres simulantes, choisies pour leurs propriétés en suspension : TiO₂ et Y₂O₃ pour simuler respectivement UO₂ et PuO₂. Une fois maîtrisé avec les poudres simulantes, ce procédé a été étudié avec UO₂ et PuO₂ pour déterminer ses conditions optimales de mise en œuvre. La dispersion de suspensions d'UO₂ et/ou de PuO₂ a été étudiée par acoustophorométrie et rhéologie afin d'optimiser leur formulation, ainsi que l'étape de granulation cryogénique. Enfin, des pastilles d'UO₂ et d'UO₂-PuO₂ ont été formées à partir des granules, puis leur frittage et leur microstructure ont été étudiés.

Mots-clés : UO₂, PuO₂, suspension, céramique, potentiel zêta, rhéologie, granulation, frittage

Granulation of concentrated UO₂/PuO₂ suspensions: application to the shaping of granular compacts by pressing and post-sintering microstructural characterization

The current manufacturing process for MOX nuclear fuels (UO₂-PuO₂) is carried out by dry route exclusively (grinding, sieving, pressing and sintering). In order to improve this process, research is conducted to develop a liquid route MOX manufacturing process. It aims to reduce glove boxes dusting, increase U/Pu homogeneity and reduce the amount of defects (cracks, voids) in sintered pellets, in order to minimize scraps. In this scope, the liquid process studied consists in the preparation of an aqueous suspension from the raw oxide powders (mix of water, organic additives and powders), which is then granulated. The resulting granules are pressed into pellets and sintered. The granulation process studied is an innovative freeze granulation process that implies to spray the suspension in liquid nitrogen and then freeze-dry the frozen granules that are formed.

The key step of the process is the preparation of aqueous suspension of UO₂-PuO₂ powders, which must be dispersed, homogeneous, stable and fluid enough for the granulation step. A preliminary study was carried out using surrogate powders, chosen for their properties in suspension: TiO₂ and Y₂O₃ to surrogate UO₂ and PuO₂ respectively. Once mastered with surrogate powders, this process was studied with UO₂ and PuO₂ to determine its optimal working conditions. The dispersion of UO₂ and/or PuO₂ suspensions was studied by acoustophorometry and rheology in order to optimize their formulation, as well as the freeze granulation step. Finally, UO₂ and UO₂-PuO₂ pellets were shaped from the granules, and their sintering and microstructure were studied.

Keywords: UO₂, PuO₂, suspension, ceramic, zeta potential, rheology, granulation, sintering

