



HAL
open science

**Approche expérimentale du modèle à deux grains :
premier stade du frittage de microsphères UO_{2+x} et
 $\text{UO}_{2+x}/\text{CeO}_2$**

Victor Trillaud

► **To cite this version:**

Victor Trillaud. Approche expérimentale du modèle à deux grains : premier stade du frittage de microsphères UO_{2+x} et $\text{UO}_{2+x}/\text{CeO}_2$. Matériaux. Université Montpellier, 2019. Français. NNT : 2019MONTTS130 . tel-02939323

HAL Id: tel-02939323

<https://theses.hal.science/tel-02939323>

Submitted on 15 Sep 2020

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

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

THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En Chimie Séparative, Matériaux et procédés

École Doctorale 459 : Sciences Chimiques Balard

Unité de recherche : Institut de Chimie Séparative de Marcoule

Approche expérimentale du modèle à deux grains :
premier stade du frittage de microsphères

UO_{2+x} et UO_{2+x}/CeO_2

Présentée par Victor Trillaud

Le 12 décembre 2019

Sous la direction de Nicolas Clavier
et Renaud Podor

Devant le jury composé de

Mme Murielle Rivenet, Professeure, UCCS Lille

M. Phillipe Steyer, Maître de Conférences, Mateis Lyon

Mme Anne-Charlotte Robisson, Ingénieur-Chercheure, CEA/CAD/DEN/DEC

Mme Nathalie Moncoffre, Directrice de Recherches, IP2I Lyon

M. Olivier Cambon, Professeur, ICG Montpellier

M. Nicolas Clavier, Chargé de Recherches, ICSM/LIME, Directeur de Thèse

M. Julien Martinez, Ingénieur-Chercheur, CEA/MAR/DEN/DMRC

M. Renaud Podor, Ingénieur de Recherches, ICSM/L2ME, Co-Directeur de Thèse

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Président du jury

Examineur

Invité

Invité



UNIVERSITÉ
DE MONTPELLIER

Table des matières

Remerciements.....	1
Introduction	5
Références.....	10
Chapitre I : Etat de l'art	11
Introduction	13
I. Généralités	14
<i>I. 1. Aspects thermodynamiques du frittage en phase solide.....</i>	15
<i>I. 2. Aspects cinétiques du frittage en phase solide.....</i>	17
<i>I. 3. Paramètres influant sur le frittage</i>	19
I. 3. a. Taille des particules.....	19
I. 3. b. Température	20
II. Frittage du dioxyde d'uranium	21
<i>II. 1. Procédés industriels</i>	21
<i>II. 2. Impact de la sur-stœchiométrie sur le frittage de UO₂.....</i>	23
III. Etude du frittage de composés hétérogènes	26
IV. Étude expérimentale de la première étape du frittage	28
<i>IV. 1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....</i>	28
IV. 1. a. Description de la méthode.....	28
IV. 1. b. Etude expérimentale du frittage par MEBE	31
<i>IV. 2. Microscopie Electronique en Transmission.....</i>	35
IV. 2. a. Description de la méthode.....	35
IV. 2. b. Étude expérimentale du frittage par MET	37
Conclusion	39
Références.....	41

Chapitre II : Méthodes expérimentales.....	49
Introduction	51
I. Préparation des échantillons	52
II. Étude du frittage par MEBE	53
<i>II. 1. MEBE-HT in situ</i>	53
<i>II. 2. Procédure expérimentale ex situ</i>	57
III. Traitement d'images	60
Références.....	62
Chapitre III : Synthèse des microsphères d'oxyde d'uranium (UO₂)	63
Introduction	65
I. Protocole expérimental.....	66
II. Caractérisation du précipité initial.....	67
III. Étude multiparamétrique de la conversion hydrothermale	68
<i>III. 1. Impact du pH de la solution.....</i>	69
<i>III. 2. Impact du temps de traitement thermique</i>	69
<i>III. 3. Impact du rapport molaire Uranium / Acide aspartique.....</i>	73
<i>III. 4. Effet de l'agitation magnétique.....</i>	75
IV. Comportement en température des particules d'UO₂	77
Conclusion	79
Références.....	81
Chapitre IV : Etude de l'étape initiale du frittage de microspheres de UO₂	85
Introduction	87
I. Caractérisation des oxydes formés à l'issue des traitements thermiques.....	88
<i>I. 1. Détermination par simulation CALPHAD.....</i>	88
<i>I. 2. Détermination par DRX.....</i>	89
I. 2. a. Détermination expérimentale des structures.....	89
I. 2. b. Evolution de la taille des cristallites.....	92

II. Etude du mécanisme de frittage de $UO_{1,99}$ sous vide	94
<i>II. 1. Expériences in situ en MEBE-HT.....</i>	94
<i>II. 2. Expériences ex situ.....</i>	96
<i>II. 3. Expérience in situ en MET-HR-HT.....</i>	101
<i>II. 4. Discussion.....</i>	103
III. Suivi <i>in situ</i> du frittage de microsphères d'oxyde d'uranium (IV) sous pO_2 contrôlée.....	104
<i>III. 1. Evolution morphologique des systèmes étudiés en fonction de la pO_2..</i>	104
<i>III. 2. Evolution des paramètres géométriques.....</i>	107
III. 2. a. Détermination des énergies d'activation.....	110
III. 2. b. Détermination du mécanisme de diffusion	114
Conclusion	116
Références.....	117
Chapitre V : Etude du frittage de systèmes mixtes	119
Introduction	121
I. Synthèse des particules sphériques	122
<i>I. 1. Protocole de synthèse des microsphères de CeO_2.....</i>	122
<i>I. 2. Protocole de synthèse des sphères mixtes ($U_{1-x}Ce_x$)O_2.....</i>	125
II. Etude expérimentale de la première étape du frittage de deux microsphères de UO_2 et de CeO_2.	127
<i>II. 1. Choix des atmosphères de frittage et détermination des structures correspondantes.</i>	127
<i>II. 2. Etude du frittage d'un système hétérogène $UO_{2,21}-CeO_2$ avec $pO_2 = 10^{-1} Pa$</i>	127
II. 2. a. Caractérisation du frittage dans le domaine de basses températures (700°C - 900°C).....	128
II. 2. b. Caractérisation du frittage dans le domaine des températures intermédiaires (900°C - 1050°C).....	129
II. 2. c. Caractérisation du frittage dans le domaine des hautes températures (>1050°C)	129
II. 2. d. Préparation de la lame mince par FIB.....	130
II. 2. e. Répartition locale des espèces chimiques (MET couplé EDS).....	131
II. 2. f. Caractérisation cristallographique locale par diffraction des électrons (MET)...	133
II. 2. g. Discussion	134

<i>II. 3. Effet de la pO_2 sur le frittage d'un système $UO_{2+x}-CeO_2$</i>	136
<i>II. 4. Frittage des systèmes $UO_{2+x}-CeO_2$ - Discussion</i>	139
III. Etude expérimentale de la première étape du frittage de deux microsphères de composition homogène $(U_{0,9}Ce_{0,1})O_2$	140
Conclusions.	143
Références.....	145
Conclusion générale et perspectives.....	147

Liste des figures

Figure 1 : a. Formule développée de l'acide aspartique et b. Schéma du protocole de synthèse des microsphères d'UO ₂	66
Figure 2 : Diffractogramme de rayons X obtenu sur le précipité initial	67
Figure 3 : Images MEB du précipité initial après complexation de U(IV) par l'acide aspartique.	67
Figure 4 : Spectres de RMN du solide du ¹³ C obtenus sur de l'acide aspartique pur, sur le précipité initial obtenu après complexation de U(IV) par l'acide aspartique et sur la poudre obtenue après traitement hydrothermal (T = 160°C, t = 30 heures).....	68
Figure 5 : Images MEB des poudres obtenues après traitement hydrothermal à 160°C pour différents pH initiaux : a. pH = 1 ; b. pH = 2 ; c. pH = 3 et d. pH = 5.	69
Figure 6 : Images MEB enregistrées sur les composés obtenus lors de synthèses réalisées à différents temps de traitement hydrothermal a. et b. précipité initial, c. = 1 heure ; d. = 6 heures, e. = 24 heures et f. = 30 heures (160°C, U/AA = 3, rpm = 0 et pH = 2).	71
Figure 7 : Diffractogrammes de rayons X enregistrés sur les poudres obtenues après différents temps de traitement hydrothermal. Pour comparaison en rouge les pics de diffraction de l'aspartate de thorium [14] et en noir UO ₂ (ICDD 01-071-4823). * Représente le signal de diffusion dû à l'utilisation d'un dôme anticontamination.	72
Figure 8 : Spectre FTIR enregistré sur les microsphères de UO ₂ obtenues après conversion hydrothermale de l'aspartate d'uranium (IV) (160°C, 30 heures) comparé aux spectres de l'acide aspartique et de l'aspartate de thorium d'après Clavier et al. [14].	72
Figure 9 : Évolution des diffractogrammes de rayons X en fonction du rapport uranium / acide aspartique a. M/L = 1/0 et b. $1/3 < M/L < 1/2$ (T = 160°C, t = 30 h, pH = 2).....	73
Figure 10 : Images MEB enregistrées sur les poudres obtenues après traitement hydrothermal (160°C, 30 heures) avec des rapports métal/ligands différents a. sans acide aspartique ; b. M/L = 1/2 ; c. M/L = 1/2,5 et d. M/L = 1/3	74
Figure 11 : Distribution en nombre et en volume de la taille des particules en fonction du rapport métal/ligand a. et b. M/L = 1/2 ; c. et d. M/L = 1/2,5 ; e. et f. M/L = 1/3.	75
Figure 12 : Évolution du diamètre des microsphères de UO ₂ en fonction du nombre de Reynolds d'agitation (Re _a) et de la vitesse d'agitation correspondante (a.) et zoom sur la zone de régime turbulent (T = 160°C, t = 30 heures et M/L = 1/3) (b.).....	76
Figure 13 : Analyse TG (courbe noire) couplée avec la spectrométrie de masse de l'eau (en bleu) du CO + CO ₂ (en rouge) et NO + NO ₂ (en vert) sur les sphères d'UO ₂ préparées par conversion hydrothermale à 160°C pendant 30 heures	77
Figure 14 : Série d'images MEB enregistrées sur les sphères d'UO ₂ obtenues après traitement hydrothermal (T = 160°C, t = 30 heures, M/L = 3) puis traitées thermiquement sous argon à a. 600°C ; b. 800°C ; c. 1000°C et d. 1200°C.....	78
Figure 15 : Coupes des zones d'intérêt du diagramme de phase U-O obtenues par calcul CALPHAD pour les différentes atmosphères : a. 10 ⁻²⁰ Pa O ₂ ; b. 10 ⁻¹⁰ Pa O ₂ ; c. 10 ⁻¹ Pa O ₂ et d. 25 Pa O ₂ . Les zones en bleu représentent	

les domaines de température utilisés lors de cette étude. NB. : La forte diminution du rapport O/U à une valeur de 1,8 observée à T=1225°C sur la figure a. est liée à une instabilité du code de calcul.	88
Figure 16 : Diffractogrammes de rayons X des poudres obtenus après synthèse (bleu), et après calcination d'environ 60 min avec le mélange gazeux humidifié (10^{-10} Pa O ₂) à 1050°C (noir), avec le mélange azote et 1000 ppm O ₂ (10^{-1} Pa O ₂) à 1050°C (cyan) et sous air (25 Pa O ₂) à 1000°C (rouge).	90
Figure 17 : Observations in situ par MEBE-HT d'un système de deux microsphères de UO _{1,99} à 1015°C sous vide.	94
Figure 18 : Evolution des différents paramètres d'intérêt au cours du frittage de deux microsphères de UO _{1,99} sous vide à 1015°C : a. Distance entre le centre des deux microsphères ; b. Diamètre moyen des microsphères c. Taille du pont et d. Avancement du frittage.	95
Figure 19 : Observation in situ du frittage de deux microsphères de UO _{1,99} à 1250°C avec pO ₂ = 10^{-20} Pa.	97
Figure 20 : Evolution d'un système constitué de deux microsphères de composition UO _{1,99} lors d'un traitement thermique ex situ à 1250°C, sous un flux Ar/5% H ₂ , dans un creuset en alumine chemisé avec une feuille de titane.	98
Figure 21 : Evolution d'un système de deux microsphères de UO _{1,99} lors d'un traitement thermique ex situ à 1300°C sous un flux Ar/5% H ₂ dans un creuset en alumine chemisé au titane.	98
Figure 22 : Evolution de l'avancement du frittage (x/r) d'un système constitué de deux microsphères de UO _{1,99} lors d'un traitement thermique ex situ à 1300°C sous un flux Ar/5% H ₂ dans un creuset en alumine chemisé au titane.	99
Figure 23 : Evolution d'un système de deux microsphères de UO _{1,99} lors d'un traitement thermique ex situ à 1275°C sous un flux Ar/5% H ₂ dans un creuset en alumine chemisé au titane.	100
Figure 24 : Evolution de l'avancement du frittage de UO _{1,99} sous Ar/H ₂ à 1275°C.	100
Figure 25 : Observation in situ par MET-HR-HT de l'évolution du pont entre deux microsphères de UO _{1,99}	101
Figure 26 : Représentation schématique des différentes zones observées : grain du haut (noir), pont (rouge) et grain du bas (bleu).	102
Figure 27 : Transformées de Fourier des images MET-HR-HT enregistrées sur la zone du grain du bas lors du traitement thermique in situ sous vide de deux microsphères de UO _{1,99}	102
Figure 28 : Transformées de Fourier des images MET enregistrées sur la zone du pont lors du traitement in situ sous vide de deux microsphères de UO _{1,99}	103
Figure 29 : Suivi in situ du frittage de deux microsphères de UO _{2,01} à 1000°C (pO ₂ = 10^{-10} Pa).	105
Figure 30 : Suivi in situ du frittage de deux microsphères de UO _{2,21} à 1000°C avec pO ₂ = 10^{-1} Pa.	105
Figure 31 : Suivi in situ sous air du frittage de deux microsphères de α -U ₃ O ₈ à 1000°C (pO ₂ = 25 Pa).	106
Figure 32 : Observation du frittage de UO _{2+x} avec pO ₂ = 25 Pa avant (a.) et après injection du gaz (b.) dans la chambre du microscope et ajustement des paramètres d'imagerie.	107
Figure 33 : Evolution de différents paramètres a. Distance entre le centre des sphères (nm) ; b. Diamètre moyen des sphères (nm) ; c. Taille du pont (nm) et d. Avancement du frittage, reportés en fonction du temps de traitement thermique isotherme à 830°C et relevés lors de la mise en contact de 2 microsphères d'U ₃ O ₈ sous 120 Pa d'air	108

Figure 34 : Evolution de $\lambda = x/r$ à 1000°C pour $pO_2 = 10^{-10}$ Pa (■), 10^{-1} Pa (●) et 25 Pa (▲).	109
Figure 35 : Evolution de l'avancement du frittage ($\lambda = x/r$) pour un système constitué de 2 microsphères de α - U_3O_8 , à 830°C ($pO_2 = 25$ Pa) et variations simulées en utilisant une loi exponentielle correspondant à une cinétique du premier ordre.....	110
Figure 36 : Diagrammes d'Arrhenius obtenus dans les différentes conditions d'atmosphères étudiées. $pO_2 = 25$ Pa (rouge); 10^{-1} Pa (bleu), et 10^{-10} Pa (noir). Les formes pleines représentent les expériences réalisées avec le four FEI et les formes vides représentent les expériences réalisées avec le four FurnaSEM.	111
Figure 37 : Evolution de l'énergie d'activation de la réaction de frittage de UO_{2+x} en fonction de l'écart à la stœchiométrie x où (□) Dehaut et al. [29]; (○) Knorr et al. [28]; (■) Résultat obtenu pour le frittage de UO_2 avec le mélange gazeux humidifié ($pO_2 = 10^{-10}$ Pa) et (▣) résultat obtenu pour le frittage de $UO_{2,21}$ avec $N_2 + 1000$ ppm O_2 ($pO_2 = 10^{-1}$ Pa).....	113
Figure 38 : Comparaison de l'évolution de l'avancement du frittage pour un couple de microsphères de 700 nm (rouge) et un couple de 1400 nm (noir) lors d'un traitement à 930°C avec $pO_2 = 25$ Pa.....	114
Figure 39 : Formule semi-développée du N-vinyl-2-pyrrolidone (PVP).	122
Figure 40 : Diffractogramme des rayons X enregistré sur la poudre d'oxyde de cérium obtenue après traitement hydrothermal et lavage.....	123
Figure 41 : Spectre FTIR de la poudre d'oxyde de cérium obtenue après traitement hydrothermal	123
Figure 42 : Thermogramme enregistré sous argon sur la poudre d'oxyde de cérium obtenue après traitement hydrothermal (ligne rouge) et identification par MS des gaz émis NO , CO_2 , N_2 , CO et H_2O en fonction de la température.....	124
Figure 43 : Images MEBE des poudres obtenues après traitement hydrothermal à 140°C (a) ; 150°C (b) et 160°C (c).	125
Figure 44 : Images MEBE des microsphères mixtes de composition visée $(U_{0,60}Ce_{0,40})O_2$	126
Figure 45 : Séries d'images MEBE-HT enregistrées sur des systèmes mixtes en BSE a. et c. et en SE b., avec une pression de 10^{-1} Pa d' O_2 à 900°C (a.) ; 950°C (b.) et 1075°C (c.).	128
Figure 46 : Evolution des paramètres caractéristiques de l'avancement du frittage de $UO_{2,21}$ - CeO_2 à 900°C ; a. Diamètre des microsphères ; b. Diamètre du pont et c. Avancement du frittage.....	128
Figure 47 : Evolution des paramètres caractéristiques de l'avancement du frittage de $UO_{2,21}$ - CeO_2 à 950°C ; a. Diamètres des sphères ; b. Taille du pont et c. Avancement du frittage.....	129
Figure 48 : Evolution des paramètres caractéristiques de l'avancement du frittage de $UO_{2,21}$ - CeO_2 à 1075°C ; a. Diamètres des sphères ; b. Taille du pont et c. Avancement du frittage.....	130
Figure 49 : Description des différentes étapes pour obtenir une lame mince par FIB : a) Repérage de la zone d'intérêt par MEB (mode BSE), b) Dépôt d'une couche de platine sur la zone d'intérêt, c) Lame mince positionnée sur le support MET, d) Agrandissement de la zone analysée	131
Figure 50 : Profil de diffusion entre $UO_{2,21}$ et le support en alumine a. Localisation de la zone analysée sur l'image MET et b. Profils de concentrations en uranium et aluminium (% at.).....	132

Figure 51 : Cartographies de répartitions élémentaires enregistrées sur un système constitué de deux microsphères d'UO _{2,21} et de CeO ₂ traitées thermiquement à 1050°C : a) Image MET et cartographies b) Du cérium, c) De l'oxygène et d) De l'uranium.....	132
Figure 52 : Localisation des zones analysées par EDS	133
Figure 53 : Image MET et clichés de diffraction des électrons enregistrés sur les microsphères polycristallines de CeO ₂ et UO _{2,21} en contact.....	134
Figure 54 : Schéma montrant les différents points du scénario proposé pour expliquer les phénomènes observés.	136
Figure 55 : Images MEBE-HT enregistrées en mode BSE montrant l'évolution d'une sphère d'oxyde d'uranium (blanc) en contact avec une sphère de CeO ₂ (gris) à 1050°C lors de l'observation in situ du frittage sous différentes atmosphères : (a) pO ₂ = 25 Pa (b) pO ₂ = 10 ⁻¹ Pa et (c) pO ₂ = 10 ⁻¹⁰ Pa.	136
Figure 56 : Evolution de l'avancement du frittage à 1050°C pour les différentes atmosphères a. pO ₂ = 25 Pa, b. pO ₂ = 10 ⁻¹ Pa et c. pO ₂ = 10 ⁻¹⁰ Pa.....	137
Figure 57 : Images MEBE-HT enregistrées en mode BSE montrant l'évolution d'une microsphère d'oxyde d'uranium (blanc) en contact avec une microsphère de CeO ₂ (gris) à 900°C lors de l'observation in situ du frittage sous pO ₂ = 10 Pa.....	137
Figure 58 : Images MET en champ clair (BF) et en champ sombre (DF) et cartographies de répartitions élémentaires en Ce et U associées, de l'échantillon UO _{2,01} -CeO ₂ traité thermiquement à 1050°C sous pO ₂ = 10 ⁻¹⁰ Pa.	138
Figure 59 : Evolution de la morphologie des deux grains de composition (U _{0,90} Ce _{0,10})O ₂ en contact, lors d'un traitement thermique réalisé à 1050°C sous différentes conditions de pO ₂	141
Figure 60 : Evolution de l'avancement du frittage en fonction du temps lors du frittage de deux microsphères (U _{0,9} Ce _{0,1})O ₂ à 1050°C avec pO ₂ = 10 ⁻¹ Pa (▪) et lors du frittage dans les mêmes conditions de deux microsphères d'UO _{2,01} (●).....	142

Liste des tableaux

Tableau 1 : Evolution du rendement de précipitation de l'uranium (IV) en fonction du temps de traitement hydrothermal.	70
Tableau 2 : Récapitulatif des paramètres de maille déterminés par affinement de Rietveld à partir des diffractogrammes de rayons X des poudres préparées dans les différentes conditions expérimentales considérées. Comparaison avec les données disponibles dans la littérature.	91
Tableau 3 : Récapitulatif des données reportées par Gronvold et al. [5]	91
Tableau 4 : Récapitulatif des compositions des gaz employés, des pressions associées et des valeurs des coefficients stœchiométriques déterminés en fonction de la composition de l'atmosphère (expérimentalement et par modélisation).	92
Tableau 5 : Taille moyenne des cristallites au sein des différents échantillons obtenus à l'issue des traitements thermiques et nombre estimé de cristallites dans une microsphère d'oxyde d'uranium de 700 nm de diamètre.	92
Tableau 6 : Récapitulatif des principales observations relevées lors du traitement thermique à 1000°C de 2 microsphères d'oxyde d'uranium réalisées en fonction de la pO_2	107
Tableau 7 : Récapitulatif des valeurs de constantes cinétiques k déterminées pour chaque atmosphère et température.	110
Tableau 8 : Energies d'activation déterminées pour la première étape du frittage des oxydes UO_{2+x}	112
Tableau 9 : Tableau récapitulatif des valeurs obtenues pour la détermination du mécanisme de diffusion majoritaire en fonction de l'atmosphère de traitement thermique.	115
Tableau 10 : Récapitulatif des stœchiométries des oxydes d'uranium et de cérium déterminées pour chaque atmosphère (*une fraction de Ce(III) peut être contenue dans la structure de CeO_2).	127
Tableau 11 : Compositions chimiques des microsphères d'oxydes aux différents points d'analyses reportés sur la Figure 86.	133

REMERCIEMENTS

Je voudrais dans un premier temps remercier Murielle Rivenet et Philippe Steyer du travail qu'ils ont réalisé pour rapporter ce travail de thèse. Je remercie aussi Anne-Charlotte Robisson, Nathalie Moncoffre et Olivier Cambon d'avoir pris part à ce jury de thèse.

Ces travaux ont été financés par le Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA), plus précisément par le projet AFCOE représenté par Fabrice Mazaudier que je remercie pour le financement de ma thèse ainsi que pour le soutien apporté tout au long de mes travaux.

Je tiens aussi à remercier Martiane Cabié pour la préparation de lames FIB et les analyses MET réalisées, Christian Ricolleau pour les expériences réalisées en microscopie électronique à transmission à haute température et Stéphane Gossé pour les résultats de modélisation thermodynamique.

La fin de cette thèse est aussi la fin de six belles années passées à l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM), je vais essayer dans les quelques paragraphes suivant de remercier l'ensemble des personnes avec qui j'ai pu travailler ou échanger au cours de ces six années.

J'ai eu l'occasion de découvrir l'institut lors de mon premier stage au Laboratoire de Sonochimie dans les Fluides Complexes (LSFC). Cette expérience fut très enrichissante que ce soit personnellement ou professionnellement avec la rencontre de personnes exceptionnelles. Je tiens à remercier plus précisément Matthieu Virot pour son soutien et les nombreuses discussions avant que je postule au master. Cette formation m'a permis de réaliser un second stage au LSFC avec des expériences réalisées à Atalante où j'ai eu la chance de travailler avec une équipe formidable et toujours prête à m'aider et à faciliter mon travail.

Je tiens ensuite à remercier le Laboratoire des Interfaces de Matériaux en Evolution (LIME), qui m'a accueilli pour mon dernier stage ainsi que ces trois années de thèse. Je souhaite remercier Nicolas Dacheux pour son accueil au sein de son laboratoire. Je voudrais aussi remercier l'équipe permanente de ce laboratoire pour leur accueil ainsi que leur apport scientifique.

Je souhaite remercier plus particulièrement Nicolas Clavier, pour tout le soutien qu'il a pu m'apporter au cours de ma thèse, pour les nombreuses connaissances qu'il a su partager avec moi sur la physico-chimie des matériaux ainsi que l'aide apportée à la compréhension des données présentées dans ce manuscrit.

Je voudrais maintenant remercier Renaud Podor, qui m'a apporté une grande aide scientifique ainsi que pour sa méthode très pédagogique de présentation et de formation à l'utilisation de la microscopie électronique à balayage qui a permis la réalisation de la majorité des expérimentations présentées dans ce manuscrit. Je le remercie aussi pour son soutien lors des moments compliqués et des problèmes instrumentaux rencontrés lors des différentes expériences.

Je tiens à les remercier tous les deux pour leur partage de la rigueur dans la tenue des résultats mais aussi plus particulièrement dans la présentation de ces derniers sur des supports variés. Ils ont

su tous les deux être des soutiens importants dans les moments compliqués qui ont pu se présenter au cours de ces trois années.

De nombreuses personnes ont participé à la réalisation de cette étude, je tiens donc à remercier Henry-Pierre Brau et Xavier Le Goff pour leur aide et tout ce qu'ils ont su m'apprendre sur le traitement d'image ainsi que le développement des différents logiciels et macro utilisés. Je remercie Joseph Lautru pour son aide sur l'utilisation du microscope et du logiciel ImageJ.

Je tiens à remercier Malvina Massonet, Solène Bertolotto, Théo Cordara, Thomas Dalger, Danwen Qin, Thibault Kaczmarek, Jérémie Manaud, doctorants présents au LIME au cours de ces trois années de thèse, qui ont permis la réalisation de ces travaux dans les meilleures conditions et la bonne entente.

Je tiens aussi à remercier l'ensemble des doctorants que ce soit de l'ICSM ou même du CEA Marcoule que j'ai pu côtoyer par l'intermédiaire de l'Aisther et qui ont apporté de la joie, de la bonne humeur et plein de moments de convivialités tout au long de cette thèse. Je tiens aussi à remercier mes colocataires Alexandre Artese, Amaury Coste et Martin Leblanc pour ces années.

Ces trois années ont aussi été l'occasion de réaliser de nombreuses rencontres, des collègues tels que Jérôme Maynadié qui m'a apporté un soutien scientifique lors de l'étude de la synthèse ainsi que Sandra Maynadié que je remercie pour son expertise en RMN du solide, qui ont su égayer ces trois années pas toujours simples et qui sont devenus des amis.

Pour finir, je tiens encore une fois à remercier toutes les personnes avec qui j'ai pu échanger et travailler au cours de ces six années passées à l'ICSM, qui sont une page importante de ma vie et de mon parcours professionnel.

Un dernier mot pour remercier les membres de ma famille, qui ont su être un soutien tout au long de ma scolarité et plus particulièrement au cours de la dernière année de ma thèse, et mes amis de Charente mais aussi du Gard qui m'ont permis de garder le cap et le moral même dans les moments compliqués.

Merci aussi à ceux qui vont prendre le temps de lire ce manuscrit.

INTRODUCTION

Le frittage est défini comme étant un procédé permettant d'obtenir un matériau cohésif à partir d'un composé ou d'un mélange de composés pulvérulents, sous l'effet d'un traitement thermique à haute température [1]. Cette méthode de fabrication très ancienne est utilisée pour un grand nombre d'applications, telles que l'élaboration de céramiques techniques utilisées dans divers domaines industriels (automobile, aéronautique, ...). Dans le cas du cycle du combustible nucléaire, le frittage est en particulier employé lors de l'élaboration des pastilles de combustible de type UOx et MOx (oxyde mixte U et Pu) utilisées dans la filière française des réacteurs à eau pressurisée (REP). La poudre de dioxyde d'uranium UO₂ ou, dans le cas du combustible MOx, le mélange d'oxydes UO₂-PuO₂, est tout d'abord mis en forme par pressage uniaxial. Le compact ainsi obtenu, dit « cru », est par la suite traité thermiquement de façon à obtenir une pastille dense. Dans le cas du combustible nucléaire, ce traitement est réalisé à des températures typiquement comprises entre 1700°C et 1750°C pendant environ 4 heures. Le traitement est réalisé sous atmosphère réductrice (H₂) pour UO₂ et sous un mélange Ar, H₂, H₂O pour le composé mixte (U,Pu)O₂ de façon à maintenir le rapport oxygène/métal (O/M) proche de 2. Ces conditions permettent ainsi de réaliser une densification quasi complète des pastilles crues, la densité finale des objets approchant 95% de la densité théorique [2].

Le frittage est donc une étape clé dans le cycle du combustible nucléaire. Elle permet d'une part, de contrôler les propriétés microstructurales des combustibles telles que la taille des grains, la porosité ou bien la densité finale du matériau, de manière à répondre aux spécifications inhérentes à chaque type et puissance de réacteur. A titre d'exemple, une porosité fermée résiduelle proche de 5% est notamment requise afin de piéger les produits de fission gazeux générés lors de l'irradiation des pastilles. Le contrôle de la microstructure du matériau permet également de s'assurer de l'obtention d'objets présentant des propriétés physico-chimiques (tenue mécanique, par exemple) leur permettant de résister à leur séjour en réacteur. D'autre part, l'étape de frittage va aussi permettre de contrôler le rapport stœchiométrique O/M ainsi que l'homogénéité de la distribution cationique dans le cas des oxydes mixtes, ces deux paramètres pouvant eux aussi impacter le comportement des pastilles au sein du réacteur. Le choix des conditions opératoires retenues lors du frittage du combustible (en particulier en termes de température et de durée du traitement thermique, mais également d'atmosphère) est donc orienté de façon à contrôler les propriétés finales du matériau.

Si les conditions de frittage retenues pour les combustibles UOx et MOx utilisés dans les réacteurs de la filière REP sont aujourd'hui maîtrisées et éprouvées, elles nécessitent néanmoins d'être ajustées dans l'optique du développement de nouveaux types de réacteurs. La mise en place en France et dans le monde des réacteurs de type EPR (European Pressurized Water Reactor) nécessite l'adaptation des combustibles UOx et MOx utilisés pour les REP. Pour les Réacteurs à Neutrons Rapides (RNR), il est envisagé dans ces nouveaux réacteurs d'augmenter la quantité de plutonium dans le combustible mixte. Cette modification de composition, associée à la volonté affichée de procéder à un multi-recyclage du plutonium, conduit également à développer de nouvelles voies de synthèse des poudres initiales, majoritairement basées sur des procédés par voie humide. Ces derniers permettent en effet d'assurer une co-précipitation des cations conduisant à une homogénéité accrue et à une plus grande résistance à la prolifération. Cette voie dite humide permet aussi de diminuer la quantité de poussières contaminantes produites lors de la fabrication du combustible mais permet aussi d'en améliorer la coulabilité. Ces modifications vont donc nécessiter d'adapter l'étape de frittage de manière à conserver le contrôle précis des paramètres microstructuraux finaux. Il apparaît alors

nécessaire de comprendre les processus physico-chimiques élémentaires qui interviennent au cours des différentes étapes conduisant à la densification des matériaux.

L'étude du frittage est réalisée depuis de nombreuses années, que ce soit par des méthodes expérimentales ou *via* des modèles numériques [3-7]. Ces travaux cherchent en particulier à apporter des éléments de compréhension relatifs aux différents processus intervenant au cours de la densification d'un matériau céramique de manière à disposer *in fine* de modèles prédictifs. Dans ce cadre, le frittage d'un matériau céramique est usuellement décomposé en trois étapes se déroulant de façon successive lors du traitement thermique [1]. L'étape initiale correspondant ainsi à la formation de ponts entre les grains, l'étape intermédiaire à l'élimination de la porosité ouverte et l'étape finale à l'élimination de la porosité fermée.

Les deux dernières étapes du frittage ont fait l'objet de nombreuses études, que ce soit du point de vue expérimental ou par le biais de simulations numériques. Celles-ci se sont en particulier attachées à suivre la densification du matériau, et dans certains cas, le grossissement des grains et l'élimination de la porosité. Dans ce cadre, l'une des techniques les plus couramment utilisées est la dilatométrie [8, 9]. Elle permet en effet de suivre au cours du traitement thermique la variation d'une ou plusieurs dimensions de l'échantillon, et peut ainsi être utilisée pour déterminer les conditions opératoires optimales (temps, température, atmosphère) conduisant à la densification du matériau. Plus récemment, l'utilisation de la microscopie électronique à balayage en mode environnemental a également permis d'acquérir des données inédites (telles que la mobilité des joints de grains ou des pores) en observant *in situ* au cours de traitement thermique, les modifications subies par la microstructure des matériaux frittés.

A l'inverse, la première étape du frittage, qui se déroule souvent à l'échelle microscopique voire sub-microscopique, a été étudiée quasi-exclusivement par simulation numérique en utilisant des méthodes telles que la dynamique moléculaire mais aussi par des méthodes déterministes [7, 10]. Néanmoins, les modèles utilisés pour pouvoir décrire cette étape initiale sont généralement basés sur des systèmes simplifiés composés de deux grains sphériques et monocristallins en contact, qui ne reflètent donc que partiellement les caractéristiques d'une poudre réelle. En outre, bon nombre des résultats obtenus demeurent adimensionnels et ne permettent donc pas de prédire l'évolution microstructurale d'un compact. A l'heure actuelle, il n'existe que peu d'études expérimentales de la première étape du frittage. Ces dernières sont majoritairement réalisées à l'aide de techniques d'imagerie, telles que la microscopie électronique à balayage ou à transmission. Les principales études sont menées sur des matériaux métalliques du fait de la facilité d'obtention d'objets à morphologie contrôlée (sphérique) et de leur température de frittage, qui demeure relativement basse en comparaison de celles des céramiques. Les travaux précédemment menés au Laboratoire d'Etude de la Matière en Mode Environnemental (L2ME) et au Laboratoire des Interfaces de Matériaux en Evolution (LIME) de l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule ont néanmoins démontré qu'il était possible de suivre le frittage de particules sphériques d'oxydes de cérium et de thorium par MEBE-HT [11, 12]. Dans la continuité de cette étude, ce travail de thèse se propose donc de réaliser les premières observations expérimentales de la première étape du frittage de microsphères d'oxydes d'uranium et de systèmes mixtes $\text{UO}_2\text{-CeO}_2$, ces derniers étant considérés comme des composés modèles du combustible MO_x . L'utilisation d'un microscope électronique à balayage en mode environnemental à haute température permet en effet de réaliser des observations sur des échantillons de taille sub-

micrométrie sans nécessiter de préparation préalable. De plus, les avancées technologiques récentes permettent d'associer au microscope une platine haute température pouvant atteindre 1350°C. Lors de cette étude, il est donc possible d'envisager de réaliser le suivi du frittage de l'oxyde d'uranium dans des conditions proches de celles rencontrées dans un four conventionnel. L'utilisation d'un microscope en mode environnemental permettra de modifier l'atmosphère autour de l'échantillon, et ainsi d'étudier l'effet de la stœchiométrie O/M sur les modifications morphologiques subies par les échantillons.

Dans ce cadre, le premier chapitre de ce manuscrit présentera une revue bibliographique des études menées sur le frittage des oxydes d'uranium. Les résultats précédemment obtenus au laboratoire sur les systèmes modèles CeO₂ et ThO₂ seront aussi présentés, de même que la méthodologie expérimentale associée. Enfin, des notions de base relatives au fonctionnement des différentes techniques de microscopie électronique utilisées lors de ce travail seront abordées.

De façon à déterminer des données quantitatives permettant la description de l'étape initiale du frittage, différentes méthodes ont été utilisées à la fois pour l'obtention et le traitement numérique des images. Les différentes méthodes expérimentales, ainsi que les protocoles de traitement des images utilisés, seront donc présentés dans le chapitre II de ce manuscrit. De façon à pouvoir réaliser ces observations, il a donc été nécessaire de synthétiser des poudres d'oxyde d'uranium (UO₂) présentant une morphologie sphérique. L'étude menée pour le développement de ce procédé de synthèse est présentée dans le chapitre III de ce manuscrit.

Les deux chapitres suivants sont dédiés à l'observation *in situ* par microscopie électronique à haute température (MEBE-HT, mais également MET-HR-HT) de la première étape du frittage de systèmes à base d'oxyde d'uranium. Dans un premier temps, un système constitué de deux microsphères de composition UO_{2+x} a été considéré de manière à imager le comportement et d'observer les différents mécanismes mis en jeu lors de l'étape initiale du frittage du dioxyde d'uranium sous différentes atmosphères. L'exploitation des données acquises devrait notamment permettre de déterminer, pour chaque condition considérée, l'énergie d'activation associée à la première étape du frittage et le mécanisme de diffusion prépondérant. Les différentes observations ainsi réalisées et les conclusions qui en découlent seront présentées dans le chapitre IV de ce manuscrit.

Enfin, dans la continuité de cette étude, les premières expériences concernant des systèmes mixtes UO₂-CeO₂ ont été réalisées dans l'objectif de déterminer l'impact de l'hétérogénéité du système sur l'étape initiale du frittage. Pour ce faire, des observations ont été réalisées sur des systèmes constitués de deux objets de compositions chimiques différentes en contact, mais également sur des systèmes homogènes constitués de deux particules sphériques de solutions solides (U,Ce)O₂. Les différents protocoles de synthèse mis en œuvre pour la préparation des particules ainsi que les résultats préliminaires ainsi obtenus seront présentés dans le chapitre V de ce manuscrit.

Références

1. D. Bernache-Assollant and J.P. Bonnet, *Frittage : aspects physico-chimiques Partie 1 : frittage en phase solide*. Techniques de l'ingénieur, 2005(af6620).
2. *Monography DEN : Nuclear fuels*, ed. Le Moniteur. 2009.
3. H. Assmann, W. Dörr, and M. Peehs, *Control of UO₂ microstructure by oxidative sintering*. Journal of Nuclear Materials, 1986. 140(1): p. 1-6.
4. D. Lahiri, S.V.R. Rao, G.V.S. Hemantha Rao, and R.K. Srivastava, *Study on sintering kinetics and activation energy of UO₂ pellets using three different methods*. Journal of Nuclear Materials, 2006. 357(1): p. 88-96.
5. F. Wakai, *Modeling and simulation of elementary processes in ideal sintering*. Journal of the American Ceramic Society, 2006. 89(5): p. 1471-1484.
6. F. Wakai and K. A. Brakke, *Mechanics of sintering for coupled grain boundary and surface diffusion*. Acta Materialia, 2011. 59(14): p. 5379-5387.
7. J. Léchelle, R. Boyer, and M. Trotabas, *A mechanistic approach of the sintering of nuclear fuel ceramics*. Materials Chemistry and Physics, 2001. 67(1-3): p. 120-132.
8. P. Dehaut, L. Bourgeois, and H. Chevrel, *Activation energy of UO₂ and UO_{2+x} sintering*. Journal of Nuclear Materials, 2001. 299(3): p. 250-259.
9. J.E. Dorn, *Creep and recovery*. American Society for Metals, Cleveland, 1957: p. 255.
10. J. Pan, H. Le, S. Kucherenko, and J.A. Yeomans, *A model for the sintering of spherical particles of different sizes by solid state diffusion*. Acta Materialia, 1998. 46(13): p. 4671-4690.
11. G.I. Nkou Bouala, N. Clavier, J. Lechelle, J. Monnier, C. Ricolleau, N. Dacheux, and R. Podor, *High-temperature electron microscopy study of ThO₂ microspheres sintering*. Journal of the European Ceramic Society, 2017. 37(2): p. 727-738.
12. G.I. Nkou Bouala, N. Clavier, S. Martin, J. Léchelle, J. Favrichon, H-P. Brau, N. Dacheux, and R. Podor, *From in situ HT-ESEM observations to simulation: how does polycrystallinity affects the sintering of CeO₂ microspheres?* The Journal of Physical Chemistry C, 2015. 120(1): p. 386-395.

CHAPITRE I : ETAT DE L'ART

Introduction

Le frittage peut être défini comme étant un ensemble de processus physico-chimiques par lequel un matériau pulvérulent est consolidé en un matériau cohésif présentant une meilleure tenue mécanique. Le frittage est ainsi décrit par la succession de trois étapes qui vont conduire à l'obtention d'un matériau dense. La première est caractérisée par la formation de ponts entre les grains, tandis que la seconde et la troisième correspondent respectivement à l'élimination des porosités ouvertes et fermées. Les deux dernières étapes du frittage peuvent aisément être mises en évidence de manière expérimentale, notamment en suivant le retrait linéaire d'un échantillon durant le traitement thermique par dilatométrie.

En revanche, la première étape du frittage est à l'heure actuelle peu étudiée de manière expérimentale, notamment à cause des difficultés techniques que représente le suivi du frittage d'objets de taille sub-micrométrique. Les données disponibles dans la littérature proviennent ainsi majoritairement de la modélisation du frittage de systèmes composés de deux sphères en contact.

Ce chapitre va donc s'attacher à détailler les phénomènes physico-chimiques associés à la description des différentes étapes du frittage ainsi que les grandeurs caractéristiques qui sont généralement utilisées. Par la suite, une brève revue de la littérature portant sur le frittage de l'oxyde d'uranium sera présentée. La dernière partie s'attachera quant à elle à présenter les différentes techniques expérimentales utilisées et développées pour l'étude du premier stade du frittage par l'intermédiaire d'observations *in situ*. Ces informations permettront d'orienter la suite de cette étude ainsi que les différentes techniques à utiliser pour pouvoir caractériser l'étape initiale du frittage de l'oxyde d'uranium et des systèmes mixtes associés.

I. Généralités

Le frittage peut être défini comme un ensemble de transformations intervenant au sein d'un agglomérat de poudre sous l'effet d'un traitement thermique. Ces différentes transformations se produisent à une température inférieure à celle du point de fusion d'au moins un des constituants [1]. Avant le frittage, la poudre est mise en forme par différentes méthodes, telles que le pressage uniaxial pour des objets simples (cylindre par exemple), le coulage pour des objets creux ainsi que des méthodes d'injection pour des pièces de précision [1]. Celles-ci vont permettre de définir la forme de l'échantillon.

En fonction du traitement thermique et de la nature de la poudre, il est possible de distinguer différents types de frittage, soit d'un point de vue technologique, soit en prenant en compte l'évolution des paramètres physico-chimiques des constituants [2, 3] (Figure 1). Si l'on observe ces étapes d'un point de vue technologique, il est possible de définir un mode de frittage dit « naturel », qui survient sans contrainte mécanique lors du traitement thermique. Celui-ci s'oppose au frittage dit « sous charge » qui repose sur l'application d'une pression extérieure simultanée au traitement thermique [2].

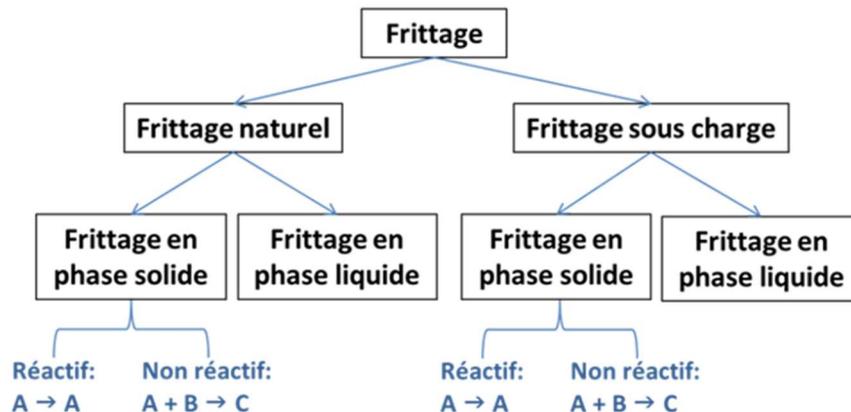


Figure 1 : Schéma synthétique montrant les différents types de frittage [1].

Il est aussi possible de distinguer deux types de frittages d'un point de vue physico-chimique. Le frittage dit en phase liquide est caractérisé par l'apparition d'une phase liquide au sein du compact, due à une réaction chimique ou à la fusion de certains des constituants (l'un d'entre eux devant obligatoirement rester en phase solide). La formation du liquide va permettre le réarrangement des grains ainsi que la formation de ponts liquides entre les grains en contact. Le matériau final et ses propriétés vont alors dépendre de la phase liquide qui est localisée aux joints de grains au cours du refroidissement [1]. Le second type de frittage est dit en phase solide. Dans ce cas, l'ensemble des constituants reste à l'état solide. Le traitement thermique va apporter suffisamment d'énergie au système pour permettre le déplacement d'atomes entraînant la formation de ponts entre les grains et donc la consolidation du produit. Lorsque les centres des grains se rapprochent, il y a alors densification. Comme illustré sur la Figure 1, il est là aussi possible d'observer deux types de processus différents. Un premier dit non réactif où le matériau conserve la même composition chimique entre

les produits initiaux et finaux et un second, dit réactif, qui correspond au cas où une modification de la composition chimique de la poudre initiale survient lors du traitement thermique [2].

Au cours du traitement thermique, le matériau conserve sa forme initiale, mais son volume diminue, principalement en raison de phénomènes dits de retrait. La première étape est due à la formation de ponts entre les grains qui peut être expliquée par la diffusion d'atomes, d'ions ou de molécules sous l'action de contraintes superficielles causées par la courbure des grains ainsi que par la température. À la suite de ce renforcement, la densification du composé est observée, et intervient *via* l'élimination de la porosité contenue dans la pièce initiale [4]. Lorsque le frittage est réalisé dans des conditions isothermes, il est possible de schématiser l'évolution de la densité relative du matériau en fonction du temps par la succession de 3 étapes comme le montre la Figure 2 [5].

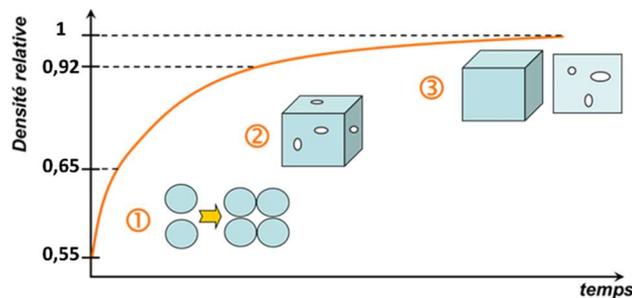


Figure 2 : Evolution de la densité relative lors des différentes étapes de densification survenant lors d'un traitement isotherme [5].

Ces trois étapes vont conduire à la consolidation puis à la densification du compact [6] :

- *Stade initial du frittage* : il est généralement présenté comme étant caractérisé par la formation de ponts entre les grains. Celle-ci se produit au début du traitement thermique. Cette étape correspond donc à la consolidation du matériau. Le compact se présente par la suite sous la forme d'un squelette solide traversé par des pores tubulaires ouverts sur l'extérieur.
- *Stade intermédiaire du frittage* : il correspond à l'élimination de la porosité ouverte. Elle débute une fois que les ponts entre les grains sont formés. Cette étape va conduire à la densification du matériau en éliminant les pores tubulaires qui le traversent. Cela va de ce fait entraîner la formation de pores fermés [7].
- *Stade final du frittage* : il correspond à l'élimination de la porosité fermée qui est majoritaire à la fin du frittage. Il s'agit de la porosité la plus difficile à éliminer. En effet, le gaz contenu à l'intérieur des pores va devoir diffuser dans l'ensemble du matériau avant de pouvoir s'en échapper. Les pores restants vont ensuite fusionner suite au déplacement des joints de grains. La pression sera donc accrue dans ces derniers et va exercer une force s'opposant aux mécanismes de frittages.

1. 1. Aspects thermodynamiques du frittage en phase solide

Lors du traitement thermique, le système va évoluer de façon à diminuer son énergie de surface globale. Ce phénomène va conduire le compact vers un équilibre thermodynamique. Il est

généralement caractérisé par l'obtention d'un matériau consolidé et massif, la présence de porosité dans le composé final n'empêchant pas le système d'atteindre son équilibre [8].

Il est en effet possible de caractériser chaque système par une énergie de surface (exprimée en joules - J) qui sera impactée par le type d'interface, leur orientation mais aussi la température de frittage. Cette valeur peut être exprimée en fonction de la tension de surface γ (exprimée en $J.m^{-2}$) et de l'aire interfaciale A (exprimée en m^2), selon l'équation (1) ci-dessous [8, 9].

$$G = \gamma \times A \quad (1)$$

Il est important de savoir que la nature des phases qui sont en contact va entraîner la création de plusieurs types d'interfaces : liquide-gaz, liquide-liquide, liquide-solide, solide-gaz ou solide-solide (aussi appelées joints de grain). Comme indiqué dans le Tableau 1, les interfaces solide-gaz présentes dans la poudre (matériau pulvérulent) ont une tension superficielle supérieure à celle des interfaces solide-solide présentes dans le compact.

Tableau 1 : Ordre de grandeur pour les tensions superficielles en fonction du type d'interface [1].

Type d'interface	Tension superficielle (γ) ($J.m^{-2}$)
Liquide-Gaz	0,1 - 1
Liquide-Liquide	0,01 - 0,1
Liquide-Solide	0,1 - 1
Solide-Gaz	0,1 - 1
Solide-Solide	0,01 - 1

Au cours du traitement thermique, la diminution de l'énergie du système s'effectue selon deux processus. D'une part, la croissance granulaire, qui va entraîner une diminution du nombre de grains, ce qui va induire une diminution de l'aire globale des interfaces solide-gaz. On peut alors parler de mûrissement d'Oswald [10, 11] : la baisse d'énergie associée n'est cependant pas corrélée à la densification du matériau. En revanche, la diminution de l'aire globale des interfaces solide-gaz, par le biais de la formation d'interfaces solide-solide, c'est à dire de joints de grains, va provoquer la consolidation du matériau. Ce mécanisme est défini au sens littéral comme le frittage.

Toutefois, la densification n'est jamais observée seule, et il y a toujours combinaison du phénomène de consolidation et de celui de croissance des grains [7, 8, 12]. Les deux étapes se déroulent en outre toujours dans cet ordre. Dans le cas contraire (croissance puis consolidation), la cinétique est en effet fortement défavorable (Figure 3) [1].

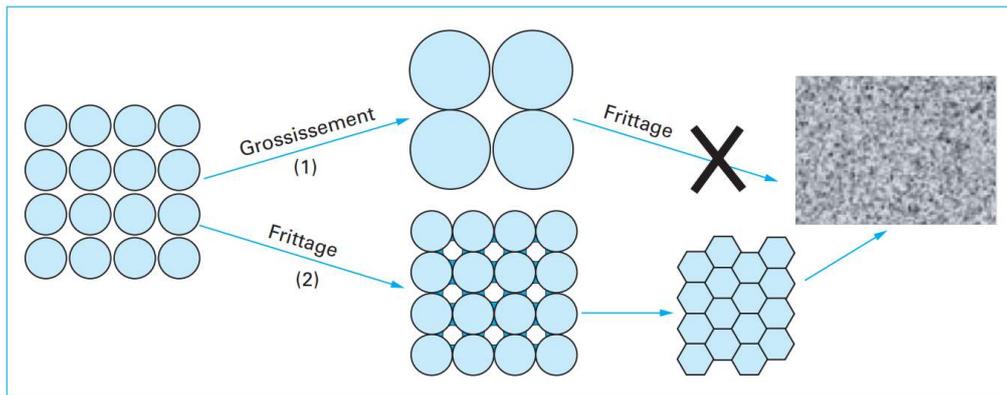


Figure 3 : Évolution morphologique d'un système dispersé suite à un traitement thermique [1].

1. 2. Aspects cinétiques du frittage en phase solide

Le transport de matière survenant lors du frittage est étroitement lié au rayon de courbure des grains par le biais de la loi de Laplace (2). En effet, si le solide est divisé en grains sphériques de rayon r , la pression exercée sur la matière présente sous l'interface est donnée par la relation (2) [13], où γ ($\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$) est la tension superficielle de l'interface solide-gaz, P_i (Pa) la pression dans la phase solide et P_∞ (Pa) la pression dans la phase vapeur. Dans un système complexe de sphères en contact il existe un autre type d'interface, les interfaces concaves. Ces dernières se retrouvent au niveau des pores mais aussi à la surface du pont et vont présenter un rayon de courbure négatif.

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

Dans un cas non idéal, c'est-à-dire pour des objets non sphériques, la contrainte locale à la surface du grain va dépendre des rayons de courbures principaux. La différence de pression subie par la matière sous la surface courbe (P_1), par rapport à celle qu'elle subirait sous une surface plane (P_∞), est alors définie par (3) :

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

Où r_1 et r_2 représentent les rayons de courbure principaux.

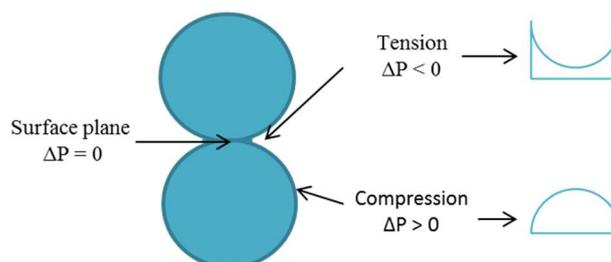


Figure 4 : Types de contraintes exercées sur la matrice suivant la nature de la courbure du grain [2].

Lors de l'observation d'un échantillon il est possible de distinguer deux types de forces en fonction de la courbure de l'échantillon. D'une part une force dite de compression, s'exerçant à la surface des grains ; d'autre part une force dite de tension, s'exerçant à l'intersection des deux sphères, c'est-à-dire à la surface du pont (Figure 4). La présence d'un gradient de contraintes au sein de l'échantillon va entraîner un mouvement de matière vers la surface du pont. Ce transport se fera depuis la surface en compression mais aussi depuis le centre du joint de grain. Pour cela, différents chemins de diffusion existent, représentés schématiquement sur la Figure 5 :

- Depuis la surface du grain, la matière peut diffuser par trois chemins différents pour atteindre la surface du pont, soit à partir de la couche superficielle du matériau par **diffusion en surface (1)**, au travers du volume du grain par de la **diffusion en volume (2)**, ou encore par voie gazeuse suite à un processus d'**évaporation-condensation (3)** [14].
- Si la matière provient du centre du joint de grain, elle va pouvoir cheminer le long du joint de grain et arriver à sa surface. La diffusion est alors dite **aux joints de grains (4)** ou diffusion de type Coble [15]. Ce mécanisme est souvent prépondérant car dans la majorité des cas, le coefficient de diffusion y est plus élevé que pour la diffusion en volume. La matière peut également passer par l'intérieur du grain. On parle alors de **diffusion en volume (5, 6)**, aussi appelée diffusion de type Nabarro-Herring [14, 16, 17].

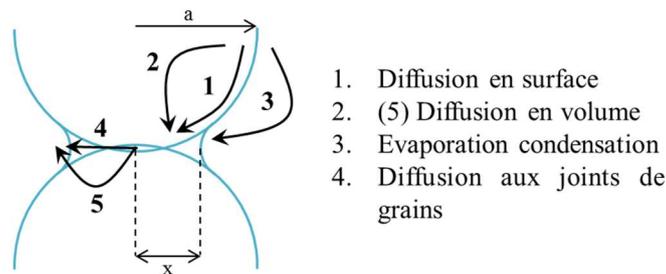


Figure 5 : Chemins de diffusion menant à la croissance du pont au cours du frittage [1].

La source de la matière, ainsi que le chemin qu'elle emprunte vont impacter l'évolution de la microstructure de l'échantillon. En effet, dans les cas **(1)**, **(2)** et **(3)** où la matière provient de la surface, il y a une consolidation du matériau (formation du pont) mais pas de densification (pas de retrait significatif). On parle d'un phénomène de coalescence à densité constante. Dans le cas contraire où la matière provient du centre du joint de grain ou du volume du grain, les chemins **(4)** et **(5)** vont entraîner la cohésion du matériau ainsi qu'un rapprochement des centres des grains, et par conséquent la densification du matériau [18, 19].

Dans chacun des cas, il est possible de déterminer la vitesse de l'élaboration du pont entre les grains en suivant l'évolution du paramètre adimensionnel : $\lambda = x/r$ (où x est le rayon du pont et r celui du grain) [20]. Ce dernier (λ) est généralement appelé avancement du frittage.

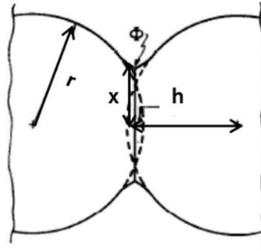


Figure 6 : Représentation schématique du pont où le rayon du grain (r) et le rayon du pont (x) entre deux sphères sont représentés [8].

Quel que soit le mécanisme de diffusion mis en jeu lors de la formation du cou, la loi de croissance du pont peut être exprimée de la façon générale suivante (4) [21] où D_i est le coefficient de diffusion en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et t le temps en s :

$$\left(\frac{x}{r}\right)^n = k_i \frac{D_i}{r^m} t \quad (4)$$

Les valeurs des exposants n et m dépendent alors du mécanisme de diffusion prépondérant mis en jeu [15] au cours du frittage et sont présentées dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Valeurs des exposants n et m de la loi de croissance du pont [1].

Mécanisme de diffusion	Source de la matière	Valeur de n	Valeur de m
Transport gazeux	Surface des grains	5	3
Diffusion en surface	Surface des grains	7	4
Évaporation – Condensation	Surface des grains	3	2
Diffusion en volume	Joint de grains	4	3
Diffusion aux joints de grains	Joint de grains	6	4

Il est important de souligner que d'un point de vue cinétique, ces mécanismes de diffusion peuvent intervenir simultanément et être prépondérants à différents stades du traitement thermique [13, 22]. Dans la littérature, les différentes déterminations des mécanismes de diffusion majoritaires sont réalisées par l'intermédiaire de mesures macroscopiques par dilatométrie en se basant notamment sur la méthode de Dorn [23]. L'objet de cette étude est de réaliser la détermination de cette énergie d'activation par une méthode non conventionnelle de microscopie.

1. 3. Paramètres influant sur le frittage

1. 3. a. Taille des particules

Les cinétiques de diffusion sont dépendantes de la granulométrie. En effet, il est possible de noter des variations visibles sur les phénomènes de diffusion superficielle ainsi que sur la diffusion au joint de grain en fonction de la taille des particules. La Figure 7.a. correspond à l'évolution de la vitesse de croissance des ponts en fonction du rayon des grains, à une température fixée. Il est possible d'observer que les deux vitesses vont augmenter quand le rayon des particules va diminuer.

Cependant, il est important de noter que la diffusion superficielle devient nettement plus rapide que la diffusion volumique aux faibles granulométries [1, 18]. Cela peut s'expliquer par l'évolution de la cinétique en $1/r$ comme le montre l'équation (4). En effet, les objets de petites tailles vont favoriser les mécanismes qui sont associés à une valeur de m élevée généralement associée à la diffusion en surface.

I. 3. b. Température

Sur la Figure 7.b., il est possible en observant l'évolution des énergies d'activation en fonction du mécanisme de diffusion de dire que la vitesse de croissance du pont est impactée par la température. Ainsi, la diffusion superficielle est favorisée pour les températures les plus basses, la valeur limite dépendant du type de matériau étudié. A l'inverse, à haute température, la diffusion en volume est plus importante. Une montée en température rapide permet ainsi de s'affranchir de la diffusion superficielle et de favoriser la diffusion en volume, plus propice à la densification de l'échantillon.

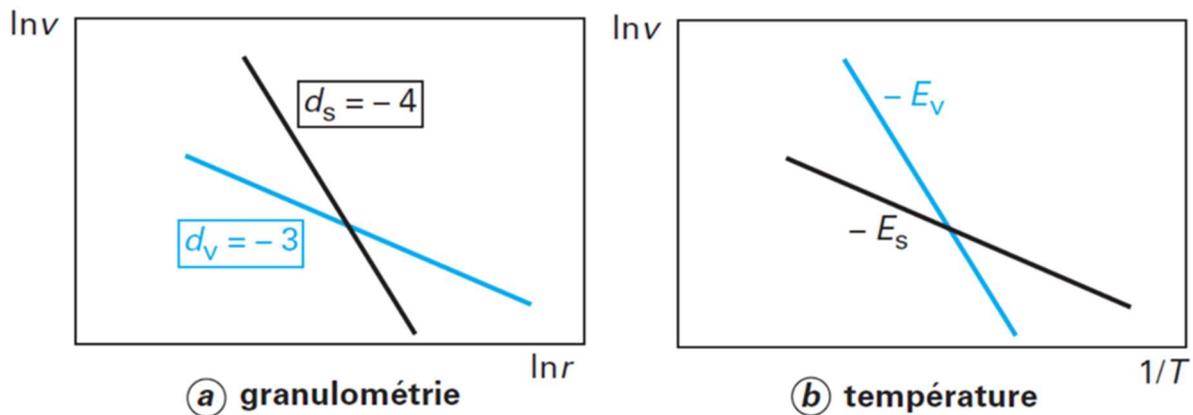


Figure 7 : Influence de la granulométrie (a) et de la température (b) sur la diffusion superficielle (d_s et E_s), en noir, et la diffusion volumique (d_v et E_v), en bleu ou v est le volume, E_v et E_s les énergies d'activation de la diffusion en volume ou superficielle respectivement [1].

II. Frittage du dioxyde d'uranium

De façon générale, les mécanismes mis en jeu lors du frittage d'une poudre sont impactés par différents paramètres tels que la stœchiométrie de l'échantillon ou la morphologie de la poudre initiale (taux d'agrégation, d'agglomération, porosités). Dans le cas de l'oxyde d'uranium stœchiométrique, et plus généralement dans les oxydes stœchiométriques, le frittage est contrôlé par la diffusion des cations, qui possèdent la cinétique la plus lente [1]. La littérature dédiée à l'étude du frittage de dioxydes d'uranium sur-stœchiométriques (UO_{2+x} , avec $0 < x < 0,25$) en comparaison à un oxyde stœchiométrique $\text{UO}_{2,00}$ est donc relativement abondante [24-26].

II. 1. Procédés industriels

Le combustible utilisé dans la filière française des Réacteurs à Eau Pressurisée (REP) est un oxyde d'uranium UO_2 enrichi entre 3 et 5% en ^{235}U (UOx). La fabrication des pastilles de combustible UOx est réalisée à l'usine Framatome située à Romans sur Isère dans le département de la Drôme. Elle est réalisée par l'intermédiaire du procédé "Double Cycle Normal" (DCN) [27]. La poudre d'oxyde d'uranium issue du procédé d'hydrofluoration, permettant l'enrichissement en ^{235}U , ne présente en effet pas une coulabilité suffisante et doit être pré-compactée (90 MPa) puis concassée avant d'être introduite dans un mélangeur pour une étape de sphéroïdisation étape dite de granulation. La poudre ainsi obtenue est mise en forme par l'intermédiaire d'un pressage uniaxial (350 Mpa) conduisant à des pastilles cylindriques crues de 1 cm de diamètre et de hauteur [28]. Celles-ci sont alors frittées pendant environ 4 heures à 1700°C sous flux d'hydrogène [28].

Sur les 58 réacteurs actuellement en activité en France, un peu plus d'une vingtaine, d'une puissance de 900 MWe, sont autorisés à recevoir des combustibles oxydes mixtes ($\text{UO}_2\text{-PuO}_2$) dits MOx. Ces derniers sont issus du retraitement du combustible UOx usagé, au cours duquel le plutonium et l'uranium appauvri peuvent être revalorisés. Cette opération, qui concourt à la fermeture partielle du cycle du combustible, repose bien entendu sur une adaptation des procédés de fabrication des pastilles de combustible. Dans ce cadre, deux procédés ont été développés en France :

- Le procédé CoCa (Cobroyage Cadarache) [28] repose sur un co-broyage direct des poudres d'oxydes UO_2 et PuO_2 dans les proportions finales souhaitées au sein du combustible. Le mélange de poudre homogène ainsi obtenu est par la suite mis en forme par pressage uniaxial, puis fritté à une température proche de 1700-1750°C sous une atmosphère composée d'un mélange Ar / H_2 . Cette dernière, qui ne permet pas d'opérer un contrôle précis de la pression partielle en oxygène, conduit *in fine* à des composés légèrement sous-stœchiométriques $(\text{U,Pu})\text{O}_{2-x}$.

- Le procédé MELOX process [28] est basé sur la fabrication par co-broyage d'un mélange mère $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ à une teneur en plutonium supérieure à celle souhaitée dans le combustible final. Ce mélange est par la suite dilué par brassage avec UO_2 de manière à ramener la teneur en plutonium souhaitée. Après mise en forme, les pastilles sont frittées sous une atmosphère Ar/H_2 humidifiée. La valeur de la pression partielle en oxygène peut alors être fixée *via* le couple $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$, ce qui permet d'aboutir à un oxyde stœchiométrique $(\text{U,Pu})\text{O}_2$. C'est ce procédé qui est actuellement utilisé

industriellement dans l'usine MELOX de Marcoule (Gard). La Figure 8 en représente schématiquement les différentes étapes.

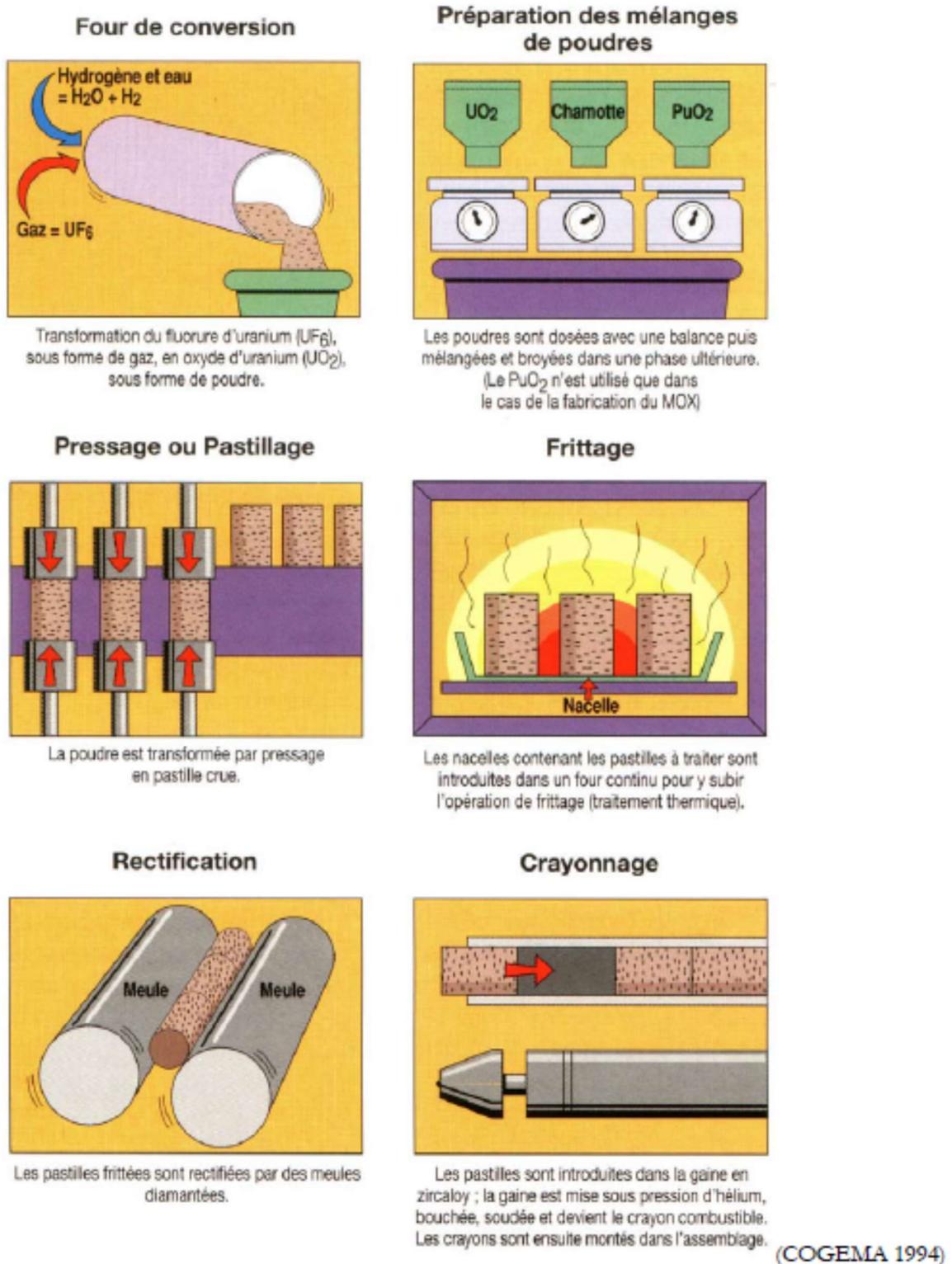


Figure 8 : Schéma du procédé de fabrication des pastilles d'oxydes UO_2 ou (UO_2-PuO_2) pour réacteur REP [27].

II. 2. Impact de la sur-stœchiométrie sur le frittage de UO_2

Murray *et al.* [29] furent les premiers à observer l'effet bénéfique d'une légère augmentation du rapport O/U sur le frittage de UO_{2+x} en atmosphère inerte. De même, Chevrel [30] a obtenu à 1400°C, sous flux de dioxyde de carbone, des pastilles de composition $UO_{2,20}$ de densités plus élevées que celles d'échantillons stœchiométriques ($UO_{2,00}$) frittés sous flux d'hydrogène sec. Dans une étude plus détaillée, Williams *et al.* [31] ont montré qu'une sur-stœchiométrie en oxygène était primordiale pour préparer des échantillons de dioxyde d'uranium de haute densité à relativement basse température (typiquement 400°C plus bas que pour UO_2). Il a été montré que pour atteindre un taux de densification identique, il existait des différences de température significatives, pouvant atteindre 600°C, entre des oxydes stœchiométriques ou sur-stœchiométriques (Figure 9) [30, 32].

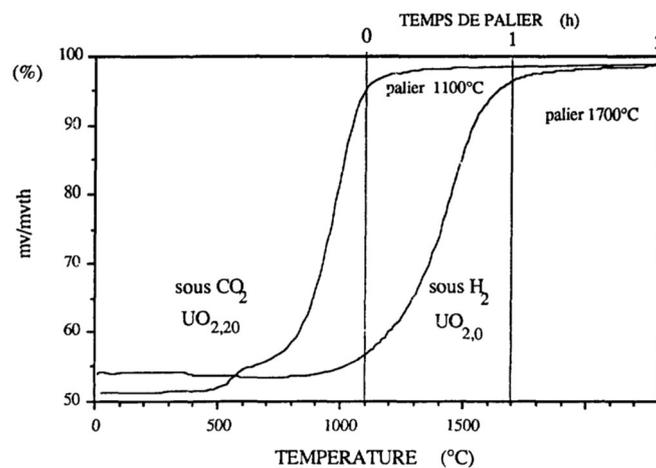


Figure 9 : Suivi dilatométrique du frittage de UO_2 (H_2 sec) et de $UO_{2,20}$ (CO_2) fritté avec une rampe de $500 K.h^{-1}$ [30].

L'utilisation de différentes atmosphères telles que CO_2 , $N_2 + qq \text{ vpm } O_2$, $He + qq \text{ vpm } O_2$ permet donc d'opérer la densification de UO_{2+x} à des températures plus basses que celles employées industriellement [33-35]. Cet effet a également été mis en évidence par Kutty *et al.* [32] (Figure 10) et peut être relié à l'impact de la pression partielle en oxygène (pO_2), donc de la stœchiométrie, sur la température de frittage.

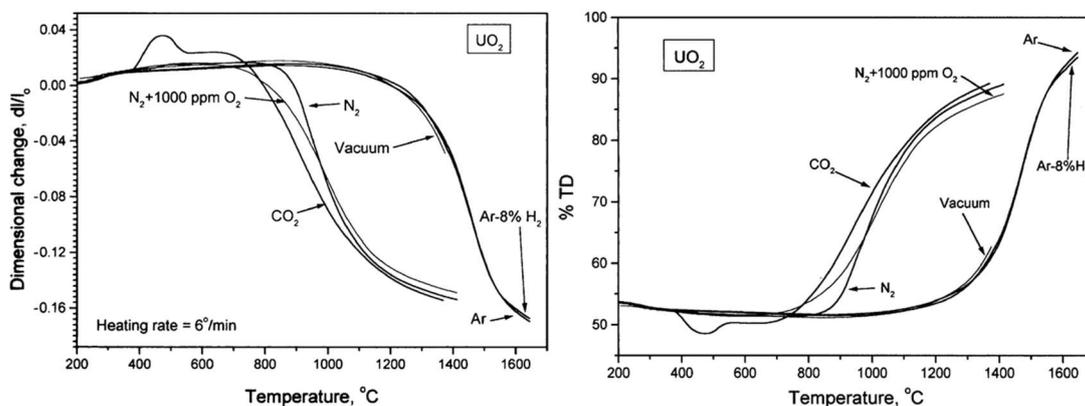


Figure 10 : Variation du retrait et de la densité de UO_2 en fonction de la température pour plusieurs atmosphères de calcination [32].

Plusieurs auteurs ont en outre montré que l'énergie d'activation du frittage de UO_{2+x} chute brutalement lorsque $x \ll 0,01$ [30, 36], passant de 360 à 250 kJ.mol^{-1} environ (Tableau 3). Cependant pour des valeurs de $x \geq 0,16$ l'énergie d'activation augmente linéairement avec l'augmentation de x .

Tableau 3 : Valeurs d'énergies d'activation lors du frittage de UO_{2+x} contrôlé par la diffusion aux joints de grain [38].

x	Énergie d'activation (kJ.mol^{-1})	Température (K)
0	360 ± 38	1173 – 1373 [37]
0	427 ± 42	923 – 1123 [38]
0	376 ± 41	1216 – 1303 [39]
0,002-0,1	223 ± 19	1173 – 1373 [40]
0,06	281 ± 35	973 – 1048 [41]
0,11	257 ± 25	

Ces deux domaines de variation ont été reportés par différents auteurs [36, 42] et témoignent de la complexité des mécanismes de frittage de UO_2 , qui serait due à la présence de U_4O_9 , comme cela avait déjà été proposé par Bacmann [38]. Les deux domaines sont illustrés sur la Figure 11, et sont généralement décrits comme étant la succession de deux étapes [42] commençant par une chute brutale de l'énergie d'activation pour les valeurs de x les plus faibles (typiquement $x < 0,01$) suivie ensuite d'une étape de stabilisation pour une valeur de x comprise entre 0,01 et 0,16. L'augmentation de la sur-stœchiométrie va faire que la diffusion de l'uranium aux joints de grains sera prédominante. L'énergie d'activation reste alors constante et égale à environ 250 kJ.mol^{-1} . Cette première étape est ensuite suivie d'une augmentation linéaire de l'énergie d'activation. Ce phénomène peut être expliqué par la formation d'un mélange biphasique lors de l'augmentation de la quantité d'oxygène au sein du composé conduisant à la formation de U_4O_9 . Keim *et al.* [43] (Figure 12) ont de plus montré que le coefficient de diffusion de l'uranium aux joints de grains est plus faible dans U_4O_9 que dans UO_2 . Le pourcentage de U_4O_9 augmente alors jusqu'à atteindre une valeur limite (correspondant à $x = 0,25$) où l'énergie d'activation dépendra uniquement de la diffusion de l'uranium au sein de ce composé, soit environ 470 kJ.mol^{-1} [44].

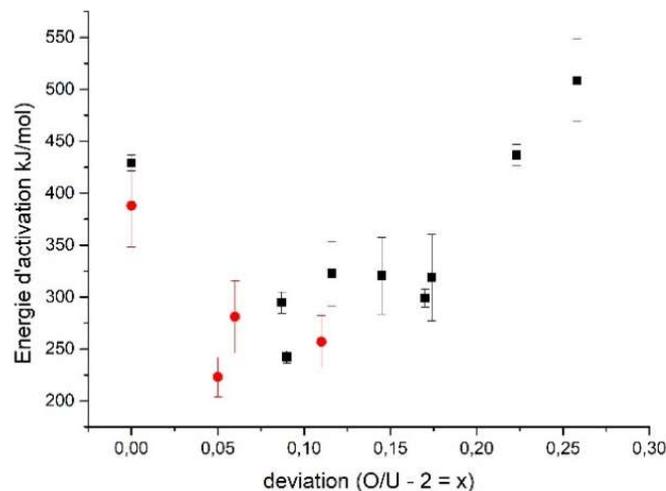


Figure 11 : Évolution de l'énergie d'activation du frittage sur UO_{2+x} (■) par Dehaut *et al.* [68] et (●) Knorr *et al.* [38].

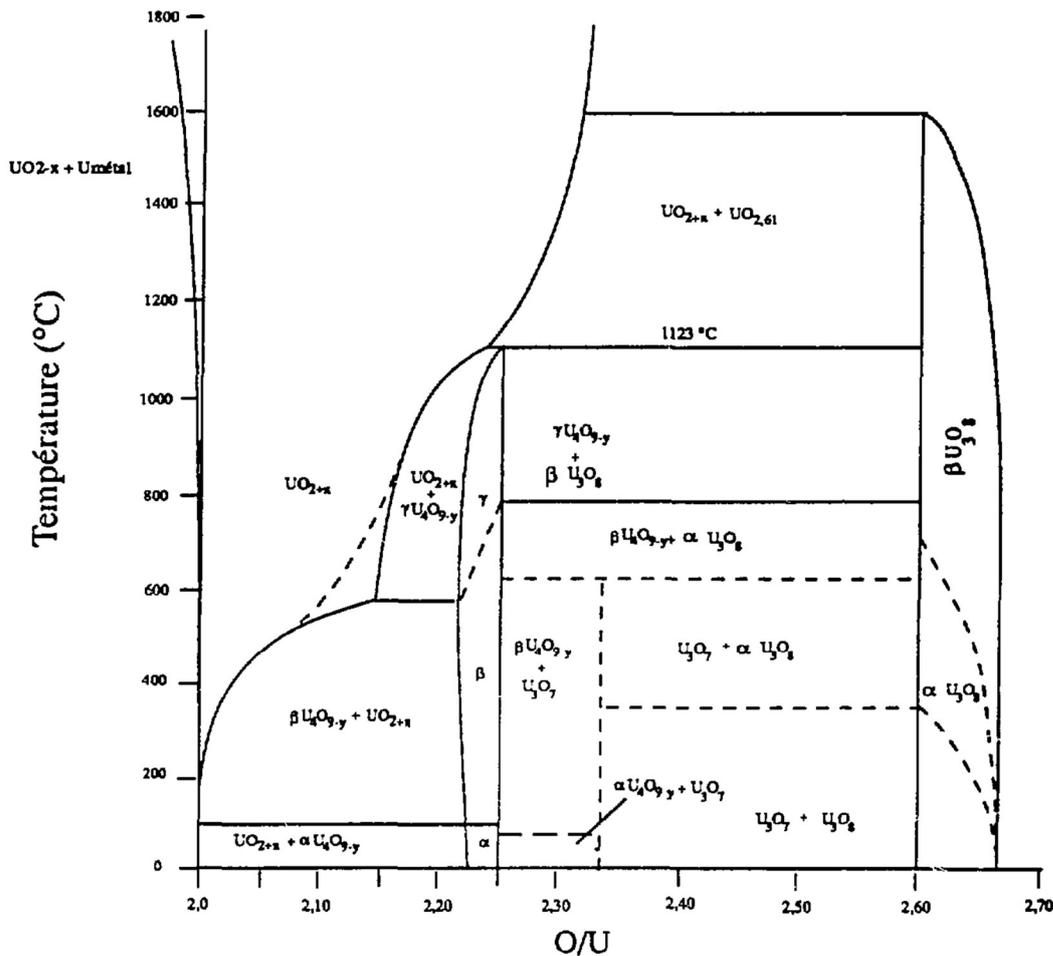


Figure 12 : Coupe de diagramme de phase U-O [43].

Les interprétations reportées ci-dessus sont partagées par de nombreux auteurs [30, 37-40] qui proposent la diffusion de l'uranium aux joints de grains comme mécanisme limitant du frittage de UO_{2+x} . Cependant, il semble que le mécanisme de diffusion prépondérant varie au cours du traitement thermique et dépend fortement de la microstructure du compact, comme l'ont montré Lahiri *et al.* pour le frittage d' $UO_{2,00}$ [44]. Le frittage de UO_{2+x} pourrait alors être décrit par deux étapes, chacune étant contrôlée par un mécanisme prépondérant :

- Une première étape lors de laquelle la diffusion aux joints de grains de l'uranium est majoritaire pour des températures pouvant aller jusqu'à 950-1000°C.
- Au-delà de cette température, le mécanisme de diffusion en volume de l'uranium devient prépondérant. Il est favorisé par l'augmentation de la température et l'augmentation de la taille des grains.

Cette modification de mécanisme prépondérant est associée à une diminution de l'énergie d'activation. Celle-ci est égale à 280 kJ.mol^{-1} pour des températures inférieures ou égales à 935°C, d'après Balakrishna *et al.* [45], puis atteint environ 140 kJ.mol^{-1} pour des températures supérieures à 935°C. Cette température pourrait correspondre à la transition entre les régimes de densification et de grossissement de grains [45].

III. Etude du frittage de composés hétérogènes

L'étude du frittage de systèmes oxydes mixtes, qui recouvre à la fois des mélanges d'oxydes ou le frittage de solutions solides, revêt une importance particulière dans le cadre de la fabrication du combustible MOx (U,Pu)O₂. En effet, au-delà de la simple consolidation et densification du compact pulvérulent, le traitement thermique va également avoir pour but d'améliorer l'homogénéité de la distribution cationique au sein de l'échantillon, c'est-à-dire de former une solution solide : on parle alors de frittage réactif. Dans ce cadre, les effets liés à la différence de potentiel chimique entre les grains de poudre sont souvent prédominants en regard des différences de courbure, ce qui va fortement impacter la cinétique de densification. Différentes études ont ainsi été menées afin d'évaluer l'impact de la quantité de plutonium sur le frittage de mélanges UO₂-PuO₂ [46, 47]. Ces dernières ont mis en avant que pour des températures inférieures à 1100°C, la température de début de densification diminue lorsque la teneur en oxyde de plutonium augmente dans le mélange. Pour les températures plus élevées, typiquement supérieures à 1350°C, cette tendance s'inverse, comme ont pu le montrer Kutty *et al.* [47]. Le retrait final passe alors de 15% pour UO₂ à 11% pour un mélange équimolaire.

En outre, comme dans le cas du frittage de UO_{2+x}, l'écart à la stœchiométrie va fortement impacter les cinétiques et mécanismes du frittage. Dans son étude, Huet [48] a ainsi montré qu'une légère sur-stœchiométrie allait favoriser le frittage des composés (U_{1-x}Pu_x)O_{2+y}. Cette affirmation doit toutefois être nuancée car elle est principalement valide pour des échantillons présentant de fortes teneurs en UO₂. Ainsi, pour un solide contenant 18% de PuO₂ et 82% de UO₂, la formation de la solution solide puis le début de la densification sont observés après 2 heures de traitement thermique à 1200°C sous atmosphère oxydante (CO₂) [49]. A l'inverse en milieu réducteur (hydrogène), le début de la formation de la solution solide n'est observé qu'à partir de 1300°C, la réaction n'étant totale qu'après 8 heures à 1600°C [50].

Des études ont également été réalisées sur des systèmes UO_{2+x} – CeO₂, analogues à ceux qui ont été observés dans ce travail de thèse. Dörr *et al.* [51] ont notamment montré qu'une faible teneur en dioxyde de cérium (5 %) ne modifie pas significativement la cinétique de frittage de UO₂. En revanche, l'introduction d'une quantité élevée, typiquement 30 %, va entraîner une modification des mécanismes de frittage aux environs de 1200°C : cette température semble ainsi correspondre à la formation d'une solution solide homogène (U_{0,7}Ce_{0,3})O₂. Rocanière [52] confirme également la formation d'une solution solide (U_{1-x}Ce_x)O_{2+y} et indique que cette dernière est susceptible de provoquer un ralentissement de la densification pouvant aller jusqu'à son arrêt pour les plus fortes teneurs en cérium. Dans une étude plus récente qui s'est intéressée aux différentes étapes du frittage mises en jeu dans le cas des solutions solides U_{1-x}Am_xO_{2+y} et U_{1-x}Ce_xO_{2-y}, Horlait *et al.* [53] ont montré que l'impact de la solution solide varie en fonction de la température. L'étape initiale du frittage ne sera ainsi que faiblement modifiée, et la formation ainsi que la croissance du pont demeure le phénomène majoritaire. Cette étape semble donc se dérouler sans homogénéisation de la composition du mélange (i.e. Dans formation de solution solide). La présence de l'oxyde de cérium va en revanche ralentir la cinétique de densification du massif, comme cela a déjà été discuté pour les mélanges UO₂-PuO₂.

L'existence d'un mélange d'oxydes va donc entraîner des modifications des mécanismes mis en jeu lors du frittage et aussi en modifier leurs cinétiques. Ce phénomène est principalement dû à la formation d'une solution solide qui va ralentir, voire rendre impossible, la densification du matériau [52]. Comme il est possible de l'observer sur la Figure 13 ou dans le cas d'une solution solide, le frittage est plus lent que pour le pôle pur.

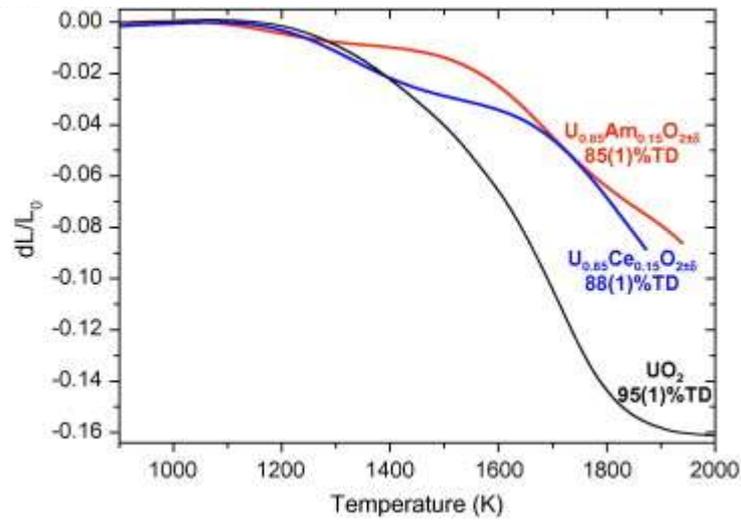


Figure 13 : Comparaison du retrait lors du frittage d'oxyde d'uranium, de l'oxyde mixte $(U_{0,85}Ce_{0,15})O_{2x}$, et de l'oxyde mixte $(U_{0,85}Am_{0,15})O_{2x}$ [53].

IV. Étude expérimentale de la première étape du frittage

Le frittage des matériaux céramiques, et en particulier des oxydes d'actinides, a été largement étudié par le passé. Le cas particulier du premier stade du frittage demeure néanmoins décrit uniquement au travers de modèles numériques. Ces travaux ont permis, par l'utilisation de systèmes simples, de décrire les évolutions morphologiques se produisant au cours de cette étape initiale [54]. Des calculs de dynamique moléculaire [55, 56] ou de simulation Monte Carlo [57-59] ont ainsi permis de déterminer l'évolution de différents paramètres d'intérêt tels que la taille du pont entre des grains, le rapprochement des centres de grains mais aussi la valeur des angles dièdres de contact [60, 61]. Comme évoqué précédemment, l'utilisation de modèles mathématiques a conduit à considérer des systèmes simplifiés pour décrire la première étape du frittage, à la fois en terme de forme et de nature des grains [46, 52, 54]. Le modèle le plus répandu est ainsi constitué de deux sphères monocristallines en contact. Ces systèmes doivent être considérés comme idéaux et s'écartent largement des composés polycristallins rencontrés dans les systèmes réels.

Récemment, des études expérimentales de la première étape du frittage ont été menées sur des systèmes réels. De façon à pouvoir comparer les résultats expérimentaux obtenus avec les résultats des calculs menés sur des systèmes modèles, ces expériences ont généralement été réalisées sur des échantillons composés de grains sphériques micrométriques ou submicrométriques [55-57]. Pour réaliser les observations *in situ*, les auteurs utilisent différentes techniques telles que de la tomographie de rayons X, la microscopie optique, la microscopie électronique à balayage ou la microscopie électronique à transmission. La suite de ce chapitre va s'attacher à décrire les deux techniques de microscopie électronique ainsi que les expériences d'observation directe de l'étape initiale du frittage qui ont déjà été réalisées.

IV. 1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

IV. 1. a. Description de la méthode

Les caractéristiques de la microscopie électronique à balayage, tel que son pouvoir séparateur, pouvant être inférieur au nanomètre, ainsi que sa grande profondeur de champ, en font une technique d'imagerie intéressante pour l'observation de la topographie d'une surface. Celle-ci repose sur le principe de la collection des émissions électroniques produites lors de l'interaction entre les électrons d'un faisceau incident (dits électrons primaires) avec la matière. Deux types d'interactions peuvent être observées, élastique ou inélastique, chacune apportant une information différente sur les caractéristiques du matériau. Cette technique va permettre de produire des images en haute résolution de la surface des échantillons [62, 63].

La formation des images repose sur la collection des électrons émis par une surface lorsque celle-ci est soumise à un très fin faisceau d'électrons (de l'ordre de 0,8 à quelques nanomètres selon le type de microscope et la source d'électrons utilisée). Son principe de base repose sur le balayage d'une surface par un faisceau électronique. En chaque point, les électrons réémis sont collectés, le signal est traité et reporté sur l'écran. Par convention, plus le signal collecté est intense, plus le niveau

de gris de l'image formée est élevé. Le signal collecté et amplifié permet alors de reconstruire une image point par point [62, 64].

Le microscope électronique à balayage est constitué d'une enceinte sous vide dans laquelle un canon à électrons va permettre la production d'un faisceau. Celui-ci est mis en forme par l'intermédiaire d'un ensemble de lentilles électromagnétiques, permettant de le focaliser sur une zone précise de l'échantillon et de réaliser le balayage de la surface [65, 66] (Figure 14).

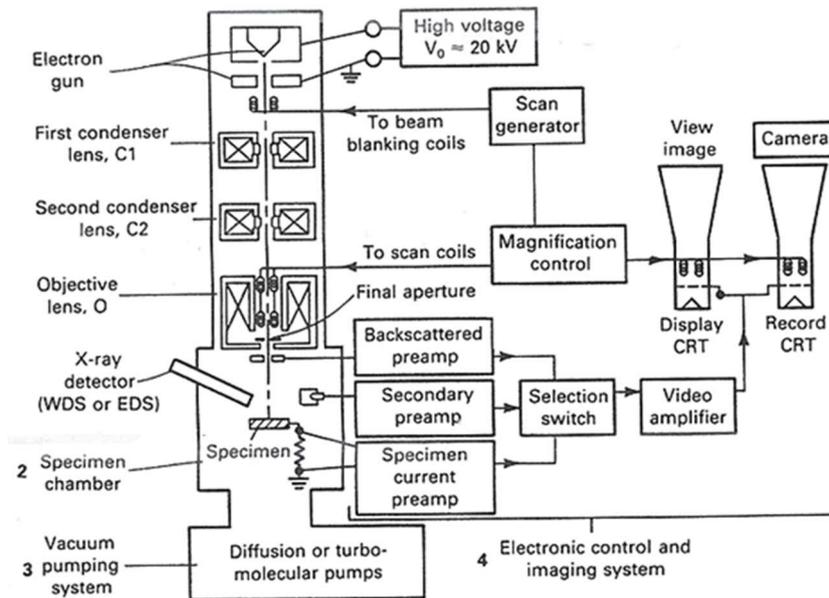


Figure 14 : Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage [66].

Lorsque le faisceau primaire entre en contact avec la surface de l'échantillon, les électrons vont pénétrer dans le matériau et interagir avec la matière dans un volume limité appelé volume d'interaction ou encore poire d'interaction. Sa forme va varier en fonction de la tension d'accélération mais aussi de la nature chimique de l'échantillon. Comme le montre la Figure 15, cette interaction conduit à la production d'électrons mais aussi de différents rayonnements électromagnétiques qui peuvent être collectés pour former des images.

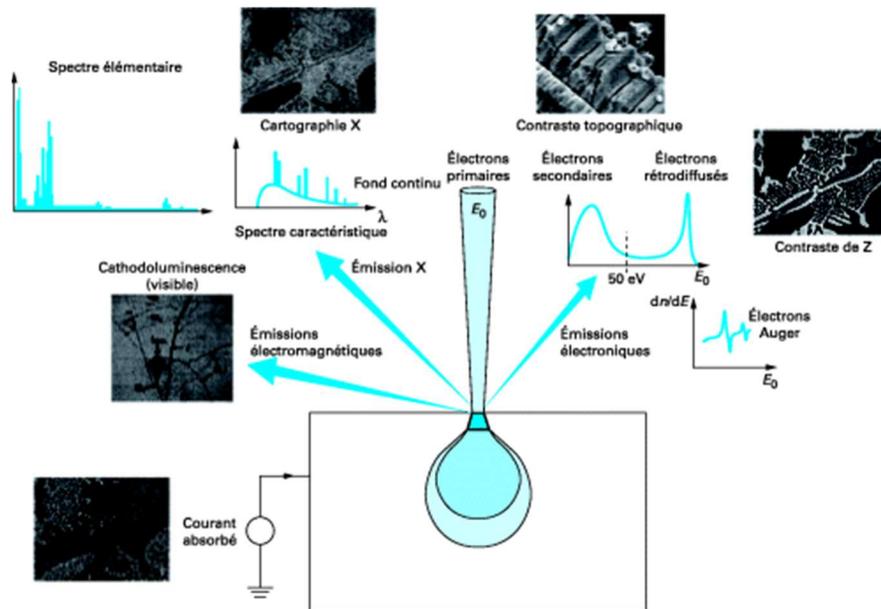


Figure 15 : Emissions électroniques et électromagnétiques dues aux interactions faisceau d'électrons/échantillon [63].

Il est possible de distinguer deux types d'électrons produits :

- Des électrons secondaires qui vont principalement être utilisés pour caractériser la topographie d'une surface. Ils sont généralement assez faibles en énergie et sont émis par les couches superficielles de l'échantillon.
- Les électrons rétrodiffusés sont, quant à eux, produits dans des couches plus profondes et avec des énergies plus grandes. Ils vont apporter des informations sur la nature chimique de l'échantillon mais aussi sur les contrastes de phases pouvant exister [67].

Certains microscopes sont également équipés de détecteurs spécifiques permettant d'observer et d'utiliser d'autres émissions telles que les photons X (analyse chimique qualitative ou quantitative) ou des photons proches du visible (cathodoluminescence, qui permet l'analyse d'éléments en traces dans certaines conditions particulières), [64] qui vont apporter des informations supplémentaires / complémentaires sur l'échantillon analysé.

Lors de l'utilisation d'un MEB dit conventionnel, il est possible d'étudier n'importe quel type d'échantillon tant qu'il ne se modifie pas sous vide et qu'il résiste à l'impact du faisceau électronique. Dans le cas particulier d'échantillons isolants, il est de plus nécessaire de réaliser une étape préalable de métallisation afin de rendre la surface conductrice [67]. Cela rend impossible le suivi *in situ* voire *ex situ* de l'échantillon, ce dernier étant recouvert par une couche de métal.

Depuis quelques années, les MEB dits « environnementaux » (MEBE), permettent l'observation et l'analyse de différents types d'échantillons sans nécessiter d'opération de préparation. Il est en outre possible de travailler sous vide dégradé (jusqu'à 2400 Pa) en introduisant un gaz dans la chambre du microscope (vapeur d'eau, dioxygène ...). Pour pouvoir acquérir des images en mode « électrons secondaires » ayant une résolution spatiale de l'ordre du nanomètre, il est alors nécessaire de travailler avec des détecteurs spécifiques comme cela sera présenté dans le troisième chapitre de ce manuscrit [68, 69].

Le couplage de ce type de microscope avec un dispositif chauffant à haute température (Figure 16) permet le suivi en continu et *in situ* des modifications morphologiques subies par l'échantillon lors d'un traitement thermique [70, 71].

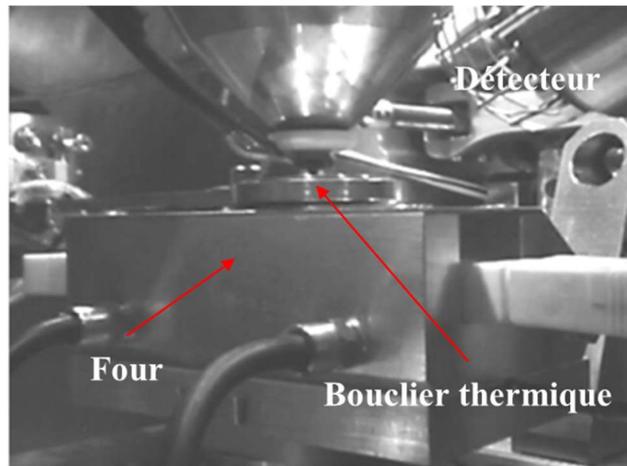


Figure 16 : Chambre d'un MEBE équipée d'une platine haute température [71].

Pour cela, il est nécessaire de réaliser le suivi au cours du temps d'une seule et même zone de l'échantillon et par la suite de réaliser le traitement d'images adéquat pour en extraire les informations nécessaires à la description des phénomènes observés [72]. Afin de pouvoir réaliser ces observations, il est important que les phénomènes à observer aient une cinétique en adéquation avec le temps d'acquisition et d'enregistrement de l'image (environ quelques secondes). Si le système réagit trop vite, il sera impossible d'acquérir un nombre suffisant d'images pour décrire l'évolution du système et obtenir des données quantitatives. Dans le cas où la cinétique de la réaction est trop faible, le temps d'expérience devient rédhibitoire et ne permet plus l'observation des modifications morphologiques sur une durée raisonnable (i.e. typiquement inférieure à 24 heures) [71, 72]. Un des avantages de l'utilisation de la microscopie en mode environnemental est de pouvoir modifier l'atmosphère de travail, ce qui permet de réaliser des études en fonction de l'atmosphère de traitement et, par exemple, de comprendre l'impact des changements de degrés d'oxydation sur le frittage [73]. La Microscopie Électronique à Balayage en mode Environnemental et à Haute Température (HT-MEBE) est aussi une technique d'intérêt pour l'étude du comportement des matériaux en température et peut donc être utilisée pour caractériser le premier stade du frittage.

IV. 1. b. Etude expérimentale du frittage par MEBE

Les premières études expérimentales du stade initial du frittage ont été réalisées *ex situ*, c'est-à-dire que l'échantillon a été traité thermiquement dans un four puis observé à l'aide d'un MEB conventionnel. Ces travaux ont permis d'observer la formations des ponts entre des grains à la surface d'un compact [74, 75]. Hermann *et al.* [76] ont ainsi réalisé des expériences *ex situ* sur des billes monocristallines de cuivre déposées sur une surface de cuivre. Après 2 à 2000 heures de traitement à 1060°C la formation de ponts entre les billes, mais aussi entre les billes et le support, a été observée.

Ces auteurs ont montré qu'il existe une orientation préférentielle des sphères par rapport au support permettant de minimiser l'énergie interfaciale [76, 77].

D'autres auteurs, tels que Slamovich *et al.* (étude du frittage de la zircone) [78] ou Diewal et Fledmann [79] (étude du frittage du bismuth), ont utilisé des dépôts de grains sphériques sur un support métallique pour l'étude du stade initial du frittage. Il est en effet important que le support utilisé n'évolue pas ou peu à la température de l'expérience, mais assure aussi l'obtention de différents arrangements de grains (isolés et/ou en contact). Pour cela il ne doit pas y avoir d'interactions fortes entre le support et l'échantillon pour permettre la mobilité des objets. Il est aussi nécessaire que le support ne présente qu'une réactivité très faible, voire nulle, vis-à-vis de l'échantillon au cours du frittage. Diewald et Feldmann ont ainsi réalisé leur dépôt de bismuth sur des supports en aluminium [79] (Figure 17).

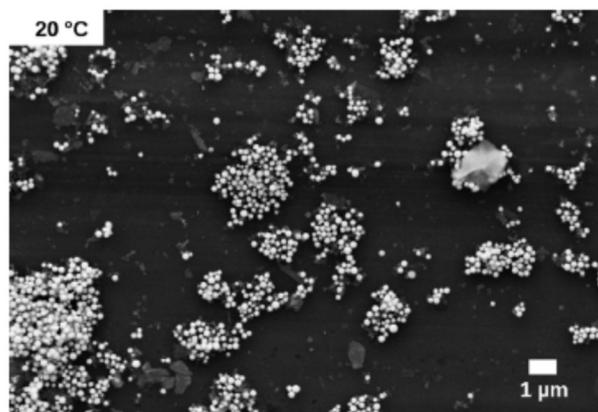


Figure 17 : Image MEB montrant la dispersion de particules sphériques de bismuth d'environ 300 nm de diamètre à la surface d'un support en aluminium [76].

Un tel dispositif expérimental a ainsi permis à Lange [80] d'étudier l'impact de l'état de cristallisation de billes de zircone sur leur densification. Pour cela il a étudié deux systèmes différents. Le premier, constitué de grains monocristallins, correspond aux systèmes utilisés par Raut *et al.* dans leur simulation numérique du premier stade du frittage de nanoparticules d'alumine [81]. Ce modèle à deux grains a aussi été utilisé plus récemment par Léchelle *et al.* pour modéliser le frittage de céramiques nucléaires [82]. Le second est, à l'inverse, constitué de grains polycristallins, et apparaît plus représentatif des grains généralement utilisés lors de la fabrication de matériaux céramiques [80]. Une des différences significatives entre ces deux systèmes est la présence d'une multitude de « joints de grains », interface entre chaque cristallite, pour l'échantillon polycristallin. Cette multitude d'interfaces va entraîner des modifications des mécanismes mis en jeu lors du frittage.

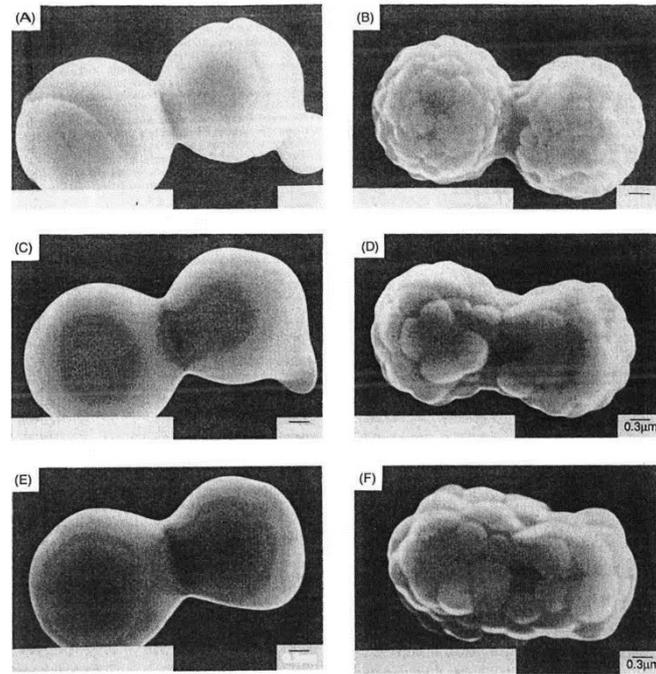


Figure 18 : Observation MEB de l'évolution de microsphères d'oxyde de zirconium monocristallines (A-C-E) et polycristallines (B-D-F) lors d'un traitement thermique à 1400°C : (A,B) après 30 minutes, (C,D) 3 heures, (E,F) 12 heures [58]. Ces expériences sont menées *ex situ*.

La Figure 18 présente l'évolution des deux systèmes au cours d'un traitement thermique à 1400°C. Leur comparaison montre une évolution plus rapide pour les grains polycristallins. En effet, le pont entre les grains monocristallins atteint un équilibre après 5 heures à 1400°C, tandis qu'il continue de croître de manière significative pour les grains polycristallins [78]. Les deux systèmes présentent deux types d'interfaces différentes, entre les deux grains, mais aussi entre les cristallites de chacun des grains, de par leur différence structurale. Cette différence va donc entraîner des modifications sur les mécanismes mis en jeu ainsi que sur leur énergie d'activation. L'état d'équilibre n'est ainsi pas atteint au même moment pour les deux systèmes. Cette observation est en accord avec les observations faites par Nkou Bouala [73] sur le frittage de microsphères d'oxyde de cérium ou de thorium mono- et polycristallines. Cette étude montre en effet que les deux systèmes vont évoluer d'une façon similaire mais que celui constitué de deux grains monocristallins présente un taux d'avancement du frittage plus faible pour une même durée de traitement thermique isotherme (Figure 19). Il existe ainsi une différence significative entre les deux types d'interfaces : l'interface entre deux composés monocristallins est simple, et peut donc être assimilée à un joint de grains idéal. Dans le cas d'un composé polycristallin, il existe en revanche de multiples interfaces entre les cristallites constituant chacune des particules mais aussi le pont formé entre elles. Cette multitude d'interfaces va généralement accélérer le frittage en facilitant la diffusion atomique.

En parallèle, on observe également une plus forte densification (rapprochement des centres des grains) dans le cas des objets polycristallins [79, 80]. Cette différence de comportement est expliquée par le fait que le frittage entre deux particules en contact s'arrête lorsque l'énergie libre du système est minimisée, ce paramètre prenant en compte à la fois la diminution de surface et la croissance du pont. Les grains polycristallins n'atteignent cet état métastable qu'une fois la croissance du pont entre les grains achevée. Dans ces études, il a été mis en avant que dans le cas de composés

polycristallins, en plus de l'étape de croissance du pont il est aussi possible d'observer un mécanisme de croissance des cristallites.

Suite au développement des platines chauffantes, des observations directes du frittage ont été réalisées *in situ* à partir des années 1970 [83, 84]. Dans une étude récente [73] sur les dioxydes de cérium et de thorium CeO_2 [85] et ThO_2 [86], des essais ont été ainsi réalisés sur des échantillons mono- et polycristallins afin de comparer l'évolution de l'avancement du frittage. Les résultats expérimentaux ont en outre été mis en parallèle de ceux déterminés par modélisation par l'intermédiaire du modèle SALAMMBO [87, 88]. Les expériences ainsi réalisées sur des microsphères d'oxyde de cérium à 1100°C ont permis aux auteurs de mettre en avant que dans les trois cas considérés (échantillons mono- et polycristallin et modélisation), les courbes obtenues présentent une allure générale similaire. Cependant, la plus grande corrélation avec la modélisation est obtenue lors des expériences menées avec des grains monocristallins, comme le montre la Figure 19 ci-dessous. L'hypothèse de grains monocristallins servant de base aux modèles actuels génère donc un biais non négligeable sur les résultats obtenus.

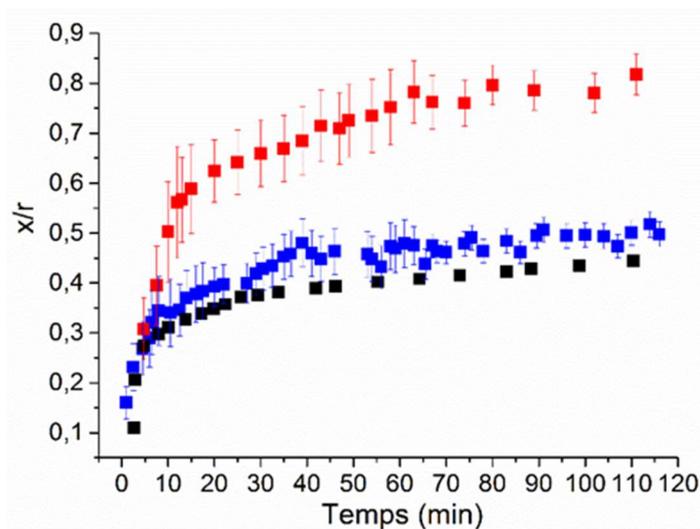


Figure 19 : Comparaison entre les résultats issus de la modélisation et les données expérimentales obtenues lors du frittage de deux microsphères de CeO_2 à 1100°C : (■) grains polycristallins, (■) grains monocristallins et (■) données fournies par le modèle SALAMMBO [73].

Cette différence est expliquée par des modifications de mécanismes. En effet, l'obtention d'une énergie d'activation plus faible pour les grains polycristallins semble être due à la présence de nombreuses cristallites dans chacune des microsphères. La différence ainsi obtenue est expliquée par la contribution d'un second mécanisme de réarrangement mécanique des cristallites aussi appelé « Oriented Attachment ». Cependant, le faible écart observé entre les énergies d'activation pour un système polycristallin et un système monocristallin dans cette étude a permis de montrer que ce mécanisme n'était pas le mécanisme prépondérant et que la diffusion de la matière reste prédominante. Le mécanisme de l'étape initiale du frittage est donc décrit comme étant dans un premier temps un mécanisme de réarrangement des plans cristallins (OA) puis de la diffusion de matière. Au cours de cette thèse [73], des premières expériences ont aussi été réalisées avec des

microsphères d'oxyde d'uranium (UO_2), ce qui a permis de démontrer la faisabilité du suivi *in situ* par MEBE-HT du premier stade du frittage de UO_2 .

L'utilisation de la microscopie électronique à balayage permet donc de caractériser le comportement général des objets, à travers l'observation des variations de diamètre, de la formation et de la croissance du pont, et du rapprochement des centres des grains. Cependant, elle ne permet pas d'accéder aux mécanismes de réarrangement des cristallites à l'intérieur des grains ni d'observer les mouvements de matière permettant la croissance du pont à l'échelle atomique. Pour accéder à ce niveau d'information, plusieurs auteurs ont eu recours à la Microscopie Électronique en Transmission à haute résolution.

IV. 2. Microscopie Electronique en Transmission

IV. 2. a. Description de la méthode

La microscopie électronique en transmission est basée sur le principe de la détection d'électrons primaires ayant traversé l'échantillon et potentiellement interagissant avec le matériau. Elle va permettre de réaliser des analyses morphologiques et chimiques sur des échantillons solides de faible épaisseur (de l'ordre de 100 nm) [89]. Les meilleurs microscopes actuels atteignent un pouvoir séparateur de l'ordre de 0,2 à 0,3 Å qui permet de réaliser des observations et des caractérisations des échantillons à l'échelle atomique [90, 91].

Pour les caractérisations morphologiques, l'image est obtenue suite à l'interaction d'un large faisceau d'électrons cohérents avec l'échantillon. Cette technique nécessite l'obtention d'échantillons de petite taille qui seront suffisamment minces pour être transparents aux électrons. Il est en effet nécessaire que les électrons traversent le volume de l'échantillon pour être collectés par un écran fluorescent ou par une caméra numérique et ainsi former l'image de la zone analysée [92, 93]. Le schéma type est présenté sur la Figure 20 ci-dessous.

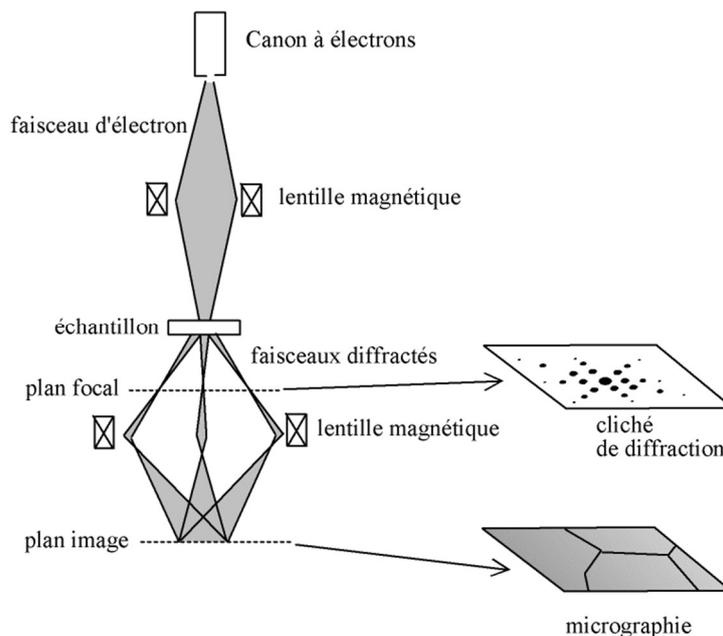


Figure 20 : Schéma de fonctionnement d'un microscope électronique en transmission [88].

Dans certains appareils, le faisceau d'électrons peut être focalisé sous la forme d'une sonde ponctuelle qui vient balayer la surface de l'échantillon. Ce mode est appelé Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM). Dans les meilleurs microscopes, la taille de la sonde permet d'atteindre la résolution atomique. La combinaison de ce mode de fonctionnement avec des spectromètres (EDS, EELS) ou des détecteurs spécifiques (HAADF) permet d'avoir des informations précises sur la chimie locale du matériau observé [94].

Comme dans le cas de la microscopie électronique à balayage, les avancées technologiques récentes ont conduit au développement d'outils spécifiques qui permettent de réaliser des expériences *in situ* dans le MET et d'étudier le comportement des matériaux sous l'effet d'une contrainte [95-97]. Pour l'étude du comportement en température, par exemple, il est possible d'utiliser une platine porte-échantillon spécifique qui permet de chauffer l'échantillon directement dans le microscope. Les modèles les plus récents permettent d'atteindre des températures supérieures à 1200°C tout en enregistrant des images ayant une résolution atomique [98, 99].

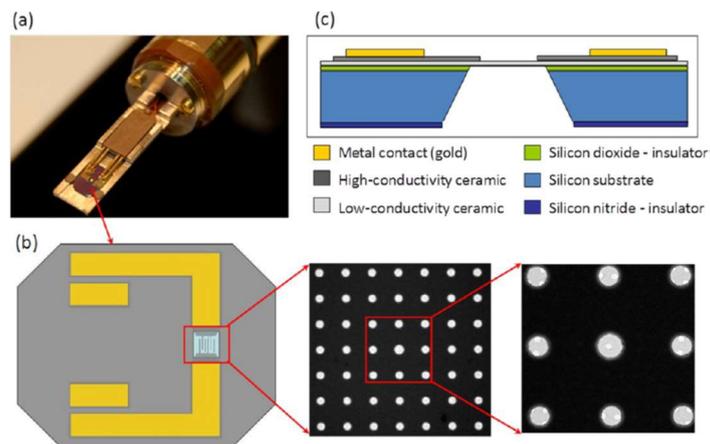


Figure 21 : Image d'une cellule haute température pour microscope électronique à transmission : (a) porte échantillon équipé d'une platine chauffante ; (b) schéma décrivant la platine chauffante et sa membrane en céramique ; (c) Vue en coupe de la platine chauffante [94].

Ces cellules (Figure 21) sont généralement composées d'un semi-conducteur et d'une membrane chauffante en céramique. Cette dernière va jouer le rôle de zone active mais aussi de support pour l'échantillon. Ce dispositif mesure environ 4x6 mm², et permet de réduire de manière significative les fluctuations de température au niveau de l'échantillon. De plus, leur petite taille va permettre d'accéder à des rampes de montée en température très élevées pouvant atteindre 10⁶ °C/s, soit un temps de l'ordre de la milliseconde pour monter à 1000°C. L'atteinte rapide du palier de traitement thermique permet alors de pouvoir observer rapidement les échantillons dans les conditions opératoires souhaitées sans induire de modification morphologique lors de la montée en température [100].

De plus, certains MET disposent d'un système de vide différentiel au niveau du porte échantillon qui permet d'injecter du gaz à l'intérieur de la chambre tout en conservant le vide poussé dans le reste de la colonne. Cette géométrie permet d'observer le comportement des matériaux dans des conditions proches de celles qui peuvent être rencontrées dans un four traditionnel. Avec cet outil,

il est possible de travailler dans des conditions pouvant atteindre 4 bars de pression autour de l'échantillon avec une tension d'accélération du faisceau pouvant aller jusqu'à 200 kV [101].

La combinaison d'une platine porte échantillon à haute température et du système de vide différentiel permet l'observation des échantillons sous différentes conditions. De plus, en choisissant finement les conditions opératoires (pression, température, tension,...) il est possible d'acquérir des images en quelques millisecondes tout en conservant une résolution atomique [100, 102]. Ce temps court permet donc d'obtenir des images montrant l'évolution des paramètres d'intérêt. L'exploitation des images permet de déterminer les données cinétiques et thermodynamiques liées au phénomène observé. Il est important de noter qu'il est nécessaire que la durée de réaction ou d'évolution du système soit plus lente que la vitesse d'enregistrement des images pour pouvoir obtenir des données quantitatives fiables [103, 104].

La microscopie électronique à transmission, de par le niveau de résolution auquel elle permet d'accéder, la rapidité d'acquisition accessible avec les nouvelles caméras dites « rapides » et les dispositifs chauffants associés, est une technique parfaitement adaptée à l'observation des mécanismes mis en jeu lors du frittage d'objets de taille nanométrique ($\leq 100\text{nm}$). Cependant, il est nécessaire que les expériences soient soigneusement préparées (temps d'acquisition, mise au point, ...) de façon à pouvoir observer les changements structuraux, morphologiques et chimiques qui peuvent intervenir au cours du traitement thermique [104]. L'étape de synthèse et de préparation des échantillons reste notamment très importante car il est nécessaire d'utiliser des objets sphériques suffisamment petits pour pouvoir être transparents au faisceau d'électrons incidents [92].

IV. 2. b. Étude expérimentale du frittage par MET

Dans le cadre de l'étude du stade initial du frittage, la microscopie électronique en transmission permet notamment d'observer le comportement des cristallites (domaines cohérents de quelques nanomètres) composant les grains au cours du traitement thermique [95]. Comme dans le cas de la microscopie à balayage, des travaux ont porté à la fois sur des systèmes monocristallins [105] et polycristallins [106]. En plus de permettre une observation directe et à l'échelle atomique conduisant à l'identification des mécanismes mis en jeu lors du frittage, il est aussi possible de déterminer les données cinétiques associées à ceux-ci [107].

De manière générale, les études par MET-HR-HT du frittage de nanoparticules monocristallines ont permis de réaliser des observations directes de l'évolution microstructurale de ce type de systèmes [105, 108-110]. Rankin *et al.* [109] ont de plus montré que les nanoparticules déposées sur les grilles de support MET ne subissent pas de fortes contraintes du support, information capitale pour que les données expérimentales obtenues soient exploitables.

Lors de l'observation de nanosphères polycristallines d'oxyde de cérium d'environ 60 nm de diamètre frittées entre 250°C et 900°C, Anumol *et al.* ont mis en avant deux mécanismes distincts [111]. Pour les températures les plus faibles, des sphères creuses avec un diamètre proche du grain initial sont obtenues. Les cristallites de surface vont fritter en premier du fait de leur haut degré de liberté qui favorise leur réarrangement par des processus diffusifs. Une fois cette couche dense obtenue, la diffusion de matière vers la couche externe est plus rapide que la diffusion vers le cœur.

Le grain évolue ainsi progressivement vers un monocristal creux. Pour les températures les plus élevées, il y a une inversion entre les vitesses des différents mécanismes du frittage : la diffusion vers le cœur devient alors prépondérante. Le grain polycristallin va évoluer vers un grain sphérique monocristallin avec un diamètre inférieur de 20 à 30% à l'état initial. Ces mécanismes ont aussi été mis en avant pour des nanograins de Pt, SnO₂ et CeO₂ [106].

Lorsque deux nanoparticules sont mises en contact lors du frittage, deux mécanismes principaux sont distingués par les différents auteurs, dont certains peuvent être décrits par des grandeurs cinétiques. Un premier mécanisme présenté par Bovin *et al.* [112] propose, par exemple dans le cas de particules d'or, un transport de matière par cluster d'atomes, c'est à dire le mouvement ou saut de groupes d'atomes (cluster) à la surface d'un grain. Ce phénomène a aussi été mis en évidence pour des particules de ZrO₂ [109]. Il peut également y avoir déplacement du joint de grain comme ont pu le décrire Asoro *et al.* [102, 110] ou Pan *et al.* [113]. Il est alors possible de déterminer des données telles que les vitesses et mobilités des joints de grains à partir des images enregistrées.

D'autres auteurs ont proposé un mécanisme de réorientation des deux nanoparticules en contact [105, 109, 110, 114]. Cette réorientation conduit à la formation très rapide d'un pont entre les deux particules [115] (Figure 22). Ce mouvement, dû à la minimisation de l'énergie de contact entre les deux particules, a été confirmé par une étude combinée des systèmes d'intérêt (ZrO₂ et Ag [110]).

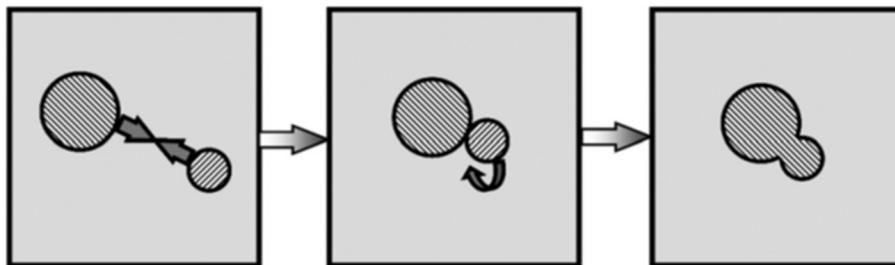


Figure 22 : Schéma de la croissance des particules au cours d'un traitement thermique par réorientation des plans cristallins (OA) [115].

Ce mécanisme est appelé « Oriented Attachment » (OA) et diffère du mécanisme de diffusion qui se produit par déplacement de matière (atomes) d'un grain vers un autre. Il survient généralement lorsque les monocristaux font quelques nanomètres et pour de faibles températures, souvent inférieures à 1000°C [109, 110]. Il est en outre faiblement énergétique, son énergie d'activation ayant été évaluée à environ 50 kJ.mol⁻¹ pour CeO₂ pour des températures inférieures à 500°C [107].

Une fois les particules en contact, et réorientées le cas échéant, il y a formation d'un pont entre celles-ci. Il va croître jusqu'à atteindre une valeur maximum dite d'équilibre. L'angle dièdre entre les deux grains va lui aussi évoluer jusqu'à l'obtention d'une valeur d'équilibre [110]. Ces deux données (diamètre du pont et angles dièdres) peuvent être exploitées pour déterminer des grandeurs cinétiques caractéristiques des systèmes étudiés. Ces modifications morphologiques peuvent se produire s'il y a rapprochement du centre des grains (exemple de l'argent décrit par Asoro *et al.* [110]) ou sans densification du système [109].

De telles études ont également été dédiées au frittage d'oxydes d'uranium. Ainsi, Nenoff *et al.* [116] ont observé le frittage de nanoparticules d'UO₂ *in situ* en MET à haute résolution. Ils montrent

que, pour des particules de quelques nanomètres, le frittage se produit à des températures 700 à 1000°C plus basses que pour des objets massifs (pastilles). Cet écart peut néanmoins être expliqué par la très petite taille des objets étudiés et par l'énergie apportée par le faisceau d'électron. En effet, lors de l'utilisation de la microscopie électronique en transmission, la forte tension appliquée (200kV pour cette étude) [117] va pouvoir accélérer certains mécanismes qui ne se produisent habituellement qu'à haute température.

Les deux techniques de microscopie électronique, à balayage et en transmission, lorsqu'elles sont combinées, permettent donc d'obtenir des informations sur le comportement de matériaux à l'échelle atomique et microscopique [118]. Cependant, même si elles permettent une description des phénomènes mis en jeu, il est important de rester vigilant sur les données quantitatives déterminées (énergies d'activation, mobilités des joints de grains, ...), ces techniques apportant une quantité d'énergie difficilement quantifiable *via* le faisceau d'électron utilisé pour observer les échantillons [117].

Conclusion

Les résultats de la littérature reportés dans ce chapitre ont permis de mettre en avant que les mécanismes du frittage, qui font l'objet de nombreuses études depuis plus de 60 ans, sont bien compris et établis. En particulier, l'évolution du matériau lors du premier stade du frittage peut être décrite par quelques équations mathématiques relativement simples qui permettent de relier les grandeurs physiques aux mécanismes sous-tendus.

Les mécanismes ainsi proposés ont permis de mettre au point de nombreux modèles permettant de décrire l'évolution de la morphologie du matériau lors du premier stade du frittage. Toutefois, ces modèles, généralement basés sur l'étude de deux grains sphériques en contact, présentent plusieurs inconvénients majeurs. Des hypothèses fortes sur la géométrie ou l'état de cristallinité des grains en contact ou le nombre d'atomes décrivant le système doivent être faites pour que les calculs soient réalisables. Aussi, les résultats obtenus ne permettent pas de déterminer des grandeurs physiques (expression des résultats sous la forme de grandeurs adimensionnelles) et ne décrivent pas directement le comportement du matériau réel. Différentes études expérimentales ont été menées pour tenter de visualiser directement l'évolution de la matière lors du premier stade du frittage. Ces techniques, qui ont permis d'acquérir des données expérimentales inédites, ne permettent d'étudier que des systèmes qui sont relativement éloignés du solide réel (taille des grains nanométriques pour les études par MET par exemple).

Différentes techniques expérimentales peuvent être utilisées pour réaliser l'observation de l'étape initiale du frittage. Parmi celles-ci, la microscopie électronique à balayage couplée avec une platine à haute température, permet d'atteindre à la fois la résolution latérale nécessaire pour observer des objets submicrométriques tout en disposant de la possibilité d'enregistrer des images à une fréquence de l'ordre de 2 à 600 images par minute, comme cela a été réalisé par Nkou Bouala [73] pour des microsphères d'oxydes de thorium ou de cérium. Le protocole de préparation de

l'échantillon, d'acquisition des données ainsi que de traitement d'image a ainsi été mis au point. Des premiers résultats ont également été obtenus sur le frittage de microsphères d'oxyde d'uranium et ont permis de montrer qu'il est possible de réaliser des observations de l'étape initiale du frittage d' UO_2 par l'intermédiaire de cette technique.

D'autres auteurs (Slamovitch et Lange [78]) ont abordé le problème de manière différente, en travaillant *ex situ* sur des petits objets (nanosphères de quelques centaines de nanomètres de diamètre) et en enregistrant régulièrement des images du système par MEB. Cette approche est particulièrement intéressante car elle permet d'accumuler des images du même objet en cours de traitement, avec une résolution de quelques nanomètres. Toutefois, cette technique est particulièrement chronophage et ne permet pas d'accéder de manière précise aux premiers instants du frittage ayant un temps de réaction très court. Elle permet néanmoins d'utiliser des fours pouvant atteindre des températures plus élevées que celles accessibles par les dispositifs chauffants associés aux expériences *in situ* dans les microscopes. Cette technique pourrait donc s'avérer intéressante pour la caractérisation du frittage d' UO_2 dans le domaine des très hautes températures.

Références

1. D. Bernache-Assollant and J.P. Bonnet, Frittage: aspects physico-chimiques Partie 2: frittage en phase liquide. *Techniques de l'ingénieur. Sciences fondamentales*, 2005(AF6621): p. AF6621. 1-AF6621. 14.
2. R.M. German, *Sintering theory and practice. Solar-Terrestrial Physics (Solnechno-zemnaya fizika)*, 1996: p. 568.
3. S.J.L. Kang, *Sintering : Densification Grain Growth and Microstructure*, ed. E. Butterworth-Heinemann. 2005. 261.
4. D. Bernache-Assollant, *Chimie-physique du frittage*. Hermes Science Publications, Lavoisier, 1993.
5. L.C. De Jonche and M.N. Rahaman, *Sintering of ceramics in Handbook of Advanced Ceramics*. 2003. p. 187-264.
6. A. Akash and M.J. Mayo, Pore growth during initial-stage Sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, 1999. 82: p. 2948-2952.
7. J.R. Groza, Nanosintering. *Nano Structured Materials*, 1999. 12: p. 987-992.
8. C.E. Hoge and J.A. Pask, Thermodynamic and geometric considerations of solid state sintering. *Ceramurgia International*, 1977. 3: p. 95-99.
9. G. McHale, S. M. Rowan, and M. I. Newton, Frenkel's method and the spreading of small spherical droplets. *Journal of Applied Physics*, 1994. 27: p. 2619-2623.
10. W.Z. Ostwald, Blocking of Ostwald ripening allowing long-term stabilization. *Phys. Chem*, 1901. 37: p. 385.
11. P.W. Voorhees, The theory of Ostwald ripening. *Journal of Statistical Physics*, 1985. 38(1): p. 231-252.
12. R.M. German, *Sintering : from Empirical Observation to Scientific Principles*. 2014. 544.
13. M.F. Ashby, A first report on sintering diagrams. *Acta Metallurgica*, 1974. 22: p. 275-289.
14. G.H. Gessinger, Volume diffusion as densification rate-controlling step in sintering. *Scripta Metallurgica*, 1970. 4: p. 673-675.
15. R.L. Coble, Initial sintering of alumina and hematite. *Journal of the American Ceramic Society*, 1958. 41: p. 55-61.
16. R.N. Nabarro, Report of a Conference on the Strength of Solids. The Physical Society, London, 1948. 75.
17. C. Herring, Diffusional viscosity of a polycrystalline solid. *Journal of Applied Physics*, 1950. 21(5): p. 437-445.
18. G.C. Kuczynski, Self-Diffusion in Sintering of Metallic Particles. *Transaction of the AIME*, 1949. 85: p. 169-178.
19. F. B. Swinkels and M. F. Ashby, A second report on sintering diagrams. *Acta Metallurgica*, 1981. 29(2): p. 259-281.
20. W.K. Lee, R.L. Eadie, G.C. Weatherly, and K.T. Aust, A study of the sintering of spherical silver powder-II. the initial stage. *Acta Metallurgica*, 1978. 26: p. 1837-1843.
21. F.F. Lange, Contributions of Sintering and Coarsening to Densification : A Thermodynamic Approach, in *Advanced Ceramics III*, S. Somiya, Editor. 1990. p. 57-70.

22. D.L. Johnson and T.M. Gmarke, Grain Boundary and volume diffusion in the sintering of silver. *Acta Metallurgica*, 1964. 12: p. 1173-1179.
23. J.E. Dorn, Creep and recovery. American Society for Metals, Cleveland, 1957: p. 255.
24. B. Burton and G.L. Reynolds, The influence of deviations from stoichiometric composition on the diffusional creep of uranium dioxide. *Acta Metallurgica*, 1973. 21(12): p. 1641-1647.
25. W.M. Armstrong and W.R. Irvine, Creep deformation of non-stoichiometric uranium dioxide. *Journal of Nuclear Materials*, 1963. 9(2): p. 121-127.
26. M.S. Seltzer, A.H. Clauer, and B.A. Wilcox, The influence of stoichiometry on compression creep of polycrystalline UO_{2+x} . *Journal of Nuclear Materials*, 1972. 44(3): p. 331-336.
27. C. Colin, Etude du fluage du dioxyde d'uranium: caractérisation par essais de flexion et modélisation mécanique, 2003, École Nationale Supérieure des Mines de Paris.
28. Monography DEN : Nuclear fuels, ed. Le Moniteur. 2009.
29. P. Murray and R.W. Thackray, The Thermal Expansion of Sintered UO . *AERE M/M*, 1950. 22.
30. H. Chevrel, Frittage a basse temperature du dioxyde d'uranium, en conditions de surstoichiométrie temporaire, in *Sciences des matériaux 1992*, Université de Limoges. p. 134.
31. J. Williams, E. Barnes, R. Scott, and A. Hall, Sintering of uranium oxides of composition UO_2 to U_3O_8 in various atmospheres. *Journal of Nuclear Materials*, 1959. 1(1): p. 28-38.
32. T.R.G. Kutty, P.V. Hegde, K.B. Khan, U. Basak, S.N. Pillai, A.K. Sengupta, G.C. Jain, S. Majumdar, H.S. Kamath, and D.S.C. Purushotham, Densification behaviour of UO_2 in six different atmospheres. *Journal of Nuclear Materials*, 2002. 305.
33. I. Amato, R.L. Colombo, and A.M. Protti, On a case of solarization during steam sintering of UO_2 pellets. *Journal of Nuclear Materials*, 1963. 8(2): p. 271-272.
34. A.H. Webster and N.F.H. Bright, The effects of furnace atmospheres of the sintering behaviour of uranium dioxide, 1958, Canada. Dept. of Mines and Technical Surveys. Mines Branch.
35. N. Fuhrman, L.D. Hower, and R.B. Holden, Low-Temperature Sintering of Uranium Dioxide. *Journal of the American Ceramic Society*, 1963. 46(3): p. 114-121.
36. D.B. Knorr, R.M. Cannon, and R.L. Coble, An analysis of diffusion and diffusional creep in stoichiometric and hyperstoichiometric uranium-dioxide. *Acta Metallurgica*, 1989. 37(8): p. 2103-2123.
37. J.L. Woolfrey, Effect of Green Density on the Initial-Stage Sintering Kinetics of UO_2 . *Journal of the American Ceramic Society*, 1972. 55(8): p. 383-389.
38. J.J. Bacmann and G. Cizeron, Contribution a l'etude des mecanismes du debut de frittage du bioxyde d'uranium. *Journal of Nuclear Materials*, 1969. 33(3): p. 271-285.
39. M. El-Sayed Ali and R. Lorenzelli, Kinetics of initial stage of sintering of UO_2 and UO_2 with Nd_2O_3 addition. *Journal of Nuclear Materials*, 1979. 87(1): p. 90-96.
40. M.J. Bannister and W.J. Buykx, The sintering mechanism in UO_{2+x} . *Journal of Nuclear Materials*, 1977. 64(1-2): p. 57-65.
41. I. Amato, R.L. Colombo, and A.M. Protti, On the activation energy of sintering non-stoichiometric uranium oxide. *Journal of Nuclear Materials*, 1964. 11(2): p. 229-235.
42. P. Dehaut, L. Bourgeois, and H. Chevrel, Activation energy of UO_2 and UO_{2+x} sintering. *Journal of Nuclear Materials*, 2001. 299(3): p. 250-259.
43. R. Keim, *Gmelin Handbuch der Anorg Chemie: Uran System*, 1977, Springer Verlag, Berlin.

44. D. Lahiri, S.V.R. Rao, G.V.S. Hemantha Rao, and R.K. Srivastava, Study on sintering kinetics and activation energy of UO_2 pellets using three different methods. *Journal of Nuclear Materials*, 2006. 357(1): p. 88-96.
45. P. Balakrishna, B. Narasimha Murty, K.P. Chakraborty, R.N. Jayaraj, and C. Ganguly, Coarsening-densification transition temperature in sintering of uranium dioxide. *Journal of Nuclear Materials*, 2001. 297(1): p. 35-42.
46. G. Toury, Maîtrise de microstructures MOX de type céramique-céramique, 2001, Thèse de l'université de Limoges.
47. T.R.G. Kutty, P.V. Hegde, K.B Khan, S. Majumdar, and D.S.C. Purushotham, Sintering studies on UO_2 - PuO_2 pellets with varying PuO_2 content using dilatometry. *Journal of Nuclear Materials*, 2000. 282(1): p. 54-65.
48. F. Huet, Contribution à l'étude du frittage des oxydes mixtes d'uranium et de plutonium surstoéchiométriques $(\text{U}_{1-y}, \text{Pu}_y)\text{O}_{2+x}$, 1995, Limoges.
49. W. Dörr, S. Hellmann, and G. Mages, Study of the formation of UO_2 - PuO_2 solid solution by means of UO_2 - CeO_2 simulate. *Journal of Nuclear Materials*, 1986. 140(1): p. 7-10.
50. R. Verma, Study of homogenisation and cation interdiffusion in mixed UO_2 - PuO_2 compacts by X-ray diffraction. *Journal of Nuclear Materials*, 1984. 120(1): p. 65-73.
51. W. Dörr and H. Assmann, Energy and Ceramics, in *Material Science Monographs* 6. 1980, Elsevier. p. 913/923.
52. C. Rocanière, Contribution à l'étude des systèmes oxyde d'uranium-oxyde de lanthanoïde, 1998, Limoges.
53. D. Horlait, A. Feledziak, F. Lebreton, N. Clavier, D. Prieur, N. Dacheux, and T. Delahaye, Dilatometric study of $\text{U}_{1-x}\text{Am}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ and $\text{U}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ reactive sintering. *Journal of Nuclear Materials*, 2013. 441(1-3): p. 40-46.
54. W. Zhang and J.H. Schneibel, Sintering of two particles by surface and grain boundary diffusion A two dimensional numerical study. *Acta Metall. Mater*, 1995. 43(12): p. 4377-4386.
55. M.P. Allen and D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, ed. Oxford. 1987, Clarendon Press.
56. F. Wakai, Modeling and simulation of elementary processes in ideal sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006. 89(5): p. 1471-1484.
57. N. Metropolis and S. Ulam, The Monte Carlo method. *Journal of the American Statistical Association*, 1949. 44(247): p. 335-341.
58. G.M. Torrie and J.J. Valleau, Nonphysical sampling distributions in Monte Carlo free-energy estimation : Umbrella sampling. *Journal of Computational Physics*, 1977. 23(2): p. 187-199.
59. G.N. Hassold and D.J. Srolovitz, Computer simulation of grain growth with mobile particles. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1995. 32(10): p. 1541-1547.
60. A.L. Maximenko and E.A. Olevsky, Effective diffusion coefficients in solid state sintering. *Acta Materialia*, 2004. 52: p. 2953-2963.
61. F. Parahami, R.M. McMeeking, A.C.F. Cocks, and Z. Suo, A model for sintering and coarsening of rows of spherical particles. *Mechanics of Materials*, 1999. 31: p. 43-61.
62. D.J. Stokes, *Principles and Practice of Variable Pressure/Environmental Scanning Electron Microscopy (VP-ESEM)*. 2008: John Wiley & Sons LTD.

63. H. Paqueton and J. Ruste, Microscopie électronique à balayage Principe et équipement. Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation, 2006(P865v2).
64. J.I. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echlin, D.C. Joy, A.D. Romig Jr, C.E. Lyman, C. Fiori, and E. Lifshin, Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis : a text for biologist, materials scientist, and cytologists 2nd edition. New York: Plenum Pr, 1992.
65. H.M. O'Brien and G. Parravano, On the sintering of single crystal rutile. Materials Science and Engineering, 1966. 1: p. 177-182.
66. F. Hochgraf, Scanning Electron Microscopes (SEM). Nuts & Bolts - New Hampshire Materials Laboratory Inc., 1998. 8.
67. H. Paqueton and J. Ruste, Microscopie électronique à balayage - Images, application et développements, 2013. p. 1-13.
68. G. D. Danilatos, Introduction on the ESEM Instrument. Microscopy Research and Technique, 1993. 25: p. 354-361.
69. C. Sorgi and V. De Gennaro, Analyse microstructurale au MEB environnemental d'une craie soumise à chargement hydrique et mécanique. Comptes Rendus Geoscience, 2007. 339(7): p. 468-481.
70. R.M. Fulrath, High Temperature Scanning Electron Microscopy, in Electron Microscopy and Structure of Materials, G. Thomas, R.M Fulrath, and R.M Fisher, Editors. 1972, University of California. p. 347-351.
71. R. Podor, J. Ravaux, and H-P. Brau, In situ experiments in the scanning electron microscope chamber, in Scanning electron microscopy. 2012, InTech.
72. T. Kamino, T. Yaguchi, and T. Hashimoto, High Temperature In-Situ Electron Microscopy Using A Dedicated Scanning Transmission Electron Microscope. Microscopy and Microanalysis, 2003. 9(S02): p. 922-923.
73. G. I. N. Bouala, Premier stade du frittage des dioxydes de lanthanides et d'actinides : une étude in situ par MEBE à haute température, 2016.
74. D.N-K Wang, Sintering of Al₂O₃ powder compact by hot stage scanning electron microscopy, in escholarship1976, University of california.
75. L.H. Edelson and A.M. Glaeser, Role of particle substructure in the sintering of monosized titania. Journal of the American Ceramic Society, 1988. 71(4): p. 225-235.
76. G. Herrmann, H. Gleiter, and G. Baro, Investigation of low energy grain boundaries in metals by sintering technique. Acta Metallurgica, 1975. 24: p. 353-359.
77. W. Lojkowski, H. Gleiter, and R. Maurer, Low energy grain boundaries in silver and copper close to the melting point. Acta Metallurgica, 1988. 36(1): p. 69-79.
78. E.B. Slamovich and F.F. Lange, Densification behavior of single crystal and polycrystalline spherical particles zirconia. Journal of the American Ceramic Society, 1990. 73: p. 3368-3375.
79. S. Diewald and C. Feldmann, In situ observation of the melting and sintering of submicron-sized bismuth particles. Nanotechnology, 2009. 20(12): p. 125704.
80. F.F. Lange, Densification of powder compacts : An unfinished story. Journal of the European Ceramic Society, 2008. 28(7): p. 1509-1516.
81. J.S. Raut, R.B. Bhagat, and K.A. Fichthorn, Sintering of aluminum nanoparticles : a molecular dynamics study. Nanostructured Materials, 1998. 10(5): p. 837-851.

82. J. Léchelle, R. Boyer, and M. Trotabas, A mechanistic approach of the sintering of nuclear fuel ceramics. *Materials Chemistry and Physics*, 2001. 67(1-3): p. 120-132.
83. L. Froschauer and R.M. Fulrath, Direct observation of liquid-phase sintering in the system tungsten carbide-cobalt. *Journal of Materials Science*, 1976. 11(1): p. 142-149.
84. S.K. Verma, G.M. Raynaud, and R.A. Rapp, Hot-stage scanning electron microscope for high-temperature in-situ oxidation studies. *Oxidation of Metals*, 1981. 15(5-6): p. 471-483.
85. G.I. Nkou Bouala, N. Clavier, S. Martin, J. Léchelle, J. Favrichon, H-P. Brau, N. Dacheux, and R. Podor, From in situ HT-ESEM observations to simulation: how does polycrystallinity affects the sintering of CeO₂ microspheres? *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015. 120(1): p. 386-395.
86. G.I. Nkou Bouala, N. Clavier, J. Léchelle, J. Monnier, C. Ricolleau, N. Dacheux, and R. Podor, High-temperature electron microscopy study of ThO₂ microspheres sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017. 37(2): p. 727-738.
87. M. Ajdour, Développement d'un code de calcul pour la simulation du frittage en phase solide, 2006, Saint-Etienne, EMSE.
88. M. Ajdour, J. Léchelle, F. Valdivieso, P. Goeuriot, K. Saikouk, and R. Boyer. Sintering simulation at a scale lower than the grain size. in *Advances in Science and Technology*. 2006. Trans Tech Publ.
89. H.J. Kleebe, W. Braue, H. Schmidt, G. Pezzotic, and G. Ziegler, Transmission Electron Microscopy of Microstructures in Ceramic Materials. *Journal of the European Ceramic Society*, 1996. 16: p. 339-351.
90. G. Thomas, Electron Microscopy and Microanalysis of Ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 1996. 16: p. 323-338.
91. B. Fultz and J. M. Howe, *Transmission electron microscopy and diffractometry of materials*. 2012: Springer Science & Business Media.
92. D.B. Williams and C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy - A textbook for Materials Science*. 2009: Springer. 757p.
93. M. Karlik and B. Jouffrey, * tude des m taux par microscopie  lectronique en transmission (MET)-Microscope, échantillons et diffraction*. 2008.
94. S.J. Zheng, X.L. Ma, T. Yamamoto, and Y. Ikuhara, Atomistic study of abnormal grain growth structure in BaTiO₃ by transmission electron microscopy and scanning transmission electron microscopy. *Acta Materialia*, 2013. 61(7): p. 2298-2307.
95. P.A. Crozier, R. Wang, and R. Sharman, In situ environmental TEM studies of dynamic changes in cerium-based oxides nanoparticles during redox processes. *Ultramicroscopy*, 2008. 108: p. 1432-1440.
96. M. Yeadon, J.C. Yang, R.S. Averback, J.W. Bullards, and J.M. Gibson, Sintering of silver and copper nanoparticles on (001) copper observed by in situ ultrahigh vacuum transmission electron microscopy. *Nano Structured Materials*, 1998. 10: p. 731-739.
97. X. Chen, K.W. Noh, J.G. Wen, and S.J. Dillon, In situ electrochemical wet cell transmission electron microscopy characterization of solid-liquid interactions between Ni and Aqueous NiCl₂. *Acta Materialia*, 2012. 60: p. 192-198.
98. N. Lu, J. Wang, H.C. Floresca, and Moon J. Kim, In situ studies on the shrinkage and expansion of graphene nanopores under electron beam irradiation at temperature in the range 400-1200 C. *Carbon*, 2012. 50: p. 2961-2965.

99. T. Kamino and H. Saka, A newly developed high resolution hot stage and its application to materials characterization. *Microscopy Microanalysis Microstructures*, 1993. 4(2-3): p. 127-135.
100. M. A. Asoro, D. Kovar, and P.J. Ferreira, In situ Transmission Electron Microscopy Observations of Sublimation in Silver Nanoparticles. *ACS Nano*, 2013. 7: p. 7844-7852.
101. A.T. DeLaRiva, T.W. Hansen, S.R. Challa, and A.K. Datye, In situ Transmission Electron Microscopy of catalyst sintering. *Journal of Catalysis*, 2013. 308: p. 291-305.
102. M.A. Asoro, D. Kovar, Y. Shao-Horn, L.F. Allard, and P.J. Ferreira, Coalescence and sintering of Pt nanoparticles : in situ observation by aberration-corrected HAADF STEM. *Nanotechnology*, 2009. 21(2): p. 025701.
103. M.A. Asoro, D. Kovar, and P.J. Ferreira, Effect of surface carbon coating on sintering of silver nanoparticles : in situ TEM observations. *Chemical Communications*, 2014. 50(37): p. 4835-4838.
104. R. Sharma, Experimental set up for in situ transmission electron microscopy observations of chemical processes. *Micron*, 2012. 43(11): p. 1147-1155.
105. J. Qin, R. Yang, G. Liu, M. Li, and Y. Shi, Grain growth and microstructural evolution of yttrium aluminum garnet nanocrystallites during calcination process. *Materials Research Bulletin*, 2010. 45(10): p. 1426-1432.
106. E.A. Anumol, B. Viswanath, P.G. Ganesan, Y. Shi, G. Ramanath, and N. Ravishankar, Surface diffusion driven nanoshell formation by controlled sintering of mesoporous nanoparticle aggregates. *Nanoscale*, 2010. 2(8): p. 1423-1425.
107. P. Scardi, M. Leoni, M. Müller, and R. Di Maggio, In situ size-strain analysis of nanocrystalline ceria growth. *Materials Science and Engineering : A*, 2010. 528(1): p. 77-82.
108. M. Jose-Yacamán, C. Gutierrez-Wing, M. Miki, D-Q Yang, K.N. Piyakis, and E. Sacher, Surface diffusion and coalescence of mobile metal nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005. 109(19): p. 9703-9711.
109. J. Rankin and B.W. Sheldon, In situ TEM sintering of nano-sized ZrO₂ particles. *Materials Science and Engineering: A*, 1995. 204(1-2): p. 48-53.
110. M.A. Asoro, P.J. Ferreira, and D. Kovar, In situ transmission electron microscopy and scanning transmission electron microscopy studies of sintering of Ag and Pt nanoparticles. *Acta Materialia*, 2014. 81: p. 173-183.
111. S-JL. Kang, J-H Park, S-Y Ko, and H-Y Lee, Solid-state conversion of single crystals : The principle and the state-of-the-art. *Journal of the American Ceramic Society*, 2015. 98(2): p. 347-360.
112. J-O Bovin, R. Wallenberg, and D.J. Smith, Imaging of atomic clouds outside the surfaces of gold crystals by electron microscopy. *Nature*, 1985. 317(6032): p. 47.
113. J. Pan, H. Le, S. Kucherenko, and J.A. Yeomans, A model for the sintering of spherical particles of different sizes by solid state diffusion. *Acta Materialia*, 1998. 46(13): p. 4671-4690.
114. R.L. Penn and J.F. Banfield, Imperfect oriented attachment: dislocation generation in defect-free nanocrystals. *Science*, 1998. 281(5379): p. 969-971.
115. J. Zhang, F. Huang, and Z. Lin, Progress of nanocrystalline growth kinetics based on oriented attachment. *Nanoscale*, 2010. 2(1): p. 18-34.

116. T.M. Nenoff, B.W. Jacobs, D.B. Robinson, P.P. Provencio, J. Huang, S. Ferreira, and D.J. Hanson, Synthesis and low temperature in situ sintering of uranium oxide nanoparticles. *Chemistry of Materials*, 2011. 23(23): p. 5185-5190.
117. R.F. Egerton, P. Li, and M. Malac, Radiation damage in the TEM and SEM. *Micron*, 2004. 35(6): p. 399-409.
118. J. Cao, R. Farra, Z-J Wang, A. Rinaldi, R. Schlögl, and M-G Willinger. The Dynamics of Active Metal Catalysts Revealed by In-Situ Electron Microscopy. in *European Microscopy Congress 2016 : Proceedings*. 2016. Wiley Online Library.

CHAPITRE II : MÉTHODES
EXPÉRIMENTALES

Introduction

Des modes opératoires spécifiques, ayant permis de réaliser les premières observations *in situ* par MEBE-HT du stade initial du frittage de CeO_2 et ThO_2 [1-3], ont été développés lors d'études antérieures. Ceux-ci reposent sur l'utilisation d'un microscope électronique à balayage environnemental comme principal outil d'investigation permettant de suivre l'évolution de ces matériaux au cours d'un traitement thermique [4]. Lors de la description par simulation numérique de cette étape du frittage, un système constitué de deux grains sphériques en contact est utilisé comme modèle [4-6]. Pour mener à bien une étude expérimentale, il est donc nécessaire d'obtenir au préalable des systèmes similaires à ceux modélisés en utilisant des microsphères dont la synthèse sera reporté par la suite. La procédure de préparation des échantillons mise en place pour obtenir des systèmes d'intérêts pour le suivi du stade initial du frittage mis au point pour CeO_2 et ThO_2 a ainsi été utilisée et adaptée à l'étude de UO_2 . Les protocoles expérimentaux permettant d'observer de manière continue l'évolution des échantillons au cours du frittage ont ensuite été adaptés aux différentes atmosphères étudiées lors de ce travail.

Outre l'observation directe de la première étape du frittage, l'un des principaux objectifs de ce travail est de déterminer des données expérimentales quantitatives permettant de décrire la cinétique de frittage puis de comprendre les phénomènes ayant lieu. Des procédures semi-automatisées de traitement d'images ont ainsi été développées à partir du logiciel de traitement d'images Fiji et de deux logiciels spécifiquement développés pour l'exploitation de ces images (SIP2D et Image Ju).

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

I. Préparation des échantillons

De façon à pouvoir réaliser l'étude *in situ* de la première étape du frittage, il est nécessaire de définir un protocole de dépôt des objets micrométriques obtenus par l'intermédiaire de la voie de synthèse présentée dans la suite de ce manuscrit. La modélisation de la première étape du frittage est principalement basée sur des systèmes composés de deux ou trois grains sphériques en contact parfaitement isolés. L'intérêt principal est ainsi de former un système où il n'y a pas d'apport extérieur ni de perte de matière [6]. De façon à se rapprocher le plus possible de ces systèmes idéaux, les différents échantillons ont donc été préparés en utilisant la procédure suivante. Une faible quantité de poudre (environ 5 mg) est dispersée dans un volume d'environ 1 mL d'éthanol. La suspension ainsi obtenue est agitée par ultrason à 37 kHz pendant quelques minutes afin d'assurer une dispersion homogène des sphères dans le liquide. D'après les différents essais réalisés au cours de la thèse de Nkou Bouala [1], l'éthanol semble être le meilleur solvant car il ne va pas induire de coalescence des objets lors du stockage et sera simple à éliminer avant de réaliser les expériences. Dans le cas de l'étude des composés mixtes, le protocole de préparation est proche de celui qui vient d'être décrit. En effet, de faibles quantités d'oxyde d'uranium et d'oxyde de cérium (environ 5 mg de chaque composé) sont mélangées dans 1 mL d'éthanol. Puis la dispersion est homogénéisée de la même façon que précédemment par ultrason.

Par la suite, une goutte de quelques microlitres de la suspension est déposée sur une surface plane puis évaporée à température ambiante. Cette opération est répétée plusieurs fois (2 à 5) de façon à assurer un dépôt homogène et en quantité suffisante. Le support utilisé lors de cette étude est une plaquette d'alumine de 0,15 mm d'épaisseur avec une pureté de 96% (Goodfellow) ayant subi plusieurs traitements consécutifs : un recuit à une température de 1300°C pendant 2 heures, un lavage dans de l'eau régale (mélange d'acides nitrique et chlorhydrique concentrés) pendant une nuit, et enfin un polissage à l'état « miroir » à l'aide d'une suspension diamantée 1 μm . Ces différentes étapes ont pour objectif de nettoyer le support de tous les résidus pouvant provenir des composés utilisés lors de la synthèse de l'alumine.

Les différentes observations MEBE réalisées sur les supports après le dépôt montrent que ce protocole de préparation permet d'obtenir une très bonne dispersion des grains à la surface de ce dernier. Il permet aussi d'obtenir spontanément différents systèmes constitués de grains isolés mais aussi d'assemblages de deux ou trois grains en contact voire plus (Figure 23). Cette méthode de préparation des échantillons a donc été utilisée pour toutes les expériences réalisées en mode *in situ* dans le cadre de ce travail.

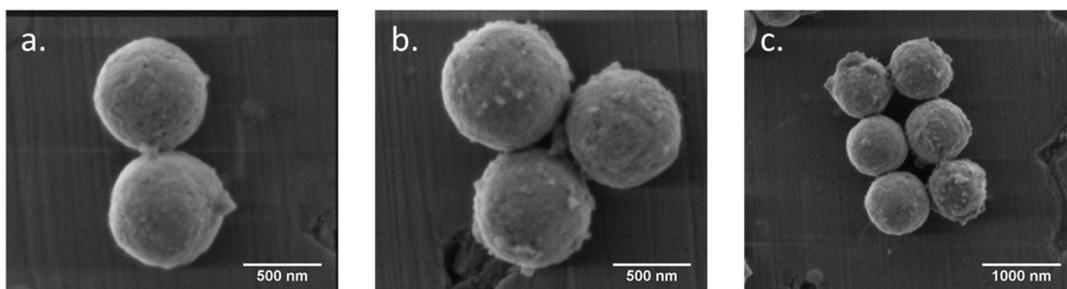


Figure 23 : Exemples des différentes configurations obtenues à l'issue du dépôt des microsphères de UO_2 sur support d'alumine polie : a. systèmes modèles à 2 grains, b. à 3 grains et c. système complexe à n microsphères (ici $n = 6$).

II. Étude du frittage par MEBE

L'observation des échantillons lors du stade initial du frittage de l'oxyde d'uranium a été réalisée en utilisant un microscope électronique à balayage en mode environnemental (MEBE) de type Quanta 200 FEG fabriqué par la société FEI (récemment rachetée par Thermo Fischer). Pour ce faire, les différents protocoles expérimentaux mis en place lors des études menées par Nkou Bouala *et al.* [2, 7] ont été adaptés. Ils ont ainsi permis de visualiser les modifications morphologiques subies par les différents systèmes observés au cours du traitement thermique. Ainsi, deux protocoles dits *in situ* ou *ex situ* ont été utilisés, ce dernier permettant de suivre l'évolution de plusieurs systèmes au cours du même traitement thermique.

II. 1. MEBE-HT *in situ*

L'utilisation d'un MEBE permet, de la même manière qu'un microscope conventionnel, de travailler sous vide poussé mais également sous un vide dégradé pouvant aller jusqu'au mode dit environnemental. Il est alors possible de maintenir une pression élevée (jusqu'à 2400 Pa) de gaz dans la chambre du microscope (air, H₂O, O₂, ...). Ceci est possible grâce à la présence d'un système de vide différentiel positionné dans la lentille objectif qui permet de maintenir la source d'électrons et la colonne électronique sous vide poussé, tout en permettant de conserver une pression élevée dans la chambre [8, 9].

La détection des électrons secondaires ou rétrodiffusés est réalisée en utilisant des détecteurs spécifiques. Ces derniers sont choisis en fonction du mode de fonctionnement de l'appareil (i.e. vide poussé ou mode environnemental). Dans le cas où les expériences sont réalisées sous vide, deux types de détecteurs peuvent être utilisés pour collecter les différents électrons émis par l'échantillon le détecteur ETD (Everhart-Thornley Detector) pour les électrons secondaires et un détecteur solide, constitué d'un élément semi-conducteur, permettant la collection des électrons rétrodiffusés (Back-Scattered Electron Detector, BSED). En conditions environnementales, le détecteur ETD ne peut pas être utilisé car il fonctionne uniquement sous vide poussé. Il est alors nécessaire d'utiliser un détecteur spécifique pour pouvoir collecter les électrons secondaires provenant de la surface de l'échantillon. L'utilisation du détecteur « Gaseous Secondary Electron Detector » (GSED) permet d'attirer les électrons secondaires émis par l'échantillon, grâce à la mise en place d'un potentiel positif pouvant atteindre 500V. L'application de ce dernier fournit suffisamment d'énergie aux électrons secondaires générés lors de l'interaction entre les électrons primaires et l'échantillon pour qu'ils puissent interagir avec les molécules de gaz présentes dans la chambre du microscope. Cela va entraîner leur ionisation et la formation d'électrons supplémentaires, appelés électrons secondaires environnementaux. Ceux-ci se trouvent alors accélérés à leur tour et interagissent à nouveau avec les molécules gazeuses. Cette cascade de réactions entre les électrons et les molécules de gaz permet alors d'amplifier le signal électronique de départ et donc d'enregistrer des images résolues et peu bruitées malgré la présence de gaz dans la chambre du microscope (Figure 24. a.).

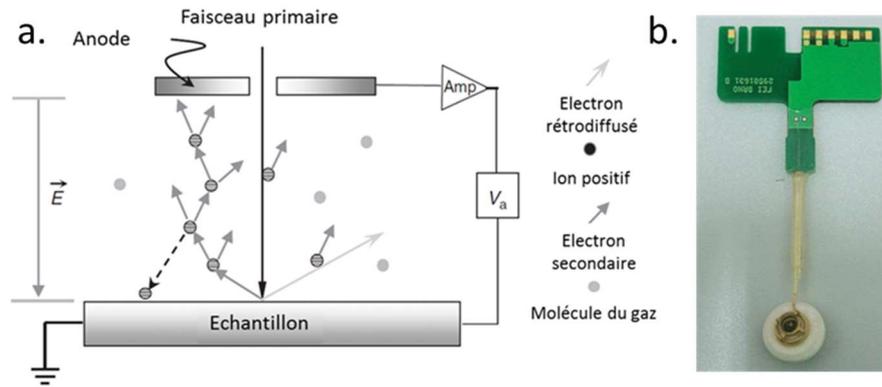


Figure 24 : a. Schéma simplifié de l'amplification du signal électronique émis suite à une réaction en cascade entre les électrons secondaires et les molécules de gaz [9] et b. Détecteur utilisé pour la collecte des électrons secondaires à haute température (GSED).

Par ailleurs, le développement d'un four pouvant être directement introduit dans la chambre du microscope permet de réaliser des expériences à des températures pouvant atteindre 1350°C directement dans la chambre du MEBE. En mode environnemental, la gamme de pression pouvant être alors utilisée lors des traitements thermiques est comprise entre 10 et 750 Pa. Pour les expériences réalisées en température, seuls les détecteurs ETD et GSED peuvent être utilisés (Figure 24. b.), le premier lors d'expériences sous vide poussé et le second pour les expériences en présence de gaz. La technologie de collecte des électrons rétrodiffusés est basée sur l'utilisation d'un semi-conducteur, ce dernier étant sensible à la lumière émise par le rayonnement thermique et à la chaleur il est alors impossible d'utiliser ce type de détecteur. Cependant une entreprise tchèque, Crytur, est actuellement en train de développer un détecteur BSE rétractable (Karmen) permettant de réaliser des observations en température (Figure 25). Comme les détecteurs BSE dit conventionnels, Karmen est basé sur l'utilisation d'un capteur de scintillation monocristallin accompagné d'un photomultiplicateur permettant d'améliorer la qualité des images enregistrées. Ce dispositif s'est vu complété par un système Peltier permettant de refroidir le détecteur, installé dans sa partie extérieure, en bleu sur la Figure 25.a. Le détecteur restant sensible à la température de fonctionnement, une sécurité entraîne sa rétractation automatique si le système Peltier n'arrive pas à le maintenir à une température inférieure à 60°C. Il est donc nécessaire d'adapter les températures d'expériences et de pression dans la chambre du MEB de façon à rester en dessous de cette valeur critique.

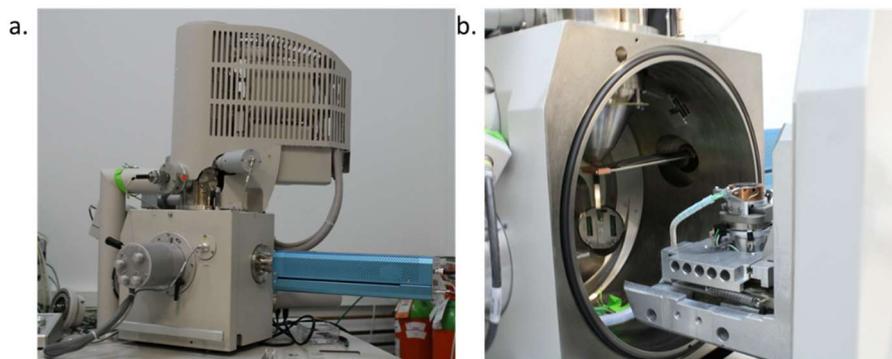


Figure 25 : Photographie du microscope FEI Quanta 200 FEG avec le détecteur Karmen de Crytur : a. vue extérieure et b. vue intérieure avec le détecteur déplié.

L'utilisation d'un four pouvant être directement introduit dans la chambre du microscope permet de réaliser des observations *in situ* tout en opérant un contrôle précis de la température de l'échantillon [10, 11]. Ce contrôle est assuré par le biais d'un thermocouple placé dans le creuset du four (Figure 26), en contact direct avec l'échantillon. De cette manière, il est possible de déterminer la température réelle de l'échantillon avec une précision d'environ 5°C [12].

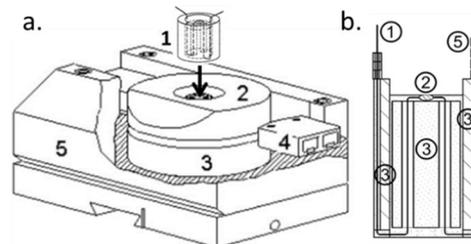


Figure 26 : a. Vue schématique du four associé au MEBE : 1 – porte échantillon, 2 – isolant thermique, 3 – thermocouple associé au four, 4 – module de chauffe, 5 – enveloppe métallique et b. Vue schématique du creuset associé au four : 1 – fil du thermocouple associé au porte échantillon Pt-Pt/Rh10, 2 – tête du thermocouple, 3 – élément céramique isolant, 5 – anneau céramique jouant le rôle d'isolant [10].

Pour réaliser les expériences visant à imager la première étape du frittage de UO_2 , les échantillons sont préparés en utilisant le protocole présenté précédemment puis sont directement déposés dans le creuset du four associé au MEBE (Figure 27. a.). Une montée en température rapide (environ 50°C/min) est alors réalisée jusqu'à atteindre la température d'intérêt à laquelle sera réalisée l'expérience, typiquement entre 800°C et 1200°C (Figure 27. b.). Une vitesse de chauffe importante permet de s'affranchir des modifications morphologiques que pourraient subir les échantillons avant d'atteindre le palier isotherme. Toutefois, un palier de quelques minutes est réalisé aux environs de 350-400°C (Figure 27. b.), afin de positionner le bouclier thermique, élément de sécurité permettant de travailler en température. Ce palier est réalisé dans les mêmes conditions (pression, tension d'accélération, taille de spot) que l'expérience de façon à pouvoir réaliser un premier réglage de l'imagerie. Pour les expériences réalisées sous atmosphère contrôlée, la suite de la montée en température est réalisée sous vide de façon à éviter l'oxydation de UO_2 . Le gaz de travail est alors réinjecté dans la chambre du microscope une fois la température visée atteinte.

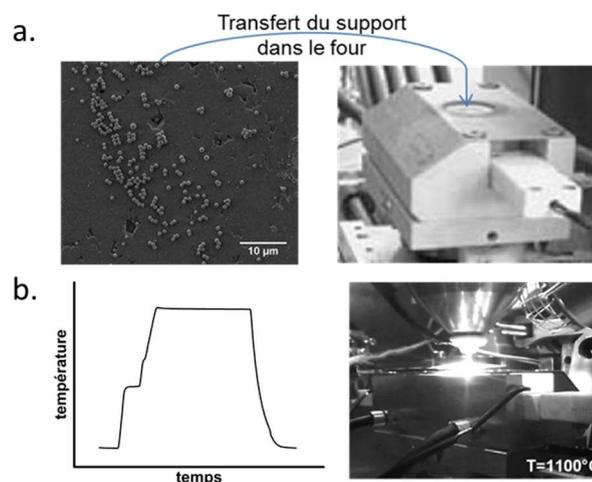


Figure 27 : Procédure de suivi *in situ* du frittage par MEBE-HT : a. Transfert du support dans le four associé au MEBE et b. Rampe de montée en température et image de la chambre du microscope à une température de 1100°C.

Différentes conditions atmosphériques ont été utilisées pour déterminer l'impact de la pression partielle en oxygène (pO_2) sur la première étape du frittage de l'oxyde d'uranium. Quatre atmosphères différentes ont donc été choisies avec des pressions comprises entre 50 et 150 Pa, afin de faire varier la pression partielle en oxygène dans une large gamme, comme le montre le Tableau 4 ci-dessous.

Tableau 4 : Récapitulatif des conditions de pression et de pression partielle en oxygène des différents essais.

Type de gaz	Pression (Pa)	pO_2 (Pa)
Vide	1.10^{-3}	~ 0
N_2 / 5% H_2 / 20 000 ppm H_2O	150	$\sim 10^{-10}$
N_2 / 1000 ppm O_2	100	$\sim 10^{-2}$
Air	120	~ 25

Le mélange gazeux N_2 / 5% H_2 est tout d'abord acheté sous forme de bouteille auprès d'Air Liquide. Il est par la suite mis à buller dans un piège rempli d'eau, thermostaté par l'intermédiaire d'un cryostat. La température de l'eau étant régulée, la pression de vapeur saturante en eau est donc contrôlée et permet de piloter la valeur de la pression partielle en oxygène *via* le couple H_2/H_2O . Le montage utilisé est présenté dans la Figure 28 ci-dessous.

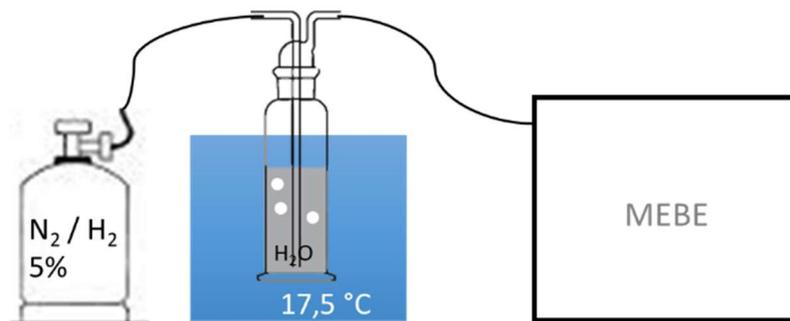


Figure 28 : Schéma de fonctionnement pour la préparation du mélange gazeux N_2 / 5% H_2 / 2000 ppm H_2O .

Une fois la température de travail atteinte et le gaz réinjecté, il est possible de débiter l'enregistrement des images et le suivi de la réaction. Un délai de 15 à 30 secondes est alors nécessaire pour arriver à obtenir une image nette. Les images sont par la suite enregistrées de manière continue avec une fréquence de 1 à 60 images par minute en fonction de la vitesse de balayage utilisée et avec un intervalle de quelques secondes à plusieurs minutes entre chaque image. Au cours du traitement thermique, les images MEBE sont enregistrées sur une ou plusieurs zones de façon à pouvoir suivre l'évolution de différents systèmes durant l'expérience.

Il est tout de même important de noter que pour les expériences réalisées au-delà de 1150°C, une diminution significative de la résolution des images enregistrées a été observée [4]. Cette dégradation peut en particulier être expliquée par l'augmentation progressive de l'émission d'électrons thermiques avec la température [10, 13]. Cet effet engendre une diminution du rapport entre le nombre d'électrons d'intérêts collectés et le nombre d'électrons thermiques, ce qui provoque une diminution de la qualité des images enregistrées. Pour les températures les plus élevées, il devient très difficile d'enregistrer des images ayant une résolution suffisamment importante pour pouvoir quantifier les modifications morphologiques ayant lieu au cours du frittage. Dans le cadre de cette étude, où l'on cherche à enregistrer des images à fort grandissement (entre 60 000x et 120 000x), la température limite au-delà de laquelle l'enregistrement d'images résolues n'a pas pu être réalisé se situe ainsi aux environs de 1200°C.

II. 2. Procédure expérimentale *ex situ*

De façon à s'affranchir de cette limite, différents protocoles *ex situ* reposant sur l'utilisation de fours à moufle ont été proposés au cours des travaux de thèse de Nkou Bouala [1]. Néanmoins, les expériences réalisées sur UO₂ dans le cadre de ce travail rendent nécessaire un contrôle précis des conditions atmosphériques (pression partielle d'oxygène). Les expériences *ex situ* ont donc été menées dans le four d'un dilatomètre Setaram Setsys Evolution couplé à un thermocouple de type W5 (WRe 5%/26%) permettant de travailler sous atmosphère réductrice hydrogénée (Figure 29.a.). Il a ainsi été possible d'atteindre des rampes de montée en température proches de celles appliquées lors des expériences *in situ*, allant jusqu'à 30°C/min, et présentant un temps de stabilisation réduit qui limite l'erreur associée à la durée estimée du palier isotherme.

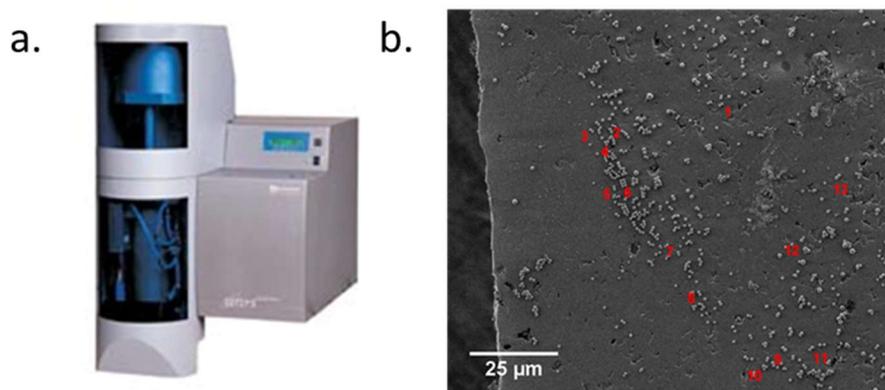


Figure 29 : a. Dilatomètre utilisé lors des expériences *ex situ* et b. Exemple de repère sur une zone identifiée.

Pour les expériences *ex situ*, les échantillons sont préparés de la même façon que pour les expériences réalisées en mode *in situ*. Une fois le dépôt réalisé sur le support en alumine, il est observé une première fois par MEBE, de manière à repérer une à deux zones de travail. Sur chacune des zones,

10 à 20 systèmes d'intérêts sont sélectionnés (présentant des arrangements à 2, 3 ou n sphères) puis une image à fort grandissement est enregistrée pour chacun d'entre eux (Figure 29.b.).

L'observation de plusieurs systèmes permet de réaliser des suivis dans le temps, y compris dans le cas où certains objets viendraient à se détacher du support. Une fois le repérage réalisé, l'échantillon est placé dans un creuset en alumine, introduit dans le dilatomètre et porté à la température désirée du traitement thermique. Dans le cas des expériences réalisées en atmosphère anoxique ($\text{Ar}/5\% \text{H}_2$), le creuset en alumine a été chemisé à l'aide d'une feuille de titane, de façon à piéger l'oxygène pouvant être présent à l'état de trace dans le mélange gazeux utilisé. Une fois le traitement terminé, l'échantillon est alors récupéré et de nouveau observé par MEBE, en retrouvant les zones repérées initialement. Plusieurs cycles de traitement thermique / enregistrement d'images sont ainsi réalisés à la suite, de manière à caractériser les évolutions morphologiques subies par les différents systèmes au cours du frittage (Figure 30).

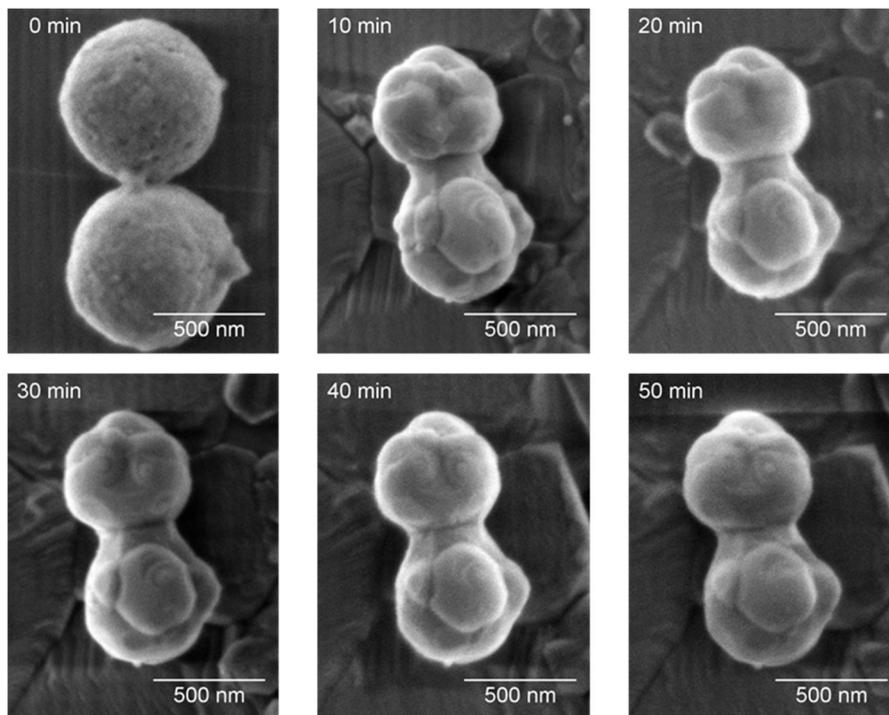


Figure 30 : Evolution d'un échantillon de UO_2 lors d'un traitement thermique ex situ à 1300°C .

Les protocoles *in situ* et *ex situ* ont ainsi pour but l'acquisition de données complémentaires sur les différentes modifications intervenant au cours du stade initial du frittage. En effet, les études *in situ* permettront de suivre en continu l'évolution d'un système donné dans des conditions définies de température et de pression partielle en oxygène (pO_2). Les expériences *ex situ* permettront quant à elles d'observer ces mêmes phénomènes dans des conditions de température ou de pO_2 qu'il n'est pas possible d'atteindre au sein du microscope. De plus, Nkou Bouala [1] a montré que les résultats obtenus en modes *in situ* et *ex situ* conduisaient à l'obtention de données comparables : dans les conditions opératoires utilisées au cours de ce travail, l'effet du faisceau d'électron sur les phénomènes observés pourra donc être considéré comme négligeable. Pour confirmer cela, des essais réalisés à des températures identiques (1200°C) en mode *in situ* et *ex situ* ont été réalisés sur un échantillon de UO_2 . Comme le montrent les images reportées sur la Figure 31, les morphologies finales des deux systèmes sont très similaires et indiquent qu'il n'existe pas de biais significatif lié à la façon dont le traitement thermique est effectué.

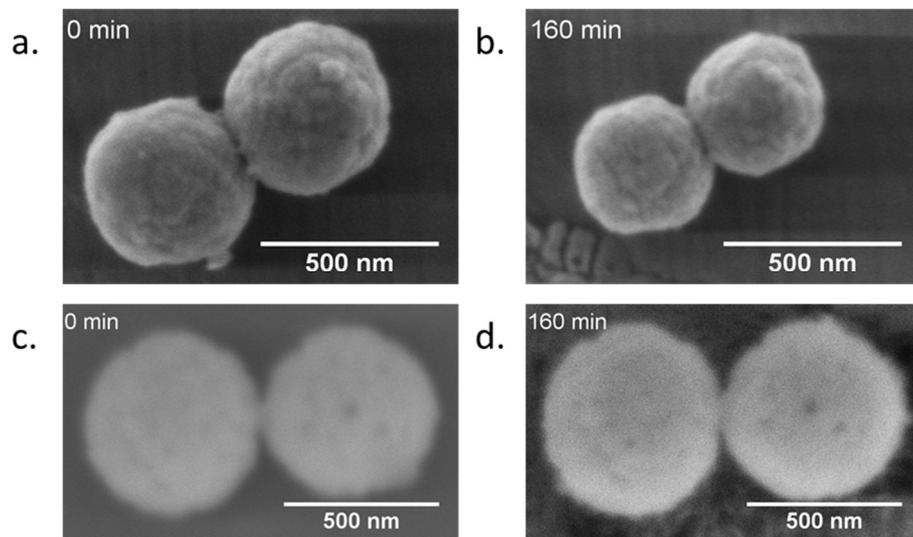


Figure 31 : Comparaison des micrographies enregistrées lors du frittage de UO_2 en mode *in situ* (a. et b.) et *ex situ* (c. et d.) à 1200°C sous vide pendant 160 min.

III. Traitement d'images

Quel que soit le protocole expérimental utilisé, les images enregistrées ont ensuite été exploitées de façon à obtenir des données quantitatives caractéristiques des phénomènes mis en jeu durant le traitement thermique. Lors des travaux précédents [1, 3], différentes procédures ont été développées pour traiter les images obtenues que ce soit sur des systèmes à une ou deux particules.

Pour les systèmes composés de deux grains en contact, les images enregistrées lors des expériences *in situ* ou *ex situ* ont été exploitées par l'intermédiaire d'une procédure en trois étapes. La première, au cours de laquelle les microsphères sont différenciées du fond de l'image, est la segmentation. Dans ce cadre, le logiciel SIP2D (Figure 32), développé en collaboration avec le Service des Technologies de l'Information et de la Communication (STIC) du CEA Marcoule, permet de réaliser un traitement semi-automatique sur un ensemble d'images (appelé pile). Différents outils de traitement d'images permettent alors de créer une frontière distincte entre les objets d'intérêts et le support (Figure 32. b.). Après un temps plus ou moins long en fonction du nombre d'images (environ 10 à 15 minutes pour une cinquantaine d'images), le traitement et les différents algorithmes utilisés, sont déterminés une première fois puis utilisés sur l'ensemble des piles. Les premiers algorithmes vont avoir pour objectif de diminuer le bruit dans les images, en lissant les contrastes mais aussi en améliorant la frontière entre les particules et le support en réalisant une moyenne avec les pixels voisins. Par-là suite, il est nécessaire de définir la zone d'intérêt, par exemple le centre des microsphères. Différents algorithmes vont alors permettre par croissance de champ de trouver la frontière entre les microsphères et le support. La dernière étape consiste à binariser le système puis à réaliser une étape permettant de compléter les zones noires restant dans les particules. Les images segmentées sont alors directement obtenues (Figure 32. c.).

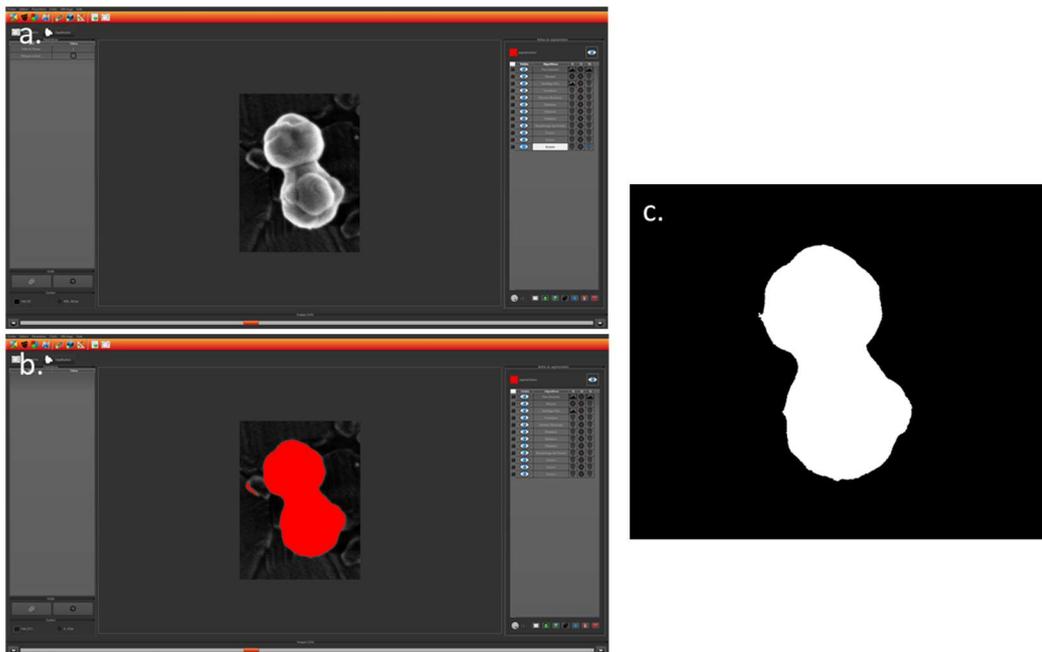


Figure 32 : Captures d'écran du logiciel SIP2D lors d'un traitement d'image : a. Importation de la pile d'images, sélection des différents calculs appliqués sur les images (droite de l'écran); b. Mise en évidence de la zone à segmenter (en rouge) et c. Résultat.

Dans les cas où ce traitement automatique n'est pas applicable, principalement en raison d'une qualité d'image dégradée ou de contrastes trop faibles, le logiciel Fiji [14] a été utilisé. L'utilisation du plugin Trainable Weka Segmentation [15] permet alors de segmenter des piles d'images, mais nécessite plus de puissance de calcul. Il est en revanche possible de définir deux classes de contrastes et de textures sur les différentes images de la série à traiter : l'une représente l'objet (en vert) et la seconde (en rouge) le support (Figure 33. a.). Le logiciel détermine ainsi les images segmentées (ou binarisées) (Figure 33. b.). Pour observer la justesse du traitement réalisé, l'image segmentée est superposée à l'image initiale (Figure 33. c.). On observe alors une correspondance entre le contour de l'image binarisée et l'image initiale.

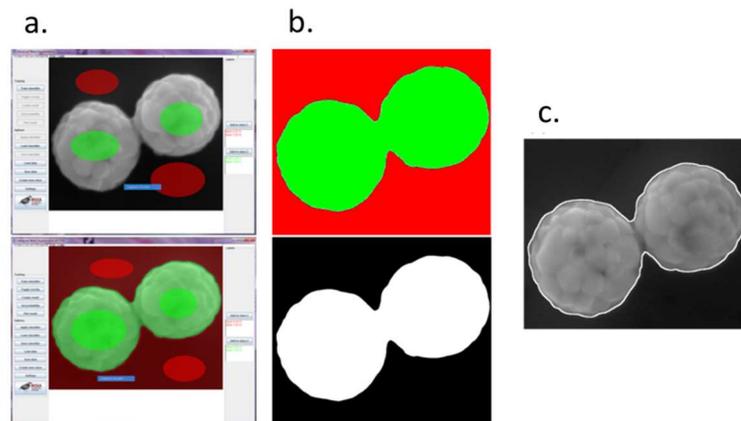


Figure 33 : Segmentation automatique des images MEBE à partir du plugin Trainable Weka Segmentation disponible dans Fiji a. Sélection de différentes classes de textures et contrastes sur l'image, b. Exemple d'images segmentées obtenues après calcul et c. Contour.

Les images segmentées obtenues par l'intermédiaire de ces protocoles sont ensuite utilisées pour la détermination automatique des paramètres généralement utilisés pour décrire le frittage dans le cas de systèmes à deux grains. Pour cela, le logiciel « ImageJu », spécialement dédié à cette étude et à l'exploitation de ces images [16], a été utilisé. Il permet de directement déterminer des données expérimentales quantitatives à partir d'une série de plusieurs images segmentées (Figure 34. a.), telles que la taille du pont, le rayon moyen des grains et la distance entre les centres des grains. La superposition des calques obtenus et des images MEBE initiales a à encore confirmé que les résultats obtenus à la suite des différents traitements numériques étaient cohérents (Figure 34.b.).

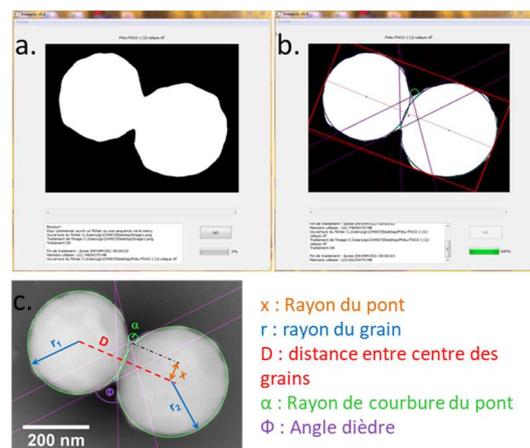


Figure 34 : Exploitation des images segmentées avec le logiciel ImageJu a. Interface du logiciel après importation des images, b. Calque obtenu après calcul et c. Paramètres caractéristiques déterminés après calcul reportés sur l'image initiale.

Références

1. G.I. Nkou Bouala, Premier stade du frittage des dioxydes de lanthanides et d'actinides : Une étude in situ par MEBE à haute température, in ED. 459 : Science chimiques Balard, 2016, Université de Montpellier.
2. G.I. Nkou Bouala, N. Clavier, J. Lechelle, A. Mesbah, N. Dacheux, and R. Podor, In situ HT-ESEM study of crystallites growth within CeO₂ microspheres. *Ceramics International*, 2015. 41(10): p. 14703-14711.
3. G.I. Nkou Bouala, N. Clavier, J. Lechelle, J. Monnier, C. Ricolleau, N. Dacheux, and R. Podor, High-temperature electron microscopy study of ThO₂ microspheres sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017. 37(2): p. 727-738.
4. R. Podor, J. Ravaux, and H-P. Brau, In situ experiments in the scanning electron microscope chamber, in *Scanning electron microscopy. 2012*, InTech.
5. H. Ichinose and G.G. Kuczynski, Role of grain boundaries in sintering. *Acta Metallurgica*, 1962. 10(3): p. 209-213.
6. F. Wakai and K.A. Brakke, Mechanics of sintering for coupled grain boundary and surface diffusion. *Acta Materialia*, 2011. 59(14): p. 5379-5387.
7. G.I. Nkou Bouala, N. Clavier, J. Lechelle, J. Monnier, Ch. Ricolleau, N. Dacheux, and R. Podor, High-temperature electron microscopy study of ThO₂ microspheres sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017. 37(2): p. 727-738.
8. G.D. Danilatos, Introduction to the ESEM instrument. *Microscopy Research and Technique*, 1993. 25(5-6): p. 354-361.
9. D. J. Stokes, Principles and Practice of Variable Pressure/Environmental Scanning Electron Microscopy (VP-ESEM). 2008: John Wiley & Sons LTD.
10. L. Joly-Pottuz, A. Bogner, A. Lasalle, A. Malchere, G. Thollet, and S. Deville, Improvements for imaging ceramics sintering in situ in ESEM. *Journal of Microscopy*, 2011. 244: p. 93-100.
11. R. W. Knowles and T. A. Hardt, High temperature specimen stage and detector for an environmental scanning electron microscope. US Patents, 1996: p. 525-592.
12. R. Podor, D. Pailhon, J. Ravaux, and H. P. Brau, Development of an integrated thermocouple for the accurate sample temperature measurement during high temperature environmental scanning electron microscopy (HT-ESEM) experiments. *Microscopy and Microanalysis*, 2015. 21(2): p. 307-312.
13. S. Ebnasajjad, Handbook of adhesives and surface preparation: technology, applications and manufacturing. 2010: William Andrew. 427.
14. M. D. Abràmoff, P. J. Magalhães, and S. J. Ram, Image processing with ImageJ. *Biophotonics International*, 2004. 11(7): p. 36-42.
15. J. M. Mateos Pérez and J. Pascau, Image processing with ImageJ. 2013: Packt Publishing Ltd.
16. J. Favrichon. 2016; Available from: <https://github.com/jfavrichon/imageju>.

CHAPITRE III : SYNTHÈSE DES
MICROSPHÈRES D'OXYDE D'URANIUM
(UO_2)

Introduction

L'objectif de cette thèse étant de mener une étude expérimentale qui soit réalisée avec des objets de morphologie similaire à celle utilisée dans les modèles mathématiques [1] décrivant la première étape du frittage, il est nécessaire de disposer d'échantillons d'oxyde d'uranium de morphologie contrôlée. Pour atteindre cet objectif, il a fallu mettre au point un protocole de synthèse permettant de préparer des oxydes d'uranium à morphologie sphérique et de taille contrôlée ayant un diamètre inférieur au micromètre.

De nombreuses études s'intéressent à la synthèse d'objets sphériques de tailles variables, de l'échelle nanométrique jusqu'à l'échelle submillimétrique. Dans le cas des oxydes d'actinides, uranium et thorium par exemple, Hudry *et al.* ont montré la possibilité de former des nano-sphères de taille comprise entre 1 et 5 nm par décomposition thermique à 280°C, pendant 30 minutes, d'une solution organique contenant les cations et un mélange de composés présentant un fort pouvoir coordonnant, tel que le benzyle éther, l'acide oléique et l'oleylamine [2-4]. La synthèse d'objets plus gros (100 à 500 µm) est quant à elle connue depuis plus longtemps et est généralement réalisée par voie sol-gel [5, 6]. Enfin, d'autres protocoles permettent l'obtention d'objets allant de 1 µm à 1250 µm [7, 8]. Ces derniers sont basés sur la saturation d'une résine par les cations d'intérêts, cérium et américium par exemple pour Remy *et al.* [7], qui est ensuite traitée thermiquement à haute température.

En revanche, peu d'études reportent la synthèse de particules sphériques ayant des tailles intermédiaires (50 à 2000 nm). La méthode de synthèse par aérosol semble être la voie la mieux adaptée pour obtenir des particules monodisperses, avec un contrôle précis de la taille, cette dernière étant dépendante de la taille des gouttelettes formées avec l'aérosol [8]. Toutefois, ce mode de préparation requiert l'emploi d'un appareillage complexe et volumineux qui peut s'avérer difficilement compatible avec les règles de sécurité en vigueur dans les zones réglementées permettant de travailler avec des radionucléides. Des études ont montré par ailleurs qu'il est possible de contrôler la morphologie de poudres d'oxydes d'actinides préparées par traitement hydrothermal d'un mélange de solutions acides contenant du thorium (IV), de l'uranium (IV) ou de l'uranium (VI), d'un agent complexant (urée) et d'un agent structurant (PEG, glycérol) [9-11]. Cependant, ces méthodes de synthèse conduisent à la formation de sphères poreuses ou de petit diamètre (50 à 250 nm de diamètre) même si Wang *et al.* [12] ont montré qu'il est possible de contrôler précisément la taille des particules obtenues en modifiant certains paramètres expérimentaux, tel que le temps de traitement hydrothermal ou la quantité d'agent formateur ajouté.

Ce chapitre présente donc l'étude multiparamétrique qui a été réalisée pour aboutir à un protocole robuste et répétable permettant la synthèse de microsphères d'oxyde d'uranium. Pour cette étude, l'effet de différents paramètres sur la morphologie des particules, tels que le temps de traitement hydrothermal ainsi que le rapport métal sur ligand, a été étudié. Par la suite, une agitation magnétique a également été ajoutée lors du traitement hydrothermal, afin de contrôler la distribution ainsi que la taille des particules sphériques obtenues. Enfin, le comportement thermique des poudres synthétisées a été examiné afin de mettre en évidence d'éventuelles modifications microstructurales et/ou chimiques.

I. Protocole expérimental

Le protocole de synthèse des microsphères d'oxyde d'uranium développé dans notre étude a été adapté d'après celui reporté par Yang *et al.* [13] pour la formation de microparticules d'oxyde de cérium de taille contrôlée, et basé sur la complexation du cation par l'acide aspartique puis sur la conversion hydrothermale du précurseur obtenu. Des travaux récents ayant montré qu'il était possible de préparer des dioxydes d'actinides *via* la conversion hydrothermale de précurseurs carboxylates [14, 15], une étude multiparamétrique visant à optimiser les conditions opératoires a été entreprise. Une quantité de $1,3 \cdot 10^{-3}$ mole d'acide aspartique, de formule brute C₄H₇NO₄ et de formule développée présentée en Figure 35. a. est dissoute dans 10 mL d'eau. Le pH de cette solution est ensuite stabilisé à 2 par ajout d'une solution d'ammoniaque concentrée à 30%. Une quantité de $4,8 \cdot 10^{-4}$ mole d'une solution chlorhydrique d'uranium (IV) (0,4 - 0,7 mol.L⁻¹) est ensuite ajoutée à cette première solution, goutte à goutte, avec un ajout simultané d'ammoniaque pour maintenir le pH le plus proche possible de 2 (Figure 35. b.). La formation d'un précipité vert est alors rapidement observée dans le bécher. Pour déterminer le rendement de précipitation, un faible volume du surnageant a systématiquement été prélevé puis analysé par spectroscopie PERALS [16].

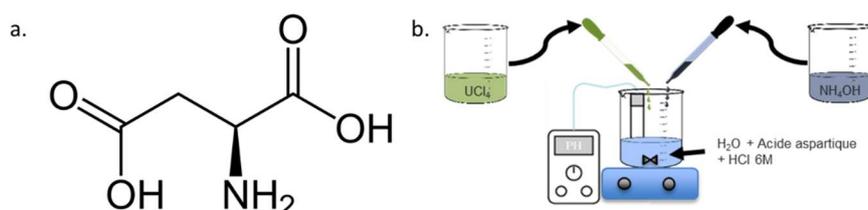


Figure 35 : a. Formule développée de l'acide aspartique et b. Schéma du protocole de synthèse des microsphères d'UO₂.

Suite à la précipitation, l'ensemble du milieu réactionnel contenant le surnageant et le précipité est placé dans le réacteur en téflon d'un autoclave Parr et subit un traitement hydrothermal à 160°C pour des durées allant de 1 à 30 heures. Cette température a été fixée suite aux travaux précédemment réalisés au laboratoire pour la synthèse de microsphères d'oxyde de thorium [14]. Pour une partie des essais réalisés, le mélange réactionnel a été agité lors du traitement hydrothermal par l'intermédiaire d'un agitateur magnétique placé dans l'étuve. À l'issue du traitement, le réacteur est sorti de l'étuve puis refroidi toute une nuit jusqu'à atteindre la température ambiante. Le précipité est ensuite récupéré par centrifugation, lavé deux fois à l'eau déionisée puis deux fois à l'éthanol, et enfin séché 12 heures dans une étuve à 60°C.

En respectant le protocole présenté ci-dessus, il est possible dans certaines conditions d'observer la formation de microsphères. Une étude multiparamétrique a été réalisée afin de déterminer les conditions qui permettront de contrôler précisément la taille et la forme des objets obtenus et de comprendre les mécanismes réactionnels mis en jeu. Ainsi, le temps de traitement thermique, le rapport molaire métal - ligand et la vitesse de l'agitation de la solution lors du traitement hydrothermal ont été examinés successivement.

II. Caractérisation du précipité initial

De façon à mieux comprendre les différents mécanismes mis en jeu au cours de la conversion hydrothermale, le précipité obtenu lors de l'ajout de l'uranium (IV) dans la solution d'acide aspartique, par la suite appelé précipité initial, a tout d'abord été caractérisé à l'aide de différentes techniques, DRX, MEB ou encore RMN du ¹³C.

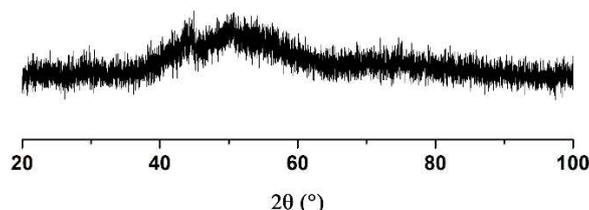


Figure 36 : Diffractogramme de rayons X obtenu sur le précipité initial.

Dans un premier temps, aucun pic de diffraction défini n'a été observé sur le diffractogramme de rayons X enregistré à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 Advance (Cu K α_{1+2} , $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), comme le montre la Figure 36. Ceci est caractéristique d'un composé amorphe ou constitué de cristallites de taille nanométrique. Ces hypothèses ont été confirmées par l'observation des images MEB présentées en Figure 37, où l'on peut voir que la poudre est majoritairement composée de petites cristallites avec une longueur d'une dizaine de nanomètres qui sont rassemblées en agglomérats de taille supérieure à 0,5 μm de diamètre. La morphologie du précipité obtenu n'est pas contrôlée à ce stade.

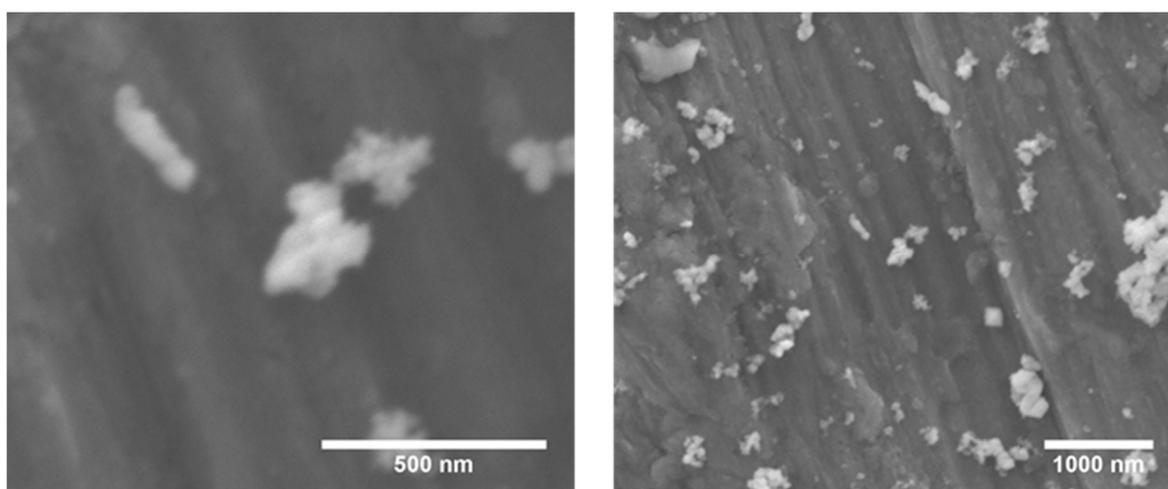


Figure 37 : Images MEB du précipité initial après complexation de U(IV) par l'acide aspartique.

Le précipité a par la suite été caractérisé par RMN du solide du ¹³C et comparé au spectre de référence enregistré sur l'acide aspartique pure (Figure 38). Ce dernier présente quatre signaux : les deux pics à 38 et 50 ppm représentent la chaîne carbonée (CH₂ et CH) tandis que ceux à 172 et 176 ppm sont caractéristiques des deux fonctions acides carboxyliques qui n'ont pas le même

environnement. La structure de l'acide aspartique présentée en Figure 35. a. montre, en effet, qu'une des deux fonctions carboxyliques est voisine d'un groupement -CH-NH₂ tandis que la seconde est voisine avec un -CH₂- . Le spectre obtenu sur le précipité initial présente également ces quatre pics. Néanmoins, ceux-ci apparaissent légèrement décalés, du fait du caractère paramagnétique de l'uranium provoqué par ses électrons libres. Ce phénomène de décalage a été observé par N. Pinna *et al.* sur d'autres composés comme sur l'hybride d'oxyde d'yttrium [17]. En outre, si les deux pics associés à la chaîne aliphatique ne subissent aucune autre modification, ceux corrélés aux fonctions acides carboxyliques présentent un net déplacement, qu'il est possible d'associer à une réaction de complexation de l'uranium (IV) : le composé préparé peut donc être assimilé à un aspartate d'uranium (IV) amorphe. En outre, les deux pics se trouvant décalés, on peut supposer que les deux fonctions acides carboxyliques sont complexées. Ce résultat diffère de ceux obtenus lors de l'étude menée sur l'aspartate de thorium par Clavier *et al.* : dans ce cas, un seul des pics était décalé [14], ce qui correspondait à une fonction monodentate conduisant à la formation d'un complexe moléculaire de formule Th(C₄NO₄H₆)₄.4H₂O. Dans le cas de l'uranium (IV), l'aspartate semble être bidentate, conduisant à une formule de type U(C₄NO₄H₆)₂.nH₂O.

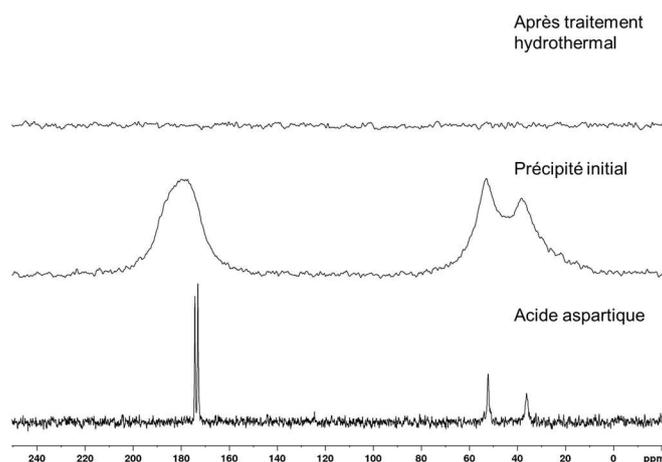


Figure 38 : Spectres de RMN du solide du ¹³C obtenus sur de l'acide aspartique pur, sur le précipité initial obtenu après complexation de U(IV) par l'acide aspartique et sur la poudre obtenue après traitement hydrothermal (T = 160°C, t = 30 heures).

III. Étude multiparamétrique de la conversion hydrothermale

L'objectif de ce travail étant d'obtenir des microsphères d'oxyde d'uranium de taille contrôlée par conversion hydrothermale de l'aspartate d'uranium (IV), il est nécessaire de comprendre l'effet de chacun des paramètres pouvant être adapté lors de cette étape (température, temps de traitement et agitation magnétique) sur la morphologie finale des composés. Une étude récente a mis en avant que la conversion hydrothermale va induire la décomposition directe des carboxylates d'actinides en oxyde [15]. Dans cette étude, les auteurs ont montré que l'hydrolyse de U⁴⁺ après la décomposition du précurseur est fortement liée au pH de la solution. Il a donc dans un premier temps été nécessaire de déterminer les conditions d'acidité optimales pour obtenir un contrôle précis de la morphologie.

III. 1. Impact du pH de la solution

Différents essais de synthèse ont été réalisés en fonction du pH de la solution, les autres paramètres restants inchangés (rapport métal/ligand = 1/3 ; $T = 160^\circ\text{C}$ et $t = 30$ heures). Le pH a ainsi été contrôlé entre 1 et 5 par ajout d'ammoniaque concentrée ou d'acide chlorhydrique 6M. Les images MEB des précipités obtenus après traitement hydrothermal sont présentées sur la Figure 39. Elles mettent en évidence que pour $\text{pH} \geq 3$, le précipité se présente sous la forme d'agglomérats de particules sub-micrométriques. Ce phénomène est probablement dû à une nucléation rapide de $\text{U}(\text{OH})_4$ qui, par la suite, évolue rapidement en dioxyde d'uranium amorphe. Ces observations sont par ailleurs en bon accord avec la littérature, Rai *et al.* ayant montré une hydrolyse rapide de U^{4+} pour des valeurs de pH supérieures à 2 [18], tandis que Neck *et al.* ne notent pas de variation significative de la solubilité de UO_2 amorphe jusqu'à des températures pouvant atteindre 300°C [19]. Pour des milieux réactionnels plus acides ($\text{pH} = 1$ ou 2), le précipité se présente en revanche sous forme de grains sphériques. Néanmoins, à $\text{pH} = 1$, les objets obtenus présentent une grande quantité de porosité, une rugosité importante et sont polydisperses. A l'inverse, à $\text{pH} = 2$, les sphères sont denses et ont une distribution en taille resserrée (Figure 39 a. et b.).

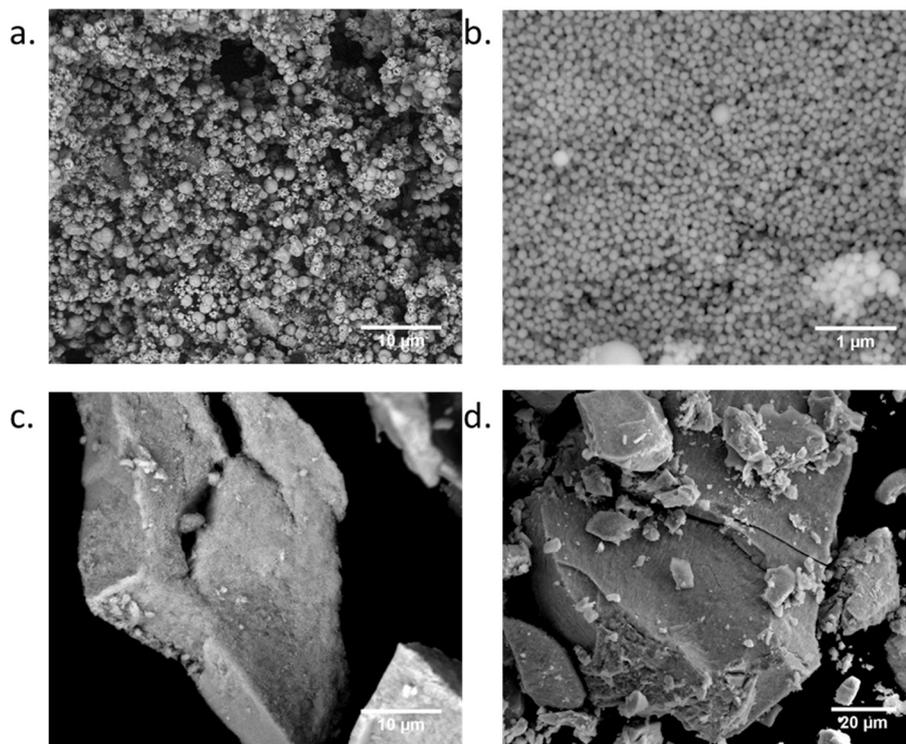


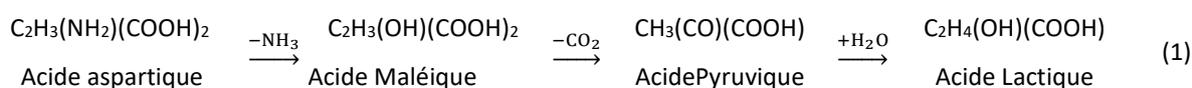
Figure 39 : Images MEB des poudres obtenues après traitement hydrothermal à 160°C pour différents pH initiaux : a. $\text{pH} = 1$; b. $\text{pH} = 2$; c. $\text{pH} = 3$ et d. $\text{pH} = 5$.

Pour la suite de l'étude, la valeur d'un pH de 2 a donc été retenue : l'obtention d'une poudre composée de microsphères a guidé ce choix.

III. 2. Impact du temps de traitement thermique

L'étude de l'impact du temps de traitement thermique a été réalisée pour des durées allant de 1 à 30 heures et un rapport métal/ligand = 1/3. Pour chaque expérience, le surnageant a été analysé

par PERALS [16] pour quantifier la concentration d'uranium restant en solution et déterminer le rendement de la synthèse (Tableau 5). Le rendement de précipitation augmente rapidement durant les premières heures de traitement pour atteindre 99% à partir de 24 heures. En se basant sur ces résultats, il est possible de supposer que les 6 premières heures de traitement hydrothermal correspondent à la décomposition de l'aspartate d'U(IV) suivie d'une hydrolyse partielle de l'uranium tétravalent en solution. Cette hypothèse est confirmée par les données reportées par Faisal *et al.* sur la décomposition de l'acide aspartique en conditions hydrothermales [20]. Les auteurs présentent la décomposition de cet acide comme étant une réaction de déamination irréversible formant de l'acide maléique, qui par la suite se transformerait en acide pyruvique et en acide lactique par une étape de décarboxylation, comme le montre l'équation (1) :



En se basant sur l'énergie d'activation de la réaction de décomposition présentée précédemment ($E_A = 144 \text{ kJ.mol}^{-1}$), il est possible d'estimer le temps nécessaire pour décomposer 99% de l'acide aspartique initial à environ 5h30 à 160°C. Cette valeur constitue donc la durée minimale à considérer dans le cas où l'on souhaite récupérer quantitativement l'uranium(IV) provenant de la décomposition du précurseur aspartate. Ceci est en accord avec les résultats obtenus lors de cette étude (Tableau 5) puisqu'un rendement de précipitation de 99% est atteint après 24h de traitement hydrothermal.

Tableau 5 : Evolution du rendement de précipitation de l'uranium (IV) en fonction du temps de traitement hydrothermal.

Temps de traitement (heures)	Rendement (%)
1	87 ± 2
3	93 ± 2
6	96 ± 1
24	99 ± 2
30	99 ± 2

L'allongement de la durée de traitement hydrothermal s'accompagne en outre d'une modification significative de la morphologie (Figure 40). Après 1 heure (Figure 40. c.), on ne note en effet que peu ou pas de modification en comparaison avec le précipité initial (Figure 40. a. et b.). Pour des temps de traitement hydrothermal compris entre 6 et 24 heures, le précipité amorphe est toujours présent, mais les premiers objets sphériques sont observés (Figure 40. b. et c.). Après 30 heures de traitement, la morphologie des objets synthétisés est radicalement différente : la poudre obtenue est exclusivement constituée de particules sphériques avec des tailles variables comprises entre 200 nm et 1 µm (Figure 40 d.). En prenant ces observations en compte, le temps de traitement hydrothermal retenu pour la suite des expériences a donc été fixé à 30 heures à une température de 160°C.

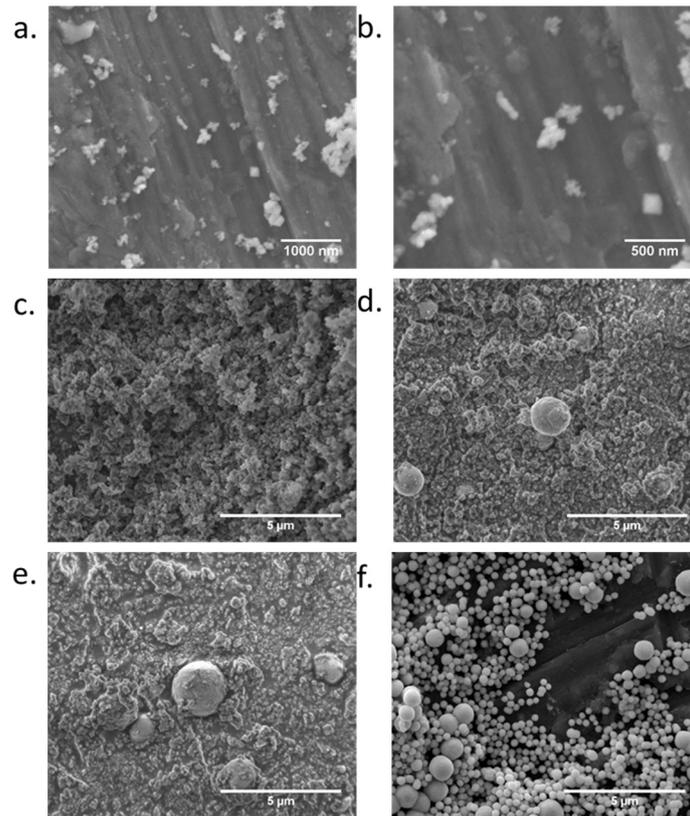


Figure 40 : Images MEB enregistrées sur les composés obtenus lors de synthèses réalisées à différents temps de traitement hydrothermal a. et b. précipité initial, c. = 1 heure ; d. = 6 heures, e. = 24 heures et f. = 30 heures ($160^{\circ}C$, $U/AA = 3$, $rpm = 0$ et $pH = 2$).

Pour les différentes durées de traitement hydrothermal étudiées, les poudres obtenues ont par la suite été caractérisées par DRX. Il est possible de noter que dans tous les cas, les diffractogrammes de rayons X obtenus présentent des pics larges faiblement intenses, caractéristiques d'un échantillon mal cristallisé et/ou constitué de cristallites nanométriques (Figure 41), ce qui est en accord avec les observations MEB réalisées précédemment. Néanmoins, il est possible de noter une évolution de la structure en fonction du temps de traitement. Dans le cas des échantillons traités entre 1 et 3 heures, les diffractogrammes enregistrés présentent des similitudes avec celui reporté pour l'aspartate de thorium dans l'étude de Clavier *et al.* [14]. Ce résultat confirme ainsi que pour des temps de traitement courts (typiquement inférieurs à 6 heures à $160^{\circ}C$), le composé initial n'est pas encore totalement décomposé en oxyde, et l'on peut même observer une cristallisation partielle de l'aspartate d'uranium (IV). Pour des temps de traitement hydrothermal supérieurs ou égaux à 6 heures, les diffractogrammes de rayons X enregistrés montrent les pics caractéristiques de la structure de type fluorine de UO_2 et il n'est plus possible d'observer les pics du précurseur aspartate. Cela confirme qu'il y a une conversion complète du précurseur en oxyde dès 6 heures de traitement. En outre, les diffractogrammes des produits obtenus au-delà de 6 heures de traitement hydrothermal ne présentent pas de différences significatives. La taille des cristallites n'évolue donc plus au cours du temps. Celle-ci a été déterminée par affinement du profil de raies, à l'aide du logiciel FullProf, sur le diffractogramme obtenu après 30 heures de traitement atteint $3,6 \pm 0,3$ nm. Après 30 heures de traitement hydrothermal, les microsphères observées présentent donc une structure multi-échelle, composée d'agrégats de cristallites nanométriques élémentaires, tel que cela a été reporté précédemment pour des composés similaires obtenus par des voies de synthèse différentes [9].

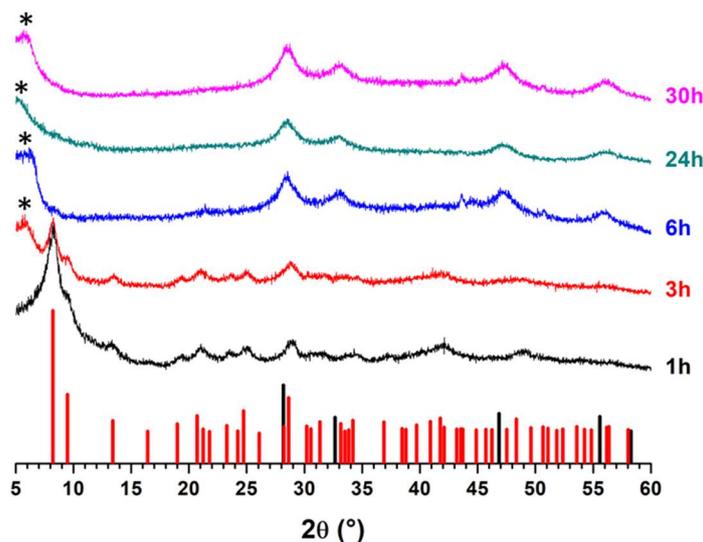


Figure 41 : Diffractogrammes de rayons X enregistrés sur les poudres obtenues après différents temps de traitement hydrothermal. Pour comparaison en rouge les pics de diffraction de l'aspartate de thorium [14] et en noir UO_2 (ICDD 01-071-4823). * Représente le signal de diffusion dû à l'utilisation d'un dôme anticontamination.

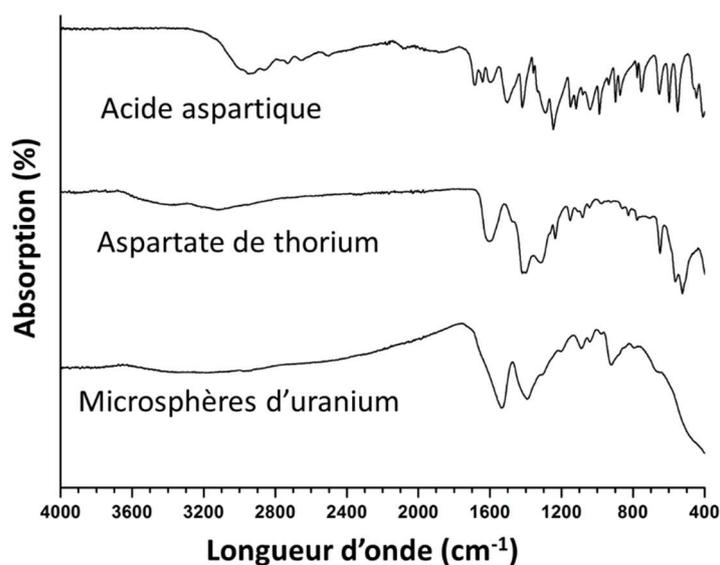


Figure 42 : Spectre FTIR enregistré sur les microsphères de UO_2 obtenues après conversion hydrothermale de l'aspartate d'uranium (IV) (160°C , 30 heures) comparé aux spectres de l'acide aspartique et de l'aspartate de thorium d'après Clavier et al. [14].

Le produit obtenu après 30 heures de traitement hydrothermal a été analysé par spectroscopie FTIR. Le spectre enregistré montre des bandes de vibrations à 1550 et 1350 cm^{-1} qui mettent en évidence la présence de résidus organiques à la surface ou dans les particules de UO_2 (Figure 42). En outre, le spectre enregistré apparaît similaire à celui de l'aspartate de thorium [14]. Ainsi, les bandes de vibrations aux environs de 1475 et 3120 cm^{-1} , observées sur le spectre de l'acide aspartique pur et caractéristiques de la fonction amine [21] sont absentes. Cette observation est en accord avec les mécanismes de décomposition de l'acide aspartique en conditions hydrothermales présentés par Faisal *et al.* [20], majoritairement basés sur la déamination. La partie organique demeurant au sein des microsphères de UO_2 serait donc un acide dicarboxylique, sous-produit de la décomposition de l'acide

aspartique. Cette hypothèse semble être confirmée par la présence des bandes de vibration aux environs de 1400 et 1600 cm^{-1} , qui peuvent être attribuées aux vibrations d'élongation des groupements carboxylate. Dans le même temps, le spectre de RMN du ^{13}C enregistré sur le même composé ne montre aucun signal significatif (Figure 38). La quantité de résidus organiques subsistant dans l'échantillon après conversion hydrothermale de l'aspartate d'uranium (IV) reste donc très faible.

III. 3. Impact du rapport molaire Uranium / Acide aspartique

La décomposition du précurseur aspartate d'uranium (IV) va jouer un rôle important dans la morphologie finale de l'oxyde obtenu. Des expériences réalisées avec des rapports molaires uranium sur ligand (M/L) différents au sein du milieu réactif initial ont été menées pour comprendre l'impact de ce paramètre sur la forme, mais aussi sur la taille, des particules obtenues. Afin de comparaison, un premier test a été réalisé sans ajout d'acide aspartique : dans ce cas, le pH de la solution chlorhydrique d'uranium (IV) a simplement été ramené à 2 avant traitement hydrothermal. Lors des autres expériences, une variation du rapport M/L allant de $1/2$ à $1/3$ a été considérée.

L'ensemble des poudres obtenues a été analysé par diffraction des rayons X (Figure 43). La Figure 43.a. met en avant la formation de l'oxyde d'uranium même en l'absence d'acide aspartique. La Figure 43.b. représente quant à elle les résultats obtenus en présence de l'acide aspartique : il est là aussi possible d'observer la présence des pics caractéristiques de la structure fluorine de UO_2 . L'acide aspartique n'intervient donc pas dans la formation de l'oxyde d'uranium, mais va avoir un rôle de formateur permettant d'orienter la morphologie des objets précipités.

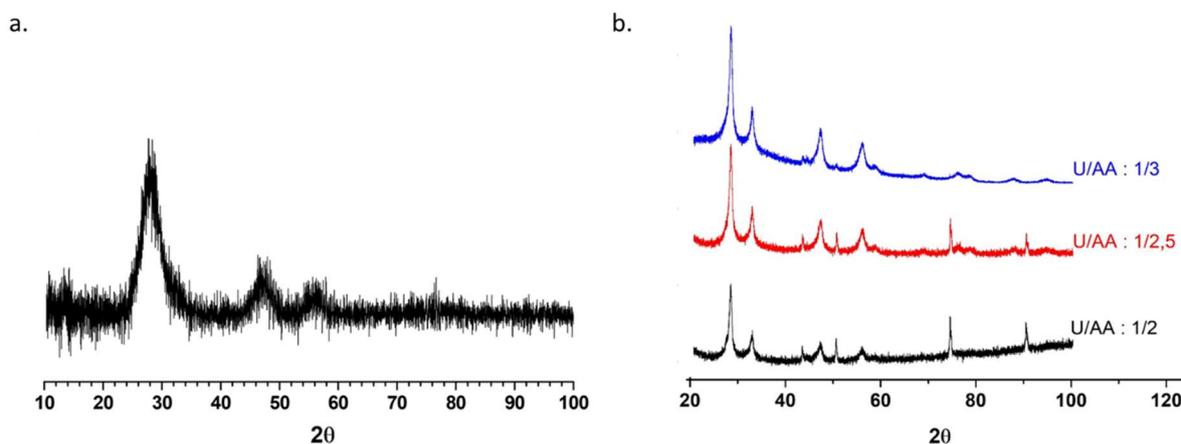


Figure 43 : Évolution des diffractogrammes de rayons X en fonction du rapport uranium / acide aspartique a. $M/L = 1/0$ et b. $1/3 < M/L < 1/2$ ($T = 160^\circ\text{C}$, $t = 30 \text{ h}$, $\text{pH} = 2$).

Chacune des poudres synthétisées a également été observée par MEB (Figure 44). La poudre obtenue sans ajout d'acide aspartique est constituée de grains de taille nanométrique, semblables à ceux observés par Martinez *et al.* lors de la synthèse d'oxyde d'uranium par voie hydroxyde [22].

A l'inverse, l'introduction de l'acide aspartique dans le milieu réactionnel initial conduit systématiquement à la formation de microsphères de UO_2 , et ceci quel que soit le rapport initial métal / ligand. Les produits de décomposition du ligand organique jouent ainsi probablement un rôle d'agent stabilisant permettant de contrôler l'agrégation des cristallites nanométriques jusqu'à l'obtention des microsphères. Le rapport M/L modifie néanmoins fortement la taille et la distribution des particules obtenues. De façon à caractériser plus précisément la taille des objets formés, le diamètre des particules a été déterminé par traitement d'images sur des populations contenant un minimum de 300 objets. Cette méthode a permis de suivre l'évolution de la distribution en taille en fonction des conditions de synthèse. Ainsi, pour des conditions stœchiométriques ($M/L = 1/2$, en considérant la formation du composé $\text{U}(\text{C}_4\text{NO}_4\text{H}_5)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) ou un excès de 25% ($M/L = 1/2,5$), la poudre obtenue est bien constituée de particules sphériques mais dont la distribution en taille est très dispersée.. L'échantillon est ainsi majoritairement composé de petites particules, dont le diamètre est typiquement compris entre 20 et 150 nm, mais contient également des microsphères plus grosses d'approximativement 700 nm de diamètre. Ces dernières ne sont pas présentes en grand nombre mais représentent en revanche une part importante du volume de matière préparé (Figure 45). Dans le cas d'un excès de 50% en acide aspartique ($M/L = 1/3$), la distribution en taille des particules obtenues est cette fois-ci relativement homogène et faiblement dispersée. Une analyse statistique a alors montré que la distribution du diamètre des particules suivait une loi gaussienne, associée à une valeur moyenne de 440 ± 40 nm. La dispersion étant inférieure à 10%, il est alors possible de considérer l'échantillon comme étant monodisperse.

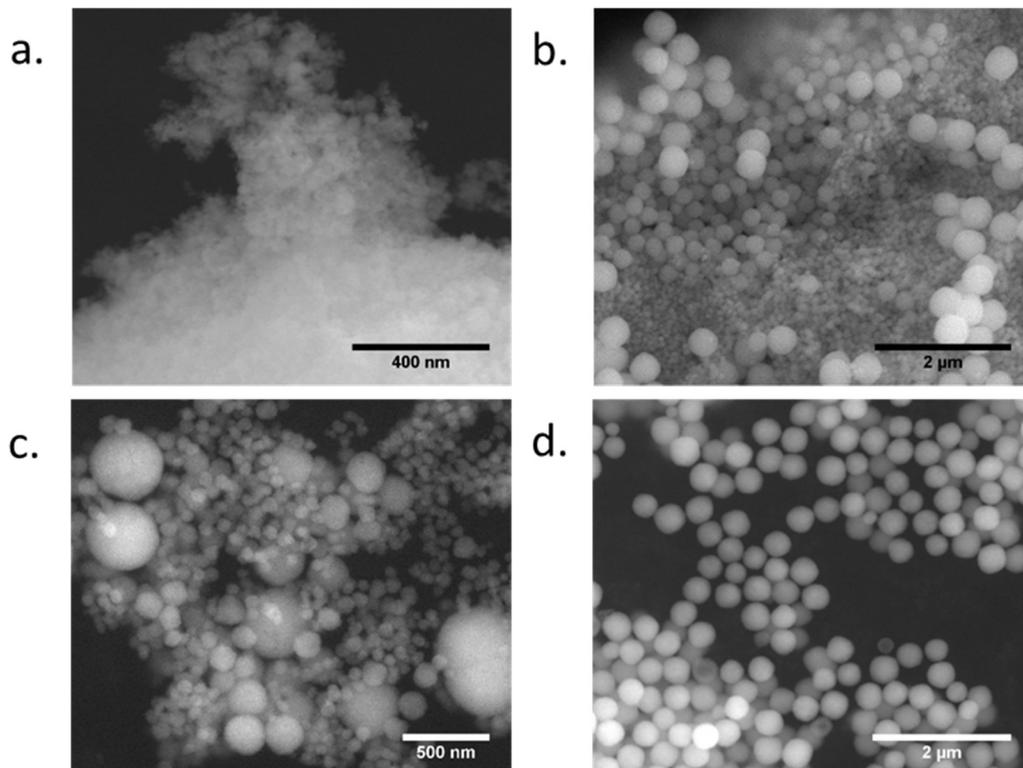


Figure 44 : Images MEB enregistrées sur les poudres obtenues après traitement hydrothermal (160°C, 30 heures) avec des rapports métal/ligands différents a. sans acide aspartique ; b. $M/L = 1/2$; c. $M/L = 1/2,5$ et d. $M/L = 1/3$.

Il est possible de noter un lien entre l'augmentation de l'excès en acide aspartique avec celui de la taille moyenne des particules obtenues, passant de 100 nm en conditions stœchiométriques à

400 nm pour un excès de 50%. En se basant sur ces résultats, le rapport molaire 1/3 entre uranium (IV) et acide aspartique semble être le plus approprié pour préparer des échantillons de poudres monodisperses et a été retenu pour le reste de l'étude.

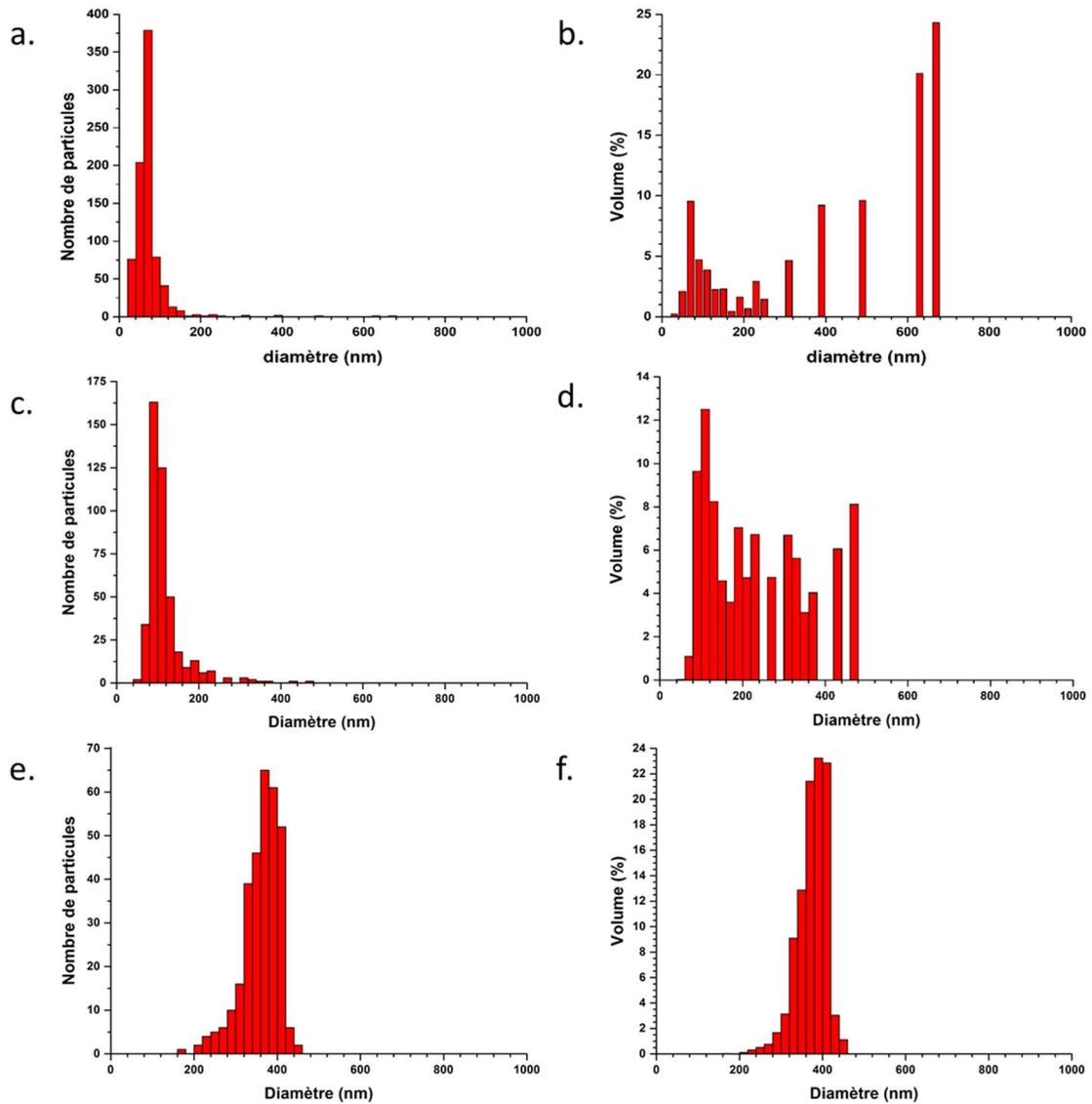


Figure 45 : Distribution en nombre et en volume de la taille des particules en fonction du rapport métal/ligand a. et b. $M/L = 1/2$; c. et d. $M/L = 1/2,5$; e. et f. $M/L = 1/3$.

III. 4. Effet de l'agitation magnétique

Le dernier paramètre étudié est l'impact de l'agitation magnétique au cours du traitement hydrothermal sur la morphologie des poudres préparées. Ce paramètre est utilisé pour contrôler l'agrégation des cristallites en microsphères et mieux maîtriser la taille des particules finales obtenues. Afin de disposer d'un paramètre quantitatif indépendant de la géométrie du réacteur employé, la vitesse d'agitation a été exprimée à l'aide du nombre de Reynolds d'agitation (Re_a). Cette grandeur est dérivée du nombre de Reynolds conventionnel et est liée à la vitesse d'agitation et non plus à la vitesse d'écoulement, permettant ainsi de décrire le comportement d'un fluide dans un réacteur agité. Elle est définie en utilisant l'équation suivante :

$$Re_a = \frac{N \times D^2}{\nu} \quad (2)$$

Où N est la vitesse de rotation (rpm) du barreau magnétique, comprise entre 200 et 1100 rpm lors de cette étude, et D la longueur de ce dernier (m). Un agitateur magnétique de 12 mm a été utilisé. Ce dernier représente en effet la moitié de la taille du réacteur, ce qui permet la création de deux zones d'agitation, une dite de « vortex libre » et une seconde dite de « vortex forcé » comme le décrivent Bertrand *et al.* [23]. Enfin, ν représente la viscosité cinématique du fluide ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Dans le cas présenté ici, le liquide utilisé a été assimilé à de l'eau pure, et la valeur de viscosité utilisée a été estimée d'après l'étude de Deguchi *et al.* [24] à $\nu = 1,9 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 160°C .

En se basant sur ces conditions, une agitation d'environ 200 rpm correspond à un Re_a inférieur à 2000, ce qui est caractéristique d'un flux laminaire. Dans ce cas particulier, le diamètre des particules varie de 400 nm en l'absence d'agitation jusqu'à 1200 nm pour une agitation de 200 rpm. Ainsi, dans le cas d'un régime laminaire au sein du réacteur (zone bleue de la Figure 46. a.), l'agglomération des cristallites est favorisée et induit une croissance des particules produites. Pour une agitation comprise entre 200 et 800 rpm ($2000 < Re_a < 10\,000$), le diamètre des particules est stabilisé autour de 1,5 μm (zone verte de la Figure 46). Il est important de noter que dans ces conditions, l'écart de la distribution autour du diamètre moyen des particules est important. Cela pourrait s'expliquer par la mise en place d'un régime de transition entre les flux laminaire et turbulent, ce régime n'ayant pas directement d'impact visible sur les mécanismes de croissance mis en jeu.

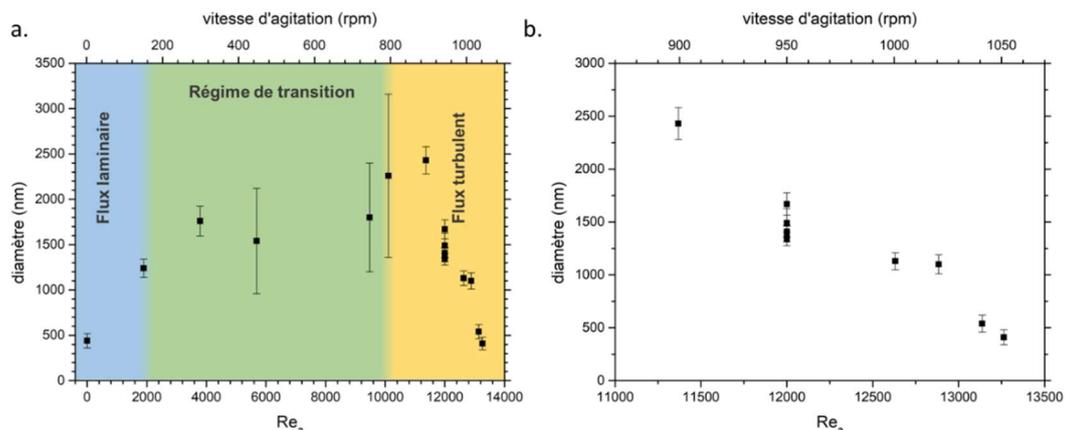


Figure 46 : Évolution du diamètre des microsphères de UO₂ en fonction du nombre de Reynolds d'agitation (Re_a) et de la vitesse d'agitation correspondante (a.) et zoom sur la zone de régime turbulent ($T = 160^\circ\text{C}$, $t = 30$ heures et $M/L = 1/3$) (b.)

Enfin, pour les vitesses d'agitation les plus fortes (zone jaune de la Figure 46), caractérisées par $Re_a > 10^4$, un flux turbulent s'établit dans le réacteur. Celui-ci conduit à une variation linéaire du diamètre des particules sphériques de UO₂ en fonction du nombre de Reynolds d'agitation (Figure 46. b.). Ainsi, lorsque la vitesse d'agitation augmente de 900 à 1100 rpm, la taille des particules diminue de 2500 nm à 400 nm. Cette variation peut s'expliquer par la force de cisaillement due au régime turbulent qui devient plus importante que les forces permettant l'assemblage des cristallites [25]. En outre, plusieurs expériences ont été réalisées pour une même valeur d'agitation afin d'étudier la reproductibilité du protocole de synthèse. Les expériences réalisées à 950 rpm ($Re_a = 12\,000$) ont alors montré l'obtention de particules de diamètres similaires (1340 ± 65 , 1390 ± 80 et 1410 ± 50 nm). L'agitation magnétique mise en place lors du traitement hydrothermal permet donc un contrôle précis de la taille des microsphères formées par cette voie de synthèse.

IV. Comportement en température des particules d' UO_2

Les particules sphériques obtenues après traitement hydrothermal contiennent des résidus organiques et/ou de l'eau. Un traitement thermique supplémentaire doit donc être réalisé en vue d'obtenir un oxyde UO_2 pur. Afin d'en préciser les conditions, des mesures thermogravimétriques (TG) réalisées sous atmosphère inerte, couplées à une mesure de spectrométrie de masse, ont été réalisées. Le thermogramme présenté sur la Figure 47 montre que la perte de masse se fait principalement en deux étapes, dans un premier temps entre 100 et 200°C puis entre 200 et 400°C. En comparant ces données avec les mesures réalisées par spectrométrie de masse, la première étape peut être associée à la déshydratation de l'échantillon et la seconde à la décomposition des résidus organiques.

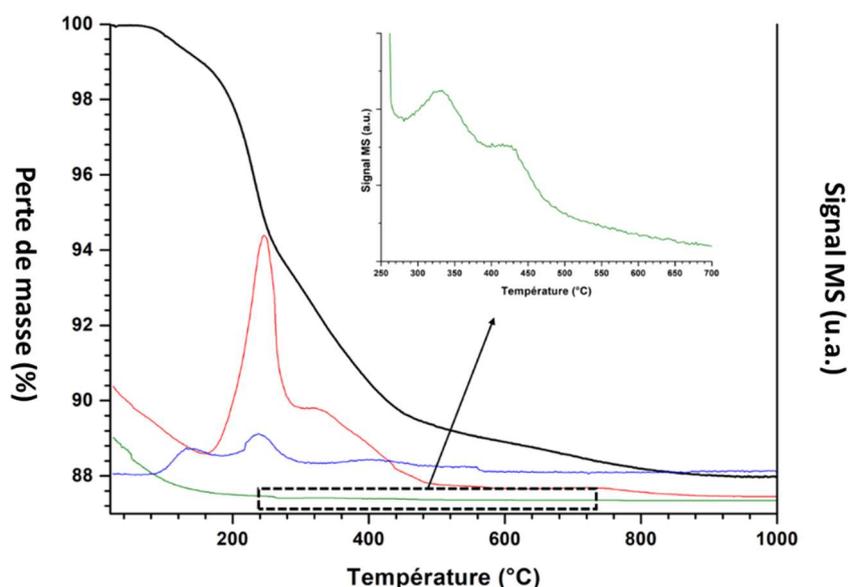


Figure 47 : Analyse TG (courbe noire) couplée avec la spectrométrie de masse de l'eau (en bleu) du $\text{CO} + \text{CO}_2$ (en rouge) et $\text{NO} + \text{NO}_2$ (en vert) sur les sphères d' UO_2 préparées par conversion hydrothermale à 160°C pendant 30 heures

Ainsi, la première perte de masse observée entre 100 et 200°C correspond à la perte de 0,2 molécules d'eau par unité formulaire UO_2 [19]. Cette faible hydratation est en accord avec la formation d'un hydroxyde $\text{U}(\text{OH})_4$ suivie de son vieillissement en oxyde hydraté $\text{UO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

La seconde perte de masse observée entre 200 et 400°C est corrélée avec l'émission concomitante des gaz H_2O , CO et CO_2 . On ne note en outre qu'un faible dégagement de NO et NO_2 lors de la décomposition des résidus organiques, qui confirme bien la déamination des groupements aspartate lors du traitement hydrothermal. Cependant, la perte de masse associée au départ des résidus organiques demeure importante, et correspond à environ 10% de la masse initiale. Il est de plus possible d'observer une légère modification de la pente suivie par la perte de masse ce qui semble montrer que la décomposition des résidus organiques se produit en deux étapes. Ceci peut être associé à la présence de différentes molécules organiques ou à la formation d'un intermédiaire réactionnel au cours de la décomposition thermique comme cela a déjà été observé lors de la décomposition des oxalates d'actinides, avec la formation de composés de type carbonate ou oxo-carbonate [26, 27].

Enfin, une très faible perte de masse (d'environ 2%) est observée pour des températures comprises entre 500 et 1000°C. Cette dernière est caractérisée par un faible dégagement de CO et de CO_2 et peut être associée à l'élimination du carbone résiduel présent dans l'échantillon. En effet, la décomposition thermique d'un précurseur de dioxyde MO_2 obtenu par une voie humide basée sur la précipitation de carboxylates, dont les oxalates, est systématiquement associée à la présence de carbone amorphe dans les oxydes finaux [28, 29]. En se basant sur ces résultats, il est possible de conclure que les résidus organiques ne sont pas seulement présents à la surface des sphères d' UO_2 où ils vont contrôler la morphologie des objets formés, mais également au sein des microsphères elles-mêmes, en étant potentiellement adsorbés sur les cristallites élémentaires. Cependant, la quantité de carbone résiduel présent dans l'échantillon est relativement faible, et il est possible de confirmer la formation d'un oxyde UO_2 pur après un traitement thermique complémentaire sous argon à 600°C. Des images MEB ont alors été enregistrées afin d'observer l'évolution de la morphologie de l'échantillon en fonction de la température (entre 600 et 1200°C) (Figure 48).

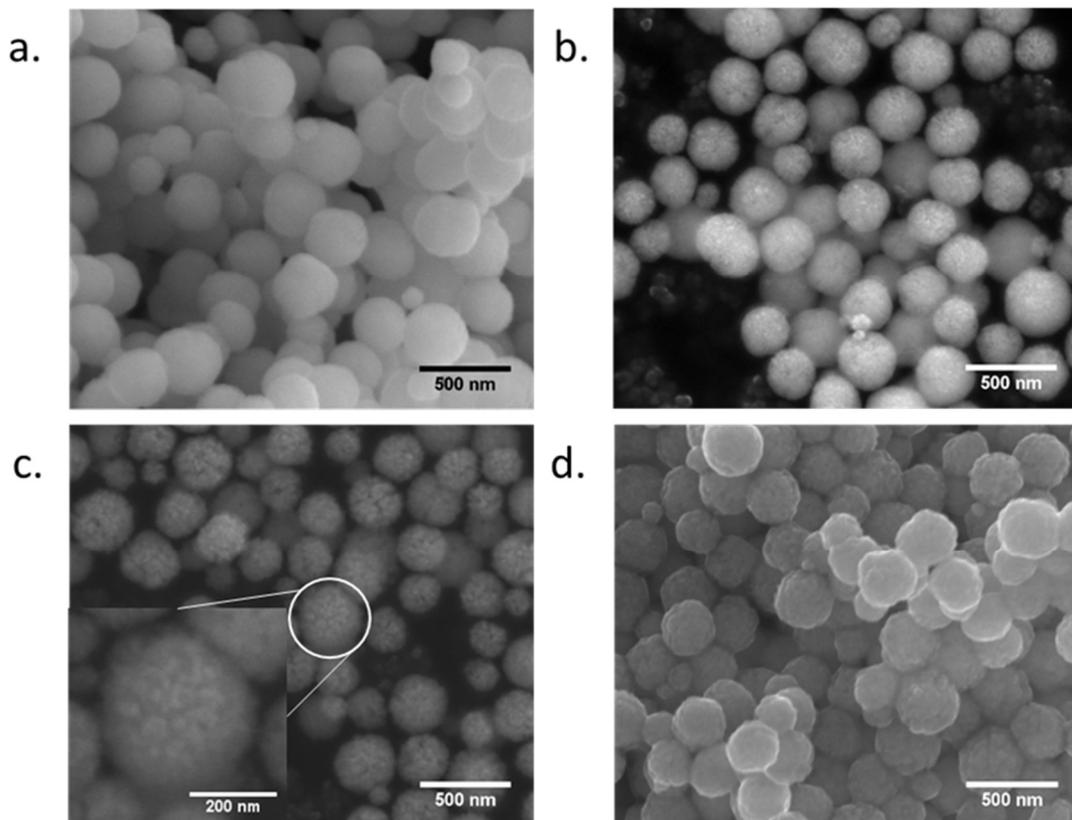


Figure 48 : Série d'images MEB enregistrées sur les sphères d' UO_2 obtenues après traitement hydrothermal ($T = 160^\circ\text{C}$, $t = 30$ heures, $M/L = 3$) puis traitées thermiquement sous argon à a. 600°C ; b. 800°C ; c. 1000°C et d. 1200°C .

Après un traitement thermique à 600°C (Figure 48. a.), malgré la perte d'eau et l'élimination de 10% de la masse initiale sous forme de résidus organiques, la morphologie sphérique de l'échantillon est conservée. L'hypothèse principale est que les molécules gazeuses de H_2O , de CO et de CO_2 peuvent être évacuées par les micro- et méso-porosités présentes dans et entre les cristallites constituant les grains. De tels réseaux poreux ont en effet déjà été observés sur des microsphères de CeO_2 et ThO_2 [30, 31].

Dans un second temps, pour des températures allant jusqu'à 1000°C, la morphologie des agrégats évolue significativement, probablement du fait de la croissance des cristallites formant les grains. Ces observations sont en accord avec ce qui peut être observé sur des composés de type fluorite MO₂ (ou M = Ce ou/et Th), pour lesquels la taille des grains n'évolue que peu lorsque la température de traitement thermique reste inférieure à 700°C [32, 33]. A l'inverse, pour des températures plus élevées, la diffusion à l'état solide est activée et accélère significativement la croissance des cristallites.

Dans le cadre de cette étude, les grains obtenus après traitement thermique au-delà de 800°C présentent une morphologie dite de « mûre » comme on l'observe sur la zone agrandie de la Figure 48.c., avec des cristallites d'une taille comprise entre 20 et 50 nm agglomérées sous forme de sphères. La morphologie sphérique des échantillons est donc conservée pour toutes les températures explorées, y compris à 1200°C. Pour cette température élevée, il est alors possible d'observer l'initiation du phénomène de frittage, comme le montre la formation de nombreux cous entre les particules sur la Figure 48. d.

Conclusion

Cette étude a permis de mettre au point un protocole de synthèse original et reproductible de microsphères d'UO₂ de taille contrôlée par l'intermédiaire de la conversion en conditions hydrothermales de l'aspartate d'uranium(IV). Ce dernier a simplement été obtenu par le mélange d'une solution d'uranium(IV) en milieu chlorhydrique avec de l'acide aspartique et se présente initialement sous la forme d'un composé amorphe ne présentant pas de morphologie définie. La conversion en UO₂ est par la suite assurée par un traitement hydrothermal à 160°C au cours duquel le groupement aspartate est décomposé, notamment *via* une réaction de déamination, puis la précipitation de l'oxyde d'uranium(IV) est opérée par hydrolyse. Une étude multiparamétrique a ensuite permis de déterminer les conditions optimales permettant la formation d'une poudre de morphologie et de taille contrôlées. Ainsi, si un traitement hydrothermal de 6h permet d'assurer la conversion de la totalité du précurseur, il est nécessaire de prolonger ce temps de traitement jusqu'à 30 heures pour n'obtenir que des objets sphériques. En outre, la distribution en taille des particules semble être contrôlée par le rapport métal / ligand initial. Des particules monodisperses, présentant une dispersion d'environ 10 % sur le diamètre des particules, sont ainsi obtenues en utilisant un rapport métal / ligand de 1/3, soit 50 % d'excès en ligand.

L'ajout d'une étape d'agitation magnétique lors du traitement hydrothermal permet de plus d'apporter un contrôle de la taille des particules formées. Dans le cas où le milieu est soumis à un régime turbulent, correspondant à un nombre de Reynolds d'agitation (Re_a) supérieur à 10^4 , une variation linéaire de la taille des particules formées en fonction de la vitesse d'agitation a pu être mise en évidence. Ce protocole permet ainsi la synthèse de particules présentant une taille comprise entre 400 et 2500 nm dans une gamme de vitesse d'agitation allant de 1050 à 900 rpm. Il a de plus été démontré que ce protocole de synthèse est robuste et reproductible, ne présentant qu'une très faible variation de la valeur du diamètre moyen d'une synthèse à l'autre. Pour la suite de cette étude, les

conditions de synthèse retenues correspondent ainsi à une température de 160°C, un pH de 2, un rapport uranium/acide aspartique de 1/3, un temps de traitement hydrothermal de 30 heures et une vitesse d'agitation de 1050 rpm permettant la formation de microsphères d'oxyde d'uranium d'environ 700 nm de diamètre, permettant de réaliser des observations *in situ* dans de bonnes conditions.

Enfin, il est important de noter qu'au-delà du préalable indispensable que cette étape constitue pour l'étude *in situ* de la première étape du frittage, la mise au point d'un protocole de synthèse reproductible de microsphères de UO₂ peut également trouver des applications dans d'autres domaines nécessitant des particules bien définies en forme et en taille. On peut ainsi citer à titre d'exemple le développement et la qualification de méthodes analytiques visant à déterminer l'isotopie de matières fissiles, notamment dans le cadre du contrôle des garanties internationales opéré par l'AIEA.

Références

1. J. Léchelle, S. Martin, R. Boyer, and K. Saikouk, A sub-granular scale model for solid state free sintering : results on the evolution of two grains *Journal of Chemical Technology & Metallurgy*, 2014. 49(3): p. 263-274.
2. D. Hudry, C. Apostolidis, O. Walter, T. Gouder, E. Courtois, C. Kübel, and D. Meyer, Non-aqueous Synthesis of Isotropic and Anisotropic Actinide Oxide Nanocrystals. *Chemistry—A European Journal*, 2012. 18(27): p. 8283-8287.
3. D. Hudry, C. Apostolidis, O. Walter, T. Gouder, A. Janssen, E. Courtois, C. Kübel, and D. Meyer, Synthesis of transuranium-based nanocrystals via the thermal decomposition of actinyl nitrates. *RSC Advances*, 2013. 3(40): p. 18271-18274.
4. D. Hudry, C. Apostolidis, O. Walter, A. Janßen, D. Manara, J.-C. Griveau, E. Colineau, T. Vitova, T. Prüßmann, and D. Wang, Ultra-Small Plutonium Oxide Nanocrystals: An Innovative Material in Plutonium Science. *Chemistry—A European Journal*, 2014. 20(33): p. 10431-10438.
5. H. Daniels, S. Neumeier, A. Bukaemskiy, G. Modolo, and D. Bosbach, Fabrication of oxidic uranium-neodymium microspheres by internal gelation. *Progress in Nuclear Energy*, 2012. 57: p. 106-110.
6. A. Kumar, J. Radhakrishna, N. Kumar, R.V. Pai, J. Dehadrai, A. Deb, and S. Mukerjee, Studies on preparation of (U_{0.47},Pu_{0.53})O₂ microspheres by internal gelation process. *Journal of Nuclear Materials*, 2013. 434(1-3): p. 162-169.
7. E. Remy, S. Picart, S. Grandjean, T. Delahaye, N. Herlet, P. Allegri, O. Dugne, R. Podor, N. Clavier, and P. Blanchart, Calcined resin microsphere pelletization (CRMP): A novel process for sintered metallic oxide pellets. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012. 32(12): p. 3199-3209.
8. R. Middendorp, M. Dürr, A. Knott, F. Pointurier, D.F. Sanchez, V. Samson, and D. Grolimund, Characterization of the aerosol-based synthesis of uranium particles as a potential reference material for microanalytical methods. *Analytical Chemistry*, 2017. 89(8): p. 4721-4728.
9. G.I. Nkou Bouala, N. Clavier, R. Podor, J. Cambedouzou, A. Mesbah, H.-P. Brau, J. Léchelle, and N. Dacheux, Preparation and characterisation of uranium oxides with spherical shapes and hierarchical structures. *CrystEngComm*, 2014. 16(30): p. 6944-6954.
10. L. Wang, R. Zhao, C.-Z. Wang, L.-Y. Yuan, Z.-J. Gu, C.-I. Xiao, S.-A. Wang, X.-W. Wang, Y.-I. Zhao, and Z.-F. Chai, Template-Free Synthesis and Mechanistic Study of Porous Three-Dimensional Hierarchical Uranium-Containing and Uranium Oxide Microspheres. *Chemistry—A European Journal*, 2014. 20(39): p. 12655-12662.
11. R. Zhao, L. Wang, Z.-j. Gu, L.-y. Yuan, C.-I. Xiao, Y.-I. Zhao, Z.-f. Chai, and W.-q. Shi, A facile additive-free method for tunable fabrication of UO₂ and U₃O₈ nanoparticles in aqueous solution. *CrystEngComm*, 2014. 16(13): p. 2645-2651.
12. L. Wang, R. Zhao, X-N Wang, L. Mei, L-Y Yuan, S-A Wang, Z-F Chai, and W-Q Shi, Size-tunable synthesis of monodisperse thorium dioxide nanoparticles and their performance on the adsorption of dye molecules. *CrystEngComm*, 2014. 16(45): p. 10469-10475.
13. Z. Yang, L. Liu, H. Liang, H. Yang, and Y. Yang, One-pot hydrothermal synthesis of CeO₂ hollow microspheres. *Journal of Crystal Growth*, 2010. 312(3): p. 426-430.
14. N. Clavier, J. Maynadié, A. Mesbah, J. Hidalgo, R. Lauwerier, G.I. Nkou Bouala, S. Parrès-Maynadié, D. Meyer, N. Dacheux, and R. Podor, Thorium aspartate tetrahydrate precursor to

- ThO₂ : Comparison of hydrothermal and thermal conversions. *Journal of Nuclear Materials*, 2017. 487: p. 331-342.
15. O. Walter, K. Popa, and O. Blanco, Hydrothermal decomposition of actinide (IV) oxalates: a new aqueous route towards reactive actinide oxide nanocrystals. *Open Chemistry*, 2016. 14(1): p. 170-174.
 16. N. Dacheux and J. Aupiais, Determination of uranium, thorium, plutonium, americium, and curium ultratraces by photon electron rejecting α liquid scintillation. *Analytical Chemistry*, 1997. 69(13): p. 2275-2282.
 17. N. Pinna, G. Garnweitner, P. Beato, M. Niederberger, and M. Antonietti, Synthesis of Yttria-Based Crystalline and Lamellar Nanostructures and their Formation Mechanism. *Small*, 2005. 1(1): p. 112-121.
 18. D. Rai, A.R. Felmy, and J.L. Ryan, Uranium (IV) hydrolysis constants and solubility product of UO₂.xH₂O (am). *Inorganic Chemistry*, 1990. 29(2): p. 260-264.
 19. V. Neck and J.I. Kim, Solubility and hydrolysis of tetravalent actinides. *Radiochimica Acta*, 2001. 89(1): p. 1-16.
 20. M. Faisal, N. Sato, A.T. Quitain, H. Daimon, and K. Fujie, Reaction kinetics and pathway of hydrothermal decomposition of aspartic acid. *International Journal of Chemical Kinetics*, 2007. 39(3): p. 175-180.
 21. M. Nazir and I.I. Naqvi, Synthesis and characterization of uranium (IV) complexes with various amino acids. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2010. 14(1): p. 101-104.
 22. J. Martinez, N. Clavier, A. Mesbah, F. Audubert, X.L. Goff, N. Vigier, and N. Dacheux, An original precipitation route toward the preparation and the sintering of highly reactive uranium cerium dioxide powders. *Journal of Nuclear Materials*, 2015. 462: p. 173-181.
 23. M. Bertrand, E. Plasari, O. Lebaigue, P. Baron, N. Lamarque, and F. Ducros, Hybrid LES-multizonal modelling of the uranium oxalate precipitation. *Chemical Engineering Science*, 2012. 77: p. 95-104.
 24. S. Deguchi, S.K. Ghosh, R.G. Alargova, and K. Tsujii, Viscosity measurements of water at high temperatures and pressures using dynamic light scattering. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006. 110(37): p. 18358-18362.
 25. M.-H. Sung, I.-S. Choi, J.-S. Kim, and W.-S. Kim, Agglomeration of yttrium oxalate particles produced by reaction precipitation in semi-batch reactor. *Chemical Engineering Science*, 2000. 55(12): p. 2173-2184.
 26. GK. Çilgi, H. Cetişli, and R. Donat, Thermal and kinetic analysis of uranium salts. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2014. 115(2): p. 2007-2020.
 27. R. Orr, H. Sims, and R. Taylor, A review of plutonium oxalate decomposition reactions and effects of decomposition temperature on the surface area of the plutonium dioxide product. *Journal of Nuclear Materials*, 2015. 465: p. 756-773.
 28. J. Martinez, N. Clavier, T. Ducasse, A. Mesbah, F. Audubert, B. Corso, N. Vigier, and N. Dacheux, From uranium (IV) oxalate to sintered UO₂ : Consequences of the powders' thermal history on the microstructure. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015. 35(16): p. 4535-4546.
 29. C. Chambon, S. Vaudez, and JM. Heintz, De-densification mechanisms of yttria-doped cerium oxide during sintering in a reducing atmosphere. *Journal of the American Ceramic Society*, 2018. 101(11): p. 4956-4967.

30. G.I. Nkou Bouala, N. Clavier, J. Lechelle, J. Monnier, C. Ricolleau, N. Dacheux, and R. Podor, High-temperature electron microscopy study of ThO₂ microspheres sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017. 37(2): p. 727-738.
31. G.I. Nkou Bouala, N. Clavier, J. Lechelle, A. Mesbah, N. Dacheux, and R. Podor, In situ HT-ESEM study of crystallites growth within CeO₂ microspheres. *Ceramics International*, 2015. 41(10): p. 14703-14711.
32. L. Claparede, N. Clavier, N. Dacheux, A. Mesbah, J. Martinez, S. Szenknect, and P. Moisy, Multiparametric dissolution of thorium–cerium dioxide solid solutions. *Inorganic Chemistry*, 2011. 50(22): p. 11702-11714.
33. L. Claparede, N. Clavier, N. Dacheux, P. Moisy, R. Podor, and J. Ravaux, Influence of crystallization state and microstructure on the chemical durability of Cerium–Neodymium mixed oxides. *Inorganic Chemistry*, 2011. 50(18): p. 9059-9072.

CHAPITRE IV : ETUDE DE L'ÉTAPE
INITIALE DU FRITTAGE DE
MICROSPHERES DE UO_2

Introduction

Les différents protocoles de synthèse et d'observation mis au point et décrits lors des chapitres précédents permettent d'envisager l'étude *in situ* de la première étape du frittage de $\text{UO}_{2\pm x}$ par MEBE-HT. Le dioxyde d'uranium étant fortement sensible à l'oxydation, différentes atmosphères d'étude ont été sélectionnées de façon à caractériser l'étape initiale du frittage pour des composés de stœchiométrie variable, allant d'un oxyde légèrement sous-stœchiométrique à U_3O_8 . Le rapport molaire O/U, qui rend compte de la stœchiométrie de l'oxyde, évolue en effet en fonction de la pression partielle en oxygène [1]. En se basant sur l'étude de Guéneau *et al.*, différentes atmosphères ont ainsi été sélectionnées de façon à réaliser des observations pour des systèmes dont la stœchiométrie est maîtrisée. Un traitement sous vide dans la chambre du microscope (correspondant à une pression partielle en oxygène d'environ 10^{-20} Pa) devrait ainsi conduire à un oxyde légèrement sous-stœchiométrique. A l'inverse, l'utilisation de trois atmosphères oxydantes permettra de travailler avec des oxydes présentant une sur-stœchiométrie plus ou moins importante en fonction de la valeur de $p\text{O}_2$: 150 Pa d'un mélange gazeux humidifié (N_2 / 5% H_2 / 0,2% H_2O) soit 10^{-10} Pa $p\text{O}_2$, 100 Pa d'un mélange contenant du dioxygène (N_2 / 1000 ppm O_2) soit 10^{-1} Pa de $p\text{O}_2$ et 120 Pa d'air soit 25 Pa de $p\text{O}_2$ (voir tableau 4 du Chapitre II page 50). Pour confirmer que les atmosphères sélectionnées permettent la formation des oxydes souhaités, une caractérisation de la poudre après traitement thermique a tout d'abord été entreprise. Le suivi *in situ* par MEBE-HT de la première étape du frittage a par la suite été réalisé pour chacune des atmosphères d'intérêt. Des paliers isothermes ont ainsi été réalisés à différentes températures afin de déterminer l'énergie d'activation associée à l'étape initiale du frittage pour chacune des atmosphères considérées, d'une part, et d'identifier les mécanismes de diffusion prépondérants, d'autre part. En outre, des expériences complémentaires ont également été réalisées en MET-HR-HT de façon à observer les phénomènes mis en jeu à l'échelle atomique lors de l'étape initiale du frittage de $\text{UO}_{2\pm x}$.

I. Caractérisation des oxydes formés à l'issue des traitements thermiques

I. 1. Détermination par simulation CALPHAD

Dans un premier temps, la détermination précise de la stœchiométrie des oxydes d'uranium en fonction des atmosphères et des températures de traitements thermiques considérées, a été réalisée par simulation CALPHAD en collaboration avec Stéphane Gossé (CEA Saclay – DEN/DPC/SCCME/LM2T). Les modélisations des coupes des zones d'intérêt du diagramme de phase U-O ont été réalisées en tenant compte des quatre atmosphères de travail retenues pour cette étude : sous vide, soit environ 10^{-20} Pa d' O_2 ; 150 Pa d'un mélange gazeux humidifié ($N_2 + 5\%H_2 + 0,2\%H_2O$), soit 10^{-10} Pa d' O_2 ; 100 Pa d'un mélange d'azote et d'oxygène pour 10^{-1} Pa d' O_2 et finalement 120 Pa d'air, soit 25 Pa d' O_2 . Les différents résultats obtenus sont présentés sur la Figure 49. Les différents domaines de températures sont choisis en fonction des limites technologiques des outils utilisés. Le choix des conditions expérimentales est aussi fait de façon à permettre la réalisation des observations *in situ* et l'enregistrement de séries d'images montrant les phénomènes d'intérêt : le système ne doit donc pas atteindre son état d'équilibre trop rapidement ni trop lentement.

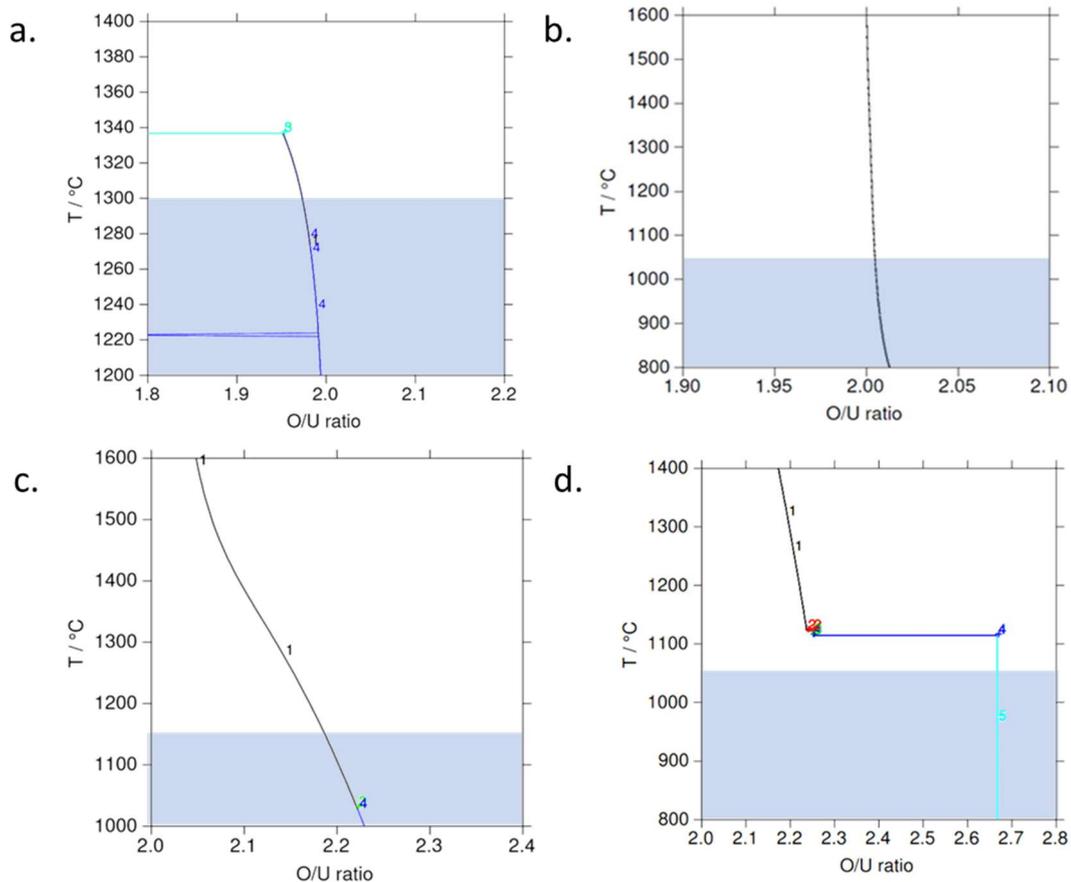


Figure 49 : Coupes des zones d'intérêt du diagramme de phase U-O obtenues par calcul CALPHAD pour les différentes atmosphères : a. 10^{-20} Pa O_2 ; b. 10^{-10} Pa O_2 ; c. 10^{-1} Pa O_2 et d. 25 Pa O_2 . Les zones en bleu représentent les domaines de température utilisés lors de cette étude. NB. : La forte diminution du rapport O/U à une valeur de 1,8 observée à $T=1225^\circ C$ sur la figure a. est liée à une instabilité du code de calcul.

Les résultats obtenus confirment que, pour chaque atmosphère considérée, le composé obtenu ne présente pas la même stœchiométrie. Dans le cas de calculs réalisés avec la plus faible $p\text{O}_2$, la modélisation du diagramme de phase indique que l'oxyde formé est légèrement sous-stœchiométrique dans la gamme de température considérée (Figure 49a). Dans ces conditions, la composition de référence retenue est de $\text{UO}_{1,99}$. Il convient de noter ici qu'il ne sera pas possible de déterminer expérimentalement précisément la nature de l'oxyde obtenu. En effet, l'oxyde sous-stœchiométrique obtenu à haute température, subit une réoxydation rapide lors de sa remise à l'air, conduisant à la formation de UO_{2+x} .

Dans le cas d'une très faible quantité d'oxygène (10^{-10} Pa) (Figure 49b), le diagramme de phase modèle montre qu'il y a formation d'un oxyde très faiblement sur-stœchiométrique dont la composition peut être estimée à $\text{UO}_{2,01}$. Lorsque le diagramme de phase est modélisé en considérant une atmosphère contenant 10^{-1} Pa d' O_2 , les résultats indiquent que l'oxyde de composition $\text{UO}_{2,21}$ est stable (Figure 49c). Enfin, la Figure 49. d. présente la coupe du diagramme de phase U-O obtenue lors du calcul avec 25 Pa d' O_2 . Dans la gamme de température d'intérêt, l'échantillon change de structure pour aboutir à la formation de U_3O_8 . Cet oxyde est un mélange d'uranium au degré d'oxydation IV et au degré d'oxydation VI (2 U^{VI} et 1 U^{IV}) mais il peut aussi se présenter sous un mélange d'uranium V et d'uranium VI, comme le rappelle Kvashnina *et al.* [2]. Les diagrammes de phases modélisés ont donc permis de montrer que, pour les différentes conditions expérimentales retenues, la stœchiométrie des oxydes d'uranium varie de $\text{UO}_{1,99}$ à U_3O_8 , ce qui permettra de réaliser des expériences de frittage sur une large gamme de compositions.

1. 2. Détermination par DRX

1. 2. a. Détermination expérimentale des structures

Les données obtenues par le biais de la modélisation du diagramme de phase U-O ont été confortées par la réalisation d'expériences de calcination *in situ*. Ces dernières ont été réalisées directement dans la chambre du microscope électronique à balayage équipé d'un four haute température, dans des conditions identiques à celles retenues pour les observations *in situ* (qui sont celles qui ont été retenues pour modéliser les coupes du diagramme de phases). Une fois la poudre d'oxyde d'uranium calcinée pendant 60 minutes environ, elle est refroidie puis sortie de la chambre du MEB pour être analysée directement par diffraction des rayons X. La Figure 50 regroupe ainsi les diffractogrammes de rayons X obtenus sur les poudres traitées thermiquement en fonction des différentes conditions de calcination.

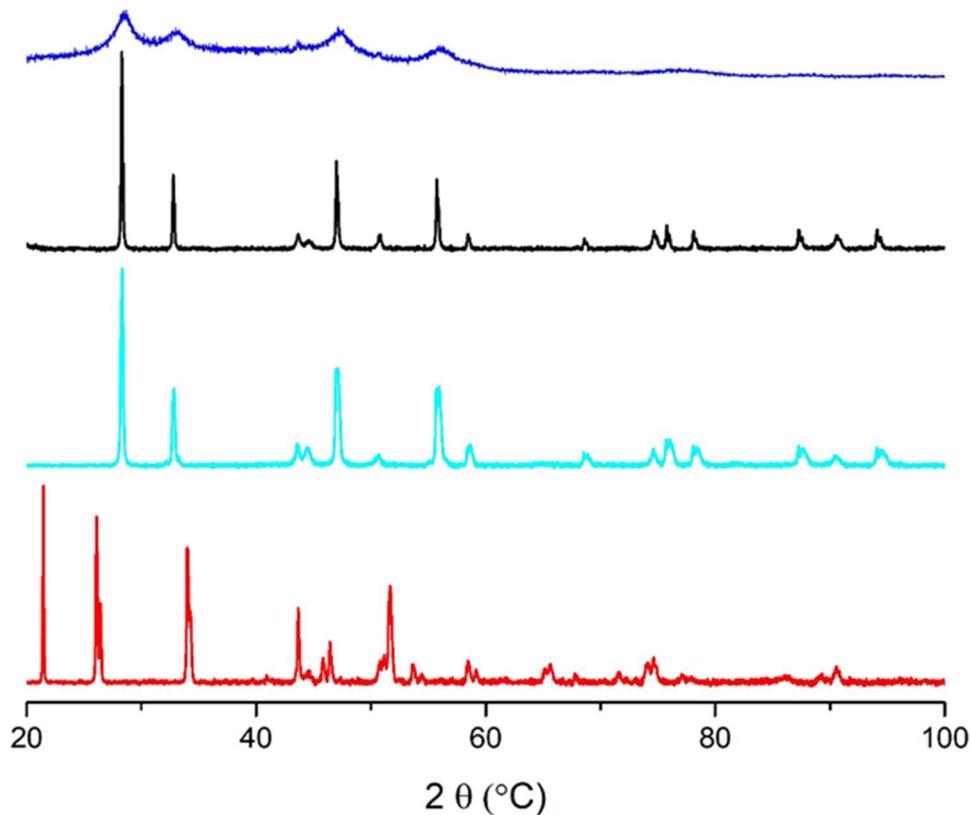


Figure 50 : Diffractogrammes de rayons X des poudres obtenus après synthèse (bleu), et après calcination d'environ 60 min avec le mélange gazeux humidifié (10^{-10} Pa O_2) à 1050°C (noir), avec le mélange azote et 1000 ppm O_2 (10^{-1} Pa O_2) à 1050°C (cyan) et sous air (25 Pa O_2) à 1000°C (rouge).

Le diffractogramme de rayons X de la poudre obtenue par synthèse hydrothermale met en évidence les pics caractéristiques de la structure fluorine de UO_2 . Ils présentent cependant un fort élargissement dû à une faible taille des domaines cohérents. En comparaison, les diffractogrammes collectés après calcination des poudres présentent des pics beaucoup plus fins : il y a donc eu une croissance des domaines cohérents (cristallites) lors de l'étape de traitement thermique à haute température.

L'ensemble des diffractogrammes de rayons X enregistrés sur les poudres après calcination a été exploité pour réaliser des affinements par la méthode de Rietveld. Dans chacun des cas, les paramètres de maille ont été déterminés. Les valeurs obtenues sont reportées dans le Tableau 6 et peuvent ainsi être comparées avec les données disponibles dans la littérature afin d'estimer la stœchiométrie des oxydes obtenus en fonction de l'atmosphère utilisée durant le traitement thermique.

Tableau 6 : Récapitulatif des paramètres de maille déterminés par affinement de Rietveld à partir des diffractogrammes de rayons X des poudres préparées dans les différentes conditions expérimentales considérées. Comparaison avec les données disponibles dans la littérature.

Données	Conditions	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
Ce travail	10 ⁻¹⁰ Pa O ₂	5,4704(1)			163,7(1)
UO _{2,00} [3]		5,4713(1)			163,781(1)
Ce travail	10 ⁻¹ Pa O ₂	5,4447(1)			161,41(1)
Pas de valeur directement comparable reportée dans la littérature					
Ce travail	25 Pa O ₂	4,1443(2)	11,8763(4)	6,7443(2)	331,95(2)
α - U ₃ O ₈ [4]		4,1469(5)	11,960(2)	6,716(1)	333,09(3)

Après calcination sous une atmosphère contenant 10⁻¹⁰ Pa de O₂ à T=1050°C, le diffractogramme de rayons X indique qu'un oxyde de composition proche de UO₂ est obtenu. Si de nombreux auteurs ont caractérisé les paramètres de maille du dioxyde stœchiométrique UO_{2,00} [5-7], les résultats les plus récents sont ceux obtenus par Leinders *et al.* [3]. La comparaison des paramètres de maille déterminés par affinement Rietveld avec les valeurs reportées par Leinders *et al.* montre qu'il n'y a qu'un faible écart entre les 2 jeux de données, ce qui laisse supposer que l'échantillon obtenu après calcination dans ces conditions est proche de la stœchiométrie. D'autres auteurs ayant déterminé les paramètres d'oxydes faiblement sur-stœchiométriques [8, 9] ont montré que les valeurs des paramètres de maille sont alors très proches de celles déterminées lors de cette étude (a = 5,4706 ± 0,0002 Å, V = 163,718 ± 0,016 Å³). Dans ces conditions opératoires, la stœchiométrie de l'échantillon est donc comprise entre UO_{2,00} et UO_{2,01}, en bon accord avec les données de simulation.

Dans le cas où le traitement thermique est réalisé à 1050°C sous 10⁻¹ Pa de O₂, les valeurs des paramètres de maille déterminées ne correspondent pas exactement à des valeurs reportées dans la littérature. Cependant différentes études, dont celles de Gronvold *et al.* [5] et de Elorrieta *et al.* [10], ont montré que la variation du paramètre de maille de UO_{2+x} est linéaire sur trois intervalles différents des valeurs de x : le paramètre de maille est décroissant pour des valeurs de x comprises entre 0 et 0,13, croissant pour des valeurs de x comprises entre 0,13 et 0,17 puis une dernière zone décroissante entre 0,17 et 0,25. En se basant sur les résultats de Gronvold *et al.*, reportés dans le Tableau 7, la sur-stœchiométrie de l'échantillon calciné sous 10⁻¹ Pa de O₂ a été estimée à x = 0,21. Une nouvelle fois, ce résultat apparaît en très bon accord avec les données issues des modèles thermodynamiques.

Tableau 7 : Récapitulatif des données reportées par Gronvold *et al.* [5]

Stœchiométrie	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
UO _{2,2}	5,4462	5,4462	5,4462	161,54
UO _{2,25}	5,4411	5,4411	5,4411	161,09

Le dernier diffractogramme présenté, enregistré sur la poudre obtenue après calcination à 1000°C, sous 25 Pa de O₂, présente les pics caractéristiques de la structure de α-U₃O₈, qui cristallise dans le système hexagonal (groupe d'espace C2mm). Les paramètres de maille déterminés par affinement par la méthode de Rietveld sont similaires à ceux reportés dans l'étude de Loopstra *et al.* [4] (Tableau 6). Cela confirme la formation de α-U₃O₈ dans les conditions opératoires retenues.

L'utilisation de différentes compositions de gaz lors des traitements thermiques permet donc de contrôler la stœchiométrie de l'oxyde d'uranium dans une large gamme. Pour les deux atmosphères avec les pressions partielles en dioxygène les plus faibles ($p_{O_2} = 10^{-20}$ et 10^{-10} Pa), il n'a pas été possible, sur la base des données expérimentales, de déterminer précisément la stœchiométrie des échantillons après calcination. Pour la suite de cette étude, les valeurs des coefficients stœchiométriques déterminés par modélisation seront donc retenues pour ces deux cas. Pour les deux atmosphères correspondant aux pressions partielles en oxygène les plus élevées, les valeurs des coefficients stœchiométriques déterminées à partir des paramètres de maille sont similaires aux valeurs obtenues par modélisation des coupes dans le diagramme de phases U-O. Cette étude préliminaire a permis, pour chacune des atmosphères retenues pour mener l'étude du premier stade de frittage des oxydes d'uranium, de déterminer la stœchiométrie précise de l'échantillon. Les valeurs sont reportées dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Récapitulatif des compositions des gaz employés, des pressions associées et des valeurs des coefficients stœchiométriques déterminés en fonction de la composition de l'atmosphère (expérimentalement et par modélisation).

Composition du gaz	P totale (Pa)	P(O ₂) (Pa)	Composition (DRX)	Composition (Modèle)
Vide poussé	10 ⁻²⁰	10 ⁻²⁰	Non déterminé	UO _{1,99}
N ₂ + 5%H ₂ + 0,2%H ₂ O	150	10 ⁻¹⁰	UO _{2,00} - UO _{2,01}	UO _{2,01}
N ₂ + 0,1%O ₂	100	10 ⁻¹	UO _{2,21}	UO _{2,21}
air	120	25	α-U ₃ O ₈	α-U ₃ O ₈

I. 2. b. Evolution de la taille des cristallites

Les affinements Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X obtenus à partir du composé initial (issu de la synthèse hydrothermale) et des divers échantillons calcinés ont également permis de déterminer la taille des cristallites (Tableau 9).

Tableau 9 : Taille moyenne des cristallites au sein des différents échantillons obtenus à l'issue des traitements thermiques et nombre estimé de cristallites dans une microsphère d'oxyde d'uranium de 700 nm de diamètre.

Échantillon	Diamètre domaine cohérent (nm)	Nombres de cristallites
Initial	3,6 ± 0,3	(7,6 ± 0,7) 10 ⁶
UO _{2,01} (1050°C)	89 ± 9	480 ± 50
UO _{2,21} (1050°C)	89 ± 3	490 ± 20
α - U ₃ O ₈ (1000°C)	78 ± 18	720 ± 160

Les analyses de l'oxyde d'uranium initial montrent que la taille de cristallite est d'environ 3,6 ($\pm 0,3$) nm. Après calcination, cette valeur augmente fortement pour atteindre 80 à 90 nm selon les conditions considérées. La taille des cristallites étant connue, il est alors possible de déterminer le nombre de cristallites contenues dans des microsphères d'oxydes d'uranium ayant un diamètre de 700 nm qui constitueront l'objet de base de cette étude. Les microsphères directement issues du procédé de synthèse hydrothermale présentent un grand nombre de cristallites (environ $8 \cdot 10^6$), ce qui est cohérent avec les pics larges observés sur les diffractogrammes de rayons X. Lors des traitements thermiques, les cristallites subissent une étape de croissance, comme le montrent les résultats présentés dans le Tableau 9. Le nombre de cristallites va donc décroître jusqu'à une valeur proche de 500. Ces informations permettent de mettre en évidence que, lors de l'observation de l'étape initiale du frittage, des mécanismes de réarrangement cristallin seront probablement en compétition avec le(s) mécanisme(s) diffusif(s) de frittage, comme cela a déjà été mis en évidence pour le frittage de deux microsphères de CeO₂ [11]. Dans le cadre de cette étude, il ne sera pas possible de réaliser le suivi de la croissance de la taille des cristallites au sein d'une seule microsphère, comme cela a pu être fait par Nkou Bouala *et al.* [12]. En effet, dans l'étude reportée ici, toutes les expériences sont réalisées *in situ* dans le MEB environnemental et la qualité des images enregistrées lors des premiers instants n'est pas suffisante pour visualiser les cristallites.

II. Etude du mécanisme de frittage de $UO_{1,99}$ sous vide

II. 1. Expériences *in situ* en MEBE-HT

De façon à s'affranchir des potentiels phénomènes d'oxydation de l'uranium(IV), l'étude de la première étape du frittage de deux microsphères de $UO_{1,99}$ a tout d'abord été entreprise sous vide ($pO_2 = 10^{-20}$) en utilisant un protocole similaire à celui mis en œuvre dans la thèse de Nkou Bouala [11]. Comme expliqué précédemment, les images ont été enregistrées tout au long du traitement thermique sur le palier isotherme. La Figure 51 présente ainsi, à titre d'exemple, quelques images enregistrées lors d'une expérience réalisée à 1015°C.

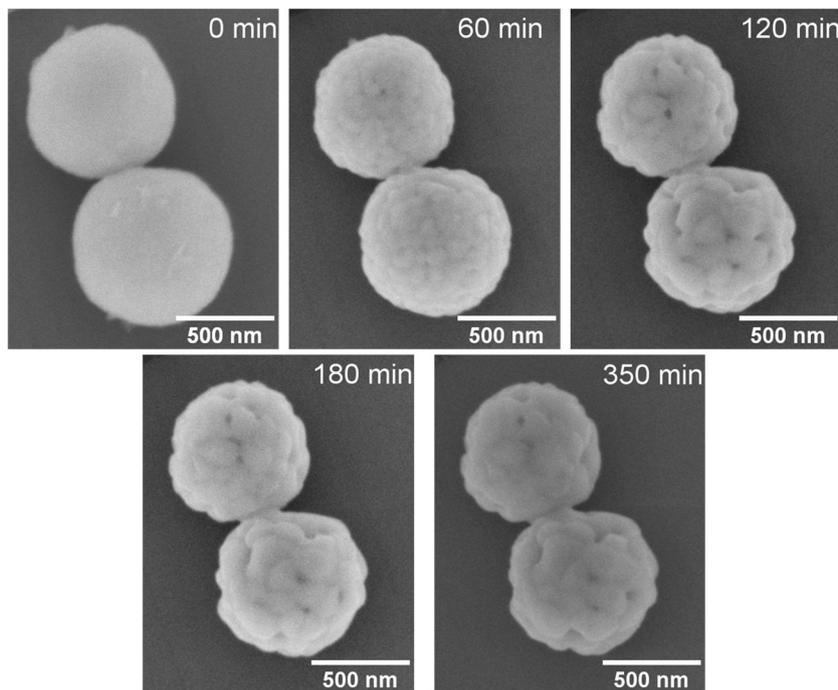


Figure 51 : Observations *in situ* par MEBE-HT d'un système de deux microsphères de $UO_{1,99}$ à 1015°C sous vide.

Ces images permettent en premier lieu de suivre l'évolution de la morphologie des cristallites dans chacune des deux microsphères. En effet, si la qualité de l'imagerie et la taille des cristallites (proche de 4 nm) ne rendent pas leur observation possible sur l'échantillon de départ, elles sont en revanche observables à la surface des microsphères après 60 minutes de traitement thermique. Leur taille augmente avec le temps d'expérience jusqu'à atteindre une valeur maximale, comme discuté précédemment. De façon générale, deux mécanismes distincts permettent de décrire l'étape de croissance des cristallites, comme l'ont montré Nkou Bouala *et al.* lors de l'étude de la croissance des cristallites dans des microsphères d'oxydes de cérium et Huang *et al.* dans leur étude sur des nanocristaux de ZnS [12, 13]. Dans un premier temps, les cristallites vont croître par des mécanismes de réarrangement mécanique, processus également appelé « oriented attachment ». Nkou Bouala *et al.* [12] ont notamment montré l'existence de rotations entre les cristallites révélées par la modification de contrastes d'imagerie lors de la collecte des électrons rétrodiffusés en MEB. Le second processus de croissance est basé sur des mécanismes diffusifs (mûrissement d'Ostwald). Dans le cas

de l'étude du premier stade du frittage menée sur des microsphères d'oxyde de cérium [12], les auteurs ont montré que ce mécanisme se produisait après une durée de traitement plus ou moins longue en fonction de la température de traitement isotherme de l'échantillon et qu'il peut conduire à la formation de grains monocristallins. Dans le cas de l'oxyde d'uranium, la croissance des cristallites reste limitée. Ainsi, même après un temps de traitement thermique pouvant dépasser plusieurs heures, le nombre de cristallites dans le grain reste conséquent, comme déterminé précédemment lors de l'étude par DRX. La croissance des cristallites par réorientation demeure donc le mécanisme prépondérant observé lors de cette étude. Même si la poursuite des traitements thermiques sur des temps plus longs ou à plus haute température aurait probablement permis d'atteindre une taille de cristallites encore plus élevée, voire l'obtention d'un grain monocristallin, cette possibilité n'a pas été mise en œuvre au cours de ce travail.

Contrairement à l'intérieur des grains, le pont entre les deux microsphères ne montre que peu, voire pas, d'évolution. L'étape initiale du frittage semble présenter une cinétique de réaction très lente. De façon à déterminer des données quantitatives permettant de décrire l'étape initiale du frittage de UO_2 dans ces conditions, les images obtenues ont été traitées numériquement selon la procédure décrite dans le chapitre précédent. Les différents paramètres, tels que la distance entre le centre des sphères, le diamètre des sphères, la taille du pont ainsi que l'avancement du frittage, sont déterminées et présentées en Figure 52.

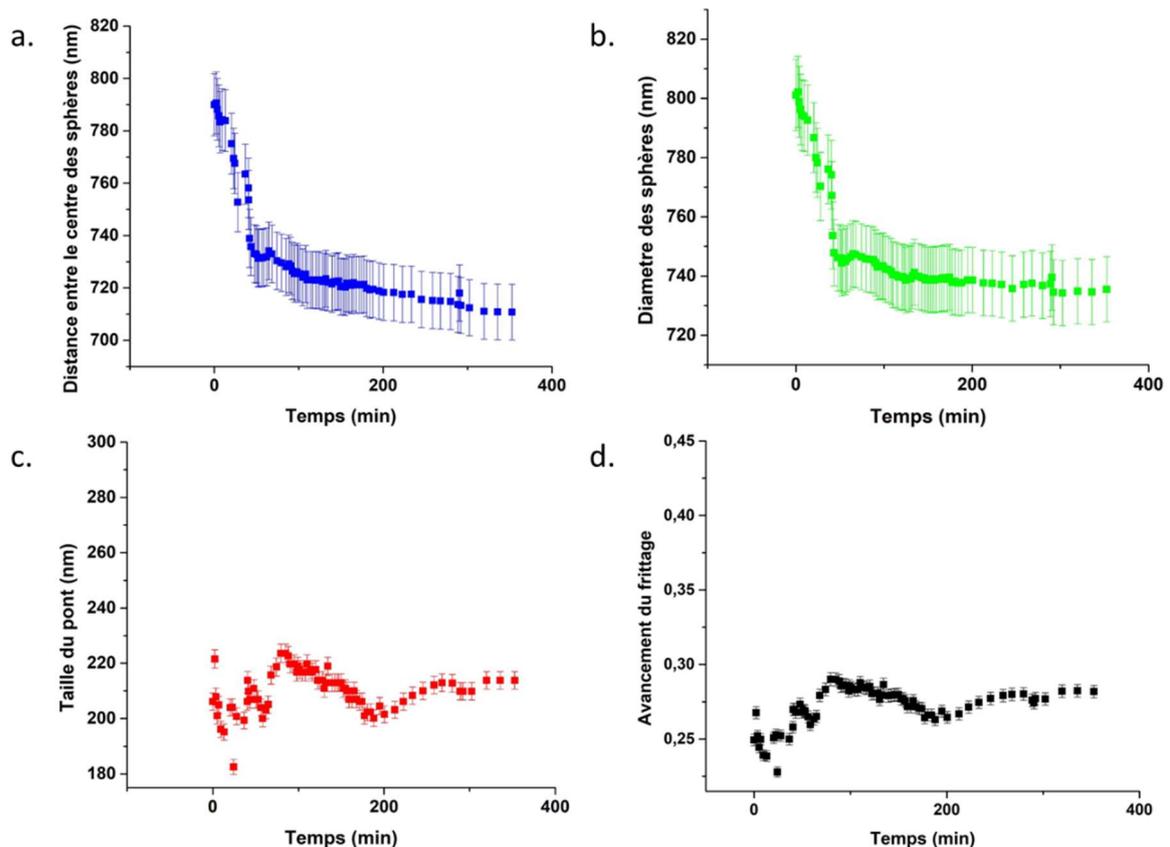


Figure 52 : Evolution des différents paramètres d'intérêt au cours du frittage de deux microsphères de $UO_{2,99}$ sous vide à 1015°C : a. Distance entre le centre des deux microsphères ; b. Diamètre moyen des microsphères c. Taille du pont et d. Avancement du frittage.

L'observation des courbes présentées ci-dessus (Figure 52 a. et b.) montre bien une évolution du système. Les deux centres des grains se rapprochant, le système subit un retrait d'environ 10%. Le diamètre des sphères subit également une diminution d'environ 8% en parallèle du rapprochement du centre des grains. Ces phénomènes sont probablement la conséquence de la croissance des cristallites au sein des deux grains en contact, qui entraîne l'élimination de la porosité résiduelle contenue initialement dans les microsphères d'oxyde d'uranium (IV). En revanche, la taille du pont (Figure 52.c.) ne montre qu'une très faible évolution.

Dans ces conditions, l'avancement du frittage ne montre qu'une faible augmentation comme il est possible de le voir sur la Figure 52. d. ci-dessus. Les expériences complémentaires réalisées dans des conditions similaires entre 1050 et 1250°C ont, par ailleurs, conduit à des résultats identiques. Cette absence d'évolution peut s'expliquer par la formation d'un oxyde d'uranium sous-stœchiométrique dans les conditions opératoires de l'expérience (température, pression totale, pression d'oxygène). Le dioxyde d'uranium sous stœchiométrique ne présente en effet que peu de défauts cristallins, ce qui a pour conséquence directe de limiter la diffusion de l'uranium dans la structure. Cette observation est ainsi en accord avec les travaux de Matzke [14] qui a montré une augmentation du coefficient de diffusion de l'uranium dans UO_{2+x} pour $x > 0$, mais une diminution rapide pour une valeur proche de $x = -0,02$.

L'ensemble des résultats obtenus ne permet donc pas de décrire, ni même de caractériser, la première étape du frittage pour un composé de formule UO_{1,99}. Le MEBE-HT, ne semble ainsi pas être une technique adaptée pour réaliser la caractérisation de l'étape initiale du frittage dans ces conditions. Deux méthodes complémentaires ont donc été mises en œuvre. Dans un premier temps, des expériences *ex situ* ont été réalisées de façon à atteindre des températures plus élevées que celles accessibles lors des expériences réalisées *in situ*. Dans un second temps, des expériences *in situ* en microscopie électronique à transmission à haute température ont également été entreprises afin d'observer à l'échelle atomique les mécanismes élémentaires mis en jeu lors de l'étape initiale du frittage.

II. 2. Expériences *ex situ*

En suivant le protocole décrit dans le chapitre précédent, une première expérience *ex situ* a été réalisée à 1250°C, valeur correspondant à la plus haute température accessible sous vide dans la chambre du MEB et utilisée lors d'une expérience réalisée *in situ*, de façon à s'assurer de la cohérence des résultats obtenus. Les deux protocoles expérimentaux diffèrent néanmoins de par la pression totale employée dans chacun des deux dispositifs expérimentaux. Dans le MEBE, les expériences sont réalisées sous vide poussé et la valeur de pO₂ est de l'ordre de 10⁻²⁰ Pa. Les expériences *ex situ* ont en revanche été menées dans un dilatomètre qui ne peut être utilisé sous vide poussé. Aussi, pour reproduire des conditions de pO₂ similaires à celles rencontrées dans la chambre du MEBE, les expériences ont été réalisées en utilisant un balayage d'un mélange de gaz constitué de 95% d'argon et de 5% de dihydrogène. De plus, le creuset contenant l'échantillon a été chemisé avec une feuille de titane, de façon à piéger les potentielles traces d'oxygène restantes. Des analyses *post* opératoires par MEB et DRX ont montré que le titane s'oxyde très peu lors de ces expériences, montrant que la valeur

de pO_2 reste très faible dans le dilatomètre (typiquement $pO_2 \leq 10^{-20}$ Pa). Les conditions opératoires employées lors des deux séries d'expériences peuvent donc être considérées comme étant similaires.

Quelques images représentatives, obtenues lors de l'expérience *in situ* sont reportées sur la Figure 53. Sur l'image initiale (*i.e.* $t = 0$ min), il est déjà possible de noter la formation d'un pont entre les deux sphères. De plus, sur les deux premières images (correspondant à 10 minutes de traitement thermique à $1250^\circ C$), il n'est pas possible d'observer les cristallites constituant les sphères. Leur taille est en effet proche de quelques nanomètres, c'est-à-dire de l'ordre de la résolution maximale accessible dans ces conditions avec le microscope utilisé. Au-delà de 20 minutes de traitement il devient en revanche possible d'observer les cristallites à la surface des sphères, qui vont croître rapidement pour atteindre une taille maximale d'environ 90 nm après 30 minutes de traitement thermique isotherme à $1250^\circ C$. Comme le montre la dernière image, malgré un traitement thermique prolongé, ici jusqu'à 50 minutes, il n'est néanmoins pas possible d'observer d'évolution de la taille du pont ni de la taille des cristallites.

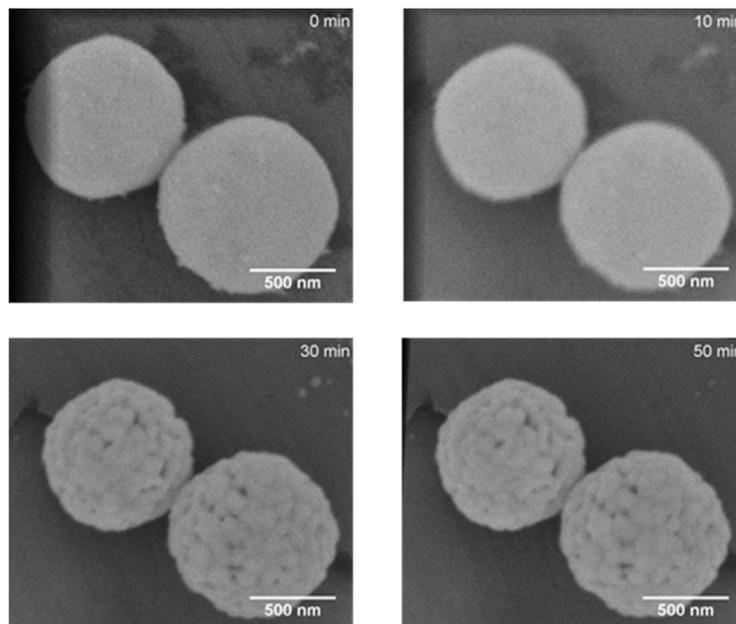


Figure 53 : Observation *in situ* du frittage de deux microsphères de $UO_{1,99}$ à $1250^\circ C$ avec $pO_2 = 10^{-20}$ Pa.

En parallèle, la Figure 54 regroupe un ensemble d'images enregistrées *ex situ* à l'issue de traitements thermiques réalisés dans le dilatomètre. De façon similaire à ce qui a été observé lors de l'expérience *in situ*, les deux premières images ne montrent pas d'évolution significative du système et il n'est pas non plus possible d'observer les cristallites constituant les microsphères. Comme dans le cas précédent, la taille de ces dernières ne permet de les observer qu'après 20 minutes de traitement thermique. Leur croissance se poursuit ensuite jusqu'à atteindre une taille maximale d'environ 30 nm après 30 minutes de traitement thermique à $1250^\circ C$. Le comportement général reste identique, la croissance des cristallites lors du traitement thermique étant observée dans les premières minutes jusqu'à atteindre une taille d'équilibre. D'autre part, aucune évolution de la taille du pont formé entre les deux microsphères n'a été observée.

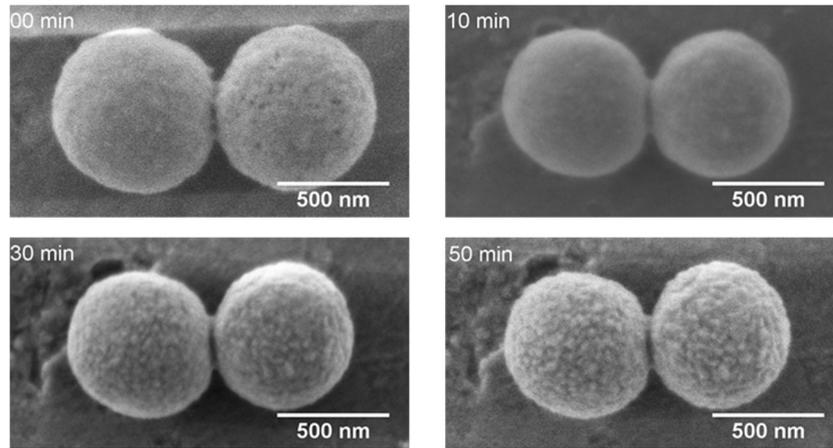


Figure 54 : Evolution d'un système constitué de deux microsphères de composition $UO_{1,99}$ lors d'un traitement thermique *ex situ* à 1250°C, sous un flux Ar/5% H_2 , dans un creuset en alumine chemisé avec une feuille de titane.

Les résultats obtenus par l'intermédiaire des deux types d'expériences (*in situ* et *ex situ*) conduisent à des résultats similaires, mais ne permettent pas dans ces conditions ($T \leq 1250^\circ C$) d'observer l'étape initiale du frittage de $UO_{1,99}$. Deux autres séries d'expériences *ex situ* ont donc été réalisées à plus haute température (1275 et 1300°C) de façon à observer les modifications morphologiques du système.

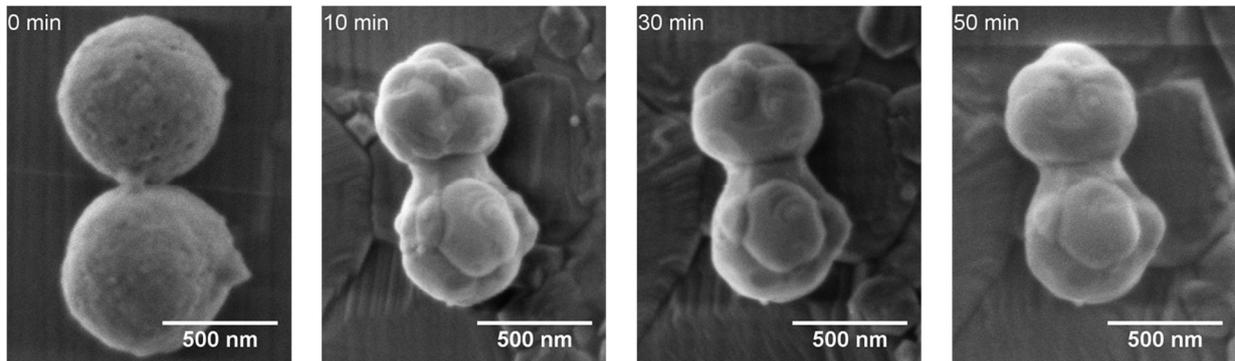


Figure 55 : Evolution d'un système de deux microsphères de $UO_{1,99}$ lors d'un traitement thermique *ex situ* à 1300°C sous un flux Ar/5% H_2 dans un creuset en alumine chemisé au titane.

Quelques images représentatives enregistrées lors de l'expérience réalisée *ex situ* à 1300°C sont reportées sur la Figure 55. Ces images montrent que, dès les 10 premières minutes de traitement thermique, le système a subi de fortes modifications morphologiques, dont la croissance des cristallites qui atteignent alors un diamètre d'environ 350 nm. Cette taille est bien supérieure à ce qui a été observé lors des expériences réalisées à plus basse température (où la taille des cristallites est restée de l'ordre de 30 nm à 1250°C). L'accélération de la vitesse de croissance des cristallites avec la température est en accord avec les observations de Nkou Bouala *et al.* sur le frittage de CeO_2 [12]. Ces auteurs ont alors interprété l'accélération de la croissance des cristallites avec la température par l'augmentation de la vitesse de diffusion des espèces.

En plus de la croissance des cristallites, un pont s'est rapidement formé entre les deux grains. Il semble en effet avoir déjà fortement évolué et atteint un état d'équilibre après 10 minutes de traitement thermique à 1300°C. Pour des temps de traitement thermique plus longs (jusqu'à 50

minutes), le système ne semble plus évoluer. Dans ces conditions, à 1300°C et en l'absence d'oxygène, l'étape initiale du frittage de $UO_{1,99}$ se produit lors des 10 premières minutes de traitement thermique. Le système présente donc une évolution significative qui peut être caractérisée en reportant l'évolution du paramètre avancement du frittage (x/r) en fonction du temps (Figure 56). Cette dernière confirme que la réaction est très rapide, le système atteignant un état d'équilibre en seulement 10 minutes de traitement thermique. Dans le cas d'une atmosphère dépourvue d'oxygène, l'étape initiale du frittage de l'oxyde d'uranium semble donc être initiée sur une plage de température extrêmement restreinte, et typiquement comprise entre 1250 et 1300°C .

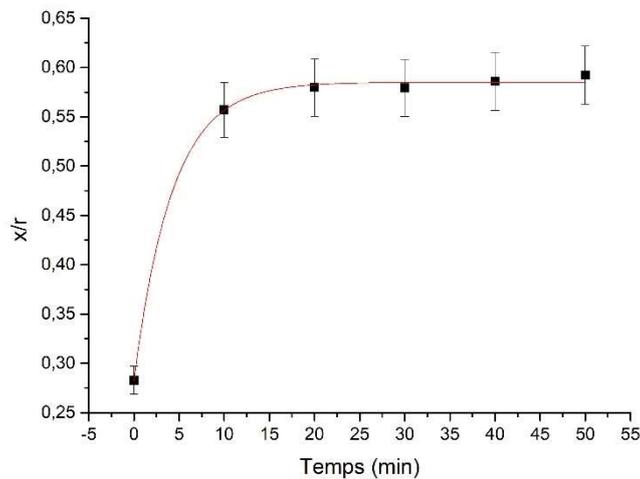


Figure 56 : Evolution de l'avancement du frittage (x/r) d'un système constitué de deux microsphères de $UO_{1,99}$ lors d'un traitement thermique ex situ à 1300°C sous un flux $Ar/5\% H_2$ dans un creuset en alumine chemisé au titane.

De façon à améliorer la compréhension de ce mécanisme et d'essayer d'affiner les limites de la plage de température dans laquelle il est prépondérant, une troisième expérience a été réalisée à 1275°C . Des images représentatives de l'évolution de la morphologie des grains au cours de cette expérience sont reportées sur la Figure 57. Celles-ci montrent clairement la formation et la croissance d'un pont entre les microsphères. Il est aussi possible d'observer que la taille des cristallites augmente jusqu'à atteindre un diamètre d'environ 80 nm dès les 10 premières minutes de traitement thermique. Le mécanisme serait donc décomposé en deux parties : une première étape correspondant à la croissance des cristallites, suivie par une étape de diffusion entraînant la croissance du pont entre les deux grains sphériques.

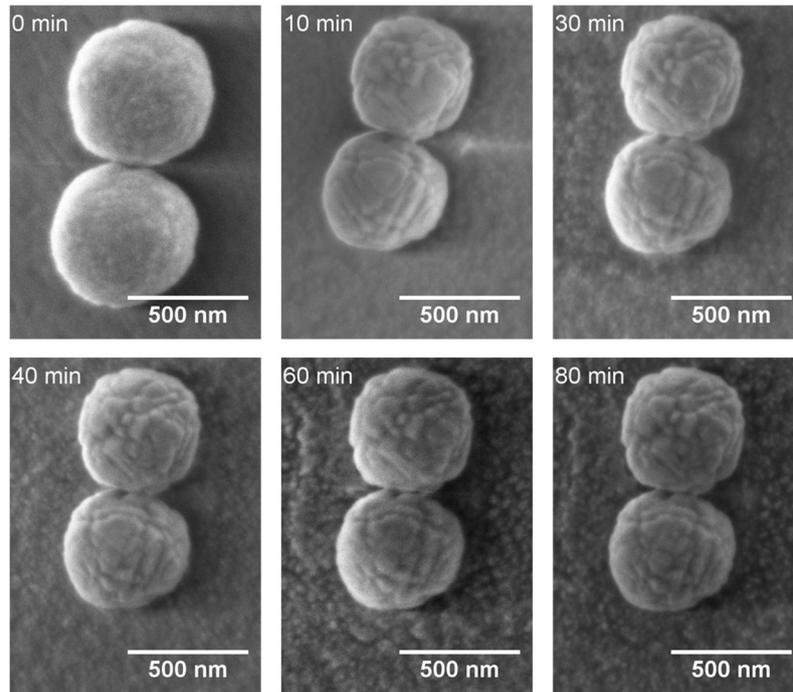


Figure 57 : Evolution d'un système de deux microsphères de $UO_{1,99}$ lors d'un traitement thermique *ex situ* à $1275^{\circ}C$ sous un flux $Ar/5\% H_2$ dans un creuset en alumine chemisé au titane.

L'observation de l'évolution du paramètre de l'avancement du frittage en fonction du temps, Figure 58, montre une évolution lente en comparaison à ce qui est observé à $1300^{\circ}C$ (Figure 56). Il semble donc compliquer de pouvoir caractériser cette étape initiale du frittage dans ces conditions. Il a donc été décidé de réaliser des études complémentaires *in situ* mais à plus petite échelle soit en MET-HR-HT.

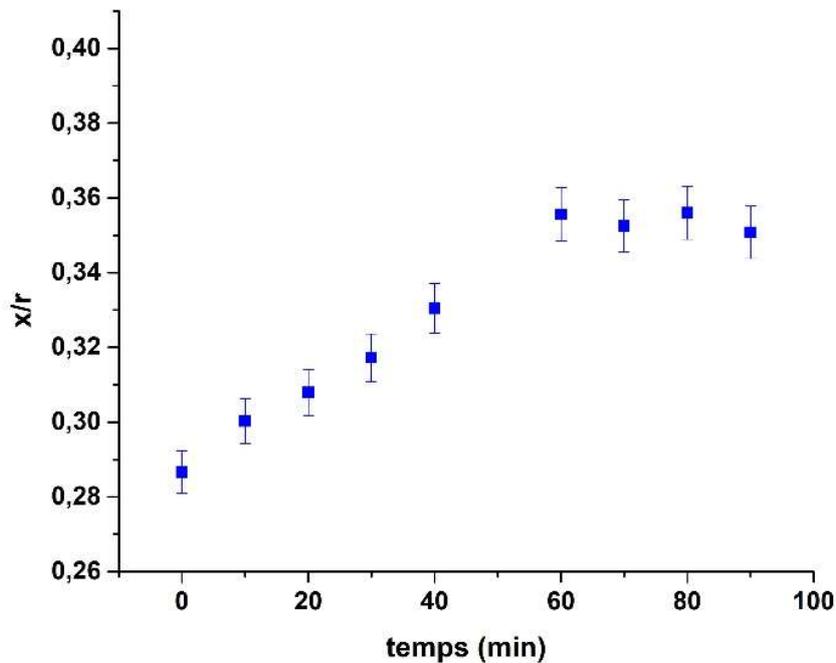


Figure 58 : Evolution de l'avancement du frittage de $UO_{1,99}$ sous Ar/H_2 à $1275^{\circ}C$.

II. 3. Expérience *in situ* en MET-HR-HT

Pour apporter des éléments d'informations supplémentaires et tenter de déterminer les mécanismes élémentaires mis en jeu à plus petite échelle lors de l'étape initiale du frittage de $UO_{1,99}$, des observations *in situ* en Microscopie Electronique à Transmission à Haute Résolution et à Haute Température (MET-HR-HT) ont été entreprises. Celles-ci ont été réalisées à l'université Paris Diderot en collaboration avec Ch. Ricolleau (Université Paris Diderot – Paris 7 / Laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques) par l'intermédiaire du réseau de plateformes METSA.

De façon à s'assurer de la transparence des échantillons aux électrons, et donc à enregistrer des images exploitables, des microsphères de plus petite taille, typiquement voisine de 100 nm de diamètre, ont été utilisées lors de ces expériences. Dans le cas des observations réalisées en MET-HR-HT, les images ont en outre été enregistrées lors de la montée en température puis sur le palier isotherme, à la différence des images enregistrées lors des expériences en MEBE-HT. L'observation de la série d'images présentée en Figure 59 permet de mettre en évidence différents phénomènes. Dans les premiers instants du traitement thermique, correspondant à des températures comprises entre la température ambiante et 300°C, il est possible de constater un réarrangement des cristallites au sein de chacune des microsphères conduisant aux phénomènes de croissance décrits par Scardi *et al.* [15] sur l'oxyde de cérium. En effet, la croissance des cristallites est dans un premier temps due au phénomène d'Oriented Attachment comme l'ont aussi montré Nkou Bouala *et al.* [12] dans leur étude dédiée au frittage de l'oxyde de cérium. Dans un second temps, des mouvements sont observés au niveau des cristallites formant le pont entre les deux particules, jusqu'à atteindre un état d'équilibre où les plans cristallins des deux microsphères et du pont sont orientés de la même façon. Une fois ces orientations rendues cohérentes entre elles, il est alors possible d'observer une légère croissance du pont, qui n'excède toutefois pas quelques nanomètres.

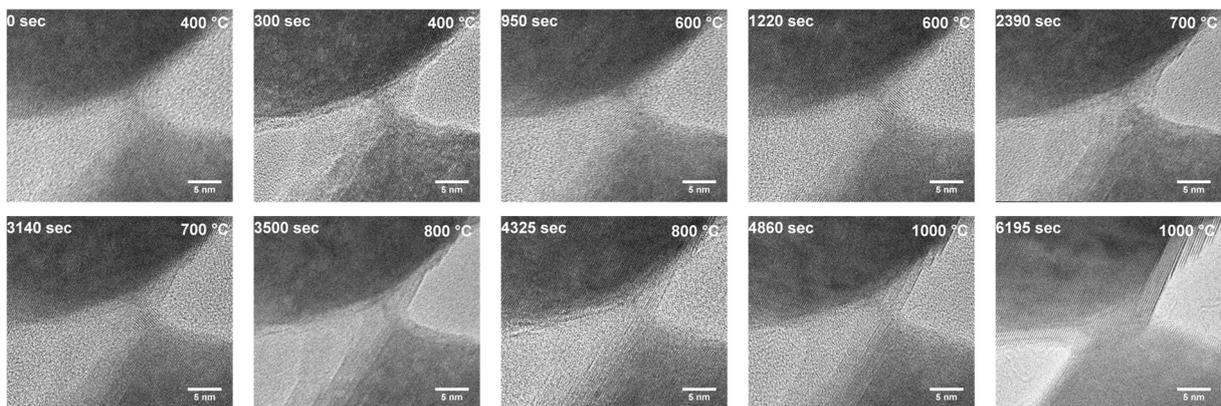


Figure 59 : Observation *in situ* par MET-HR-HT de l'évolution du pont entre deux microsphères de $UO_{1,99}$.

De façon à observer plus en détail l'évolution du caractère polycristallin de l'échantillon, trois zones ont été étudiées indépendamment : la zone du grain du haut, la zone du pont et la zone du grain du bas, comme représenté à titre d'exemple sur une image de la série étudiée sur la Figure 60.

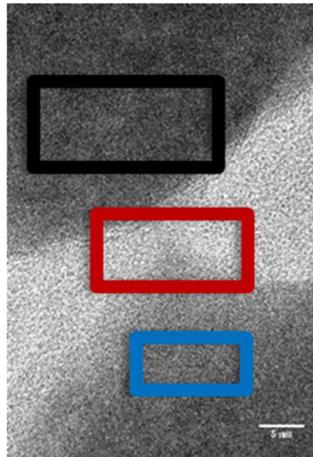


Figure 60 : Représentation schématique des différentes zones observées : grain du haut (noir), pont (rouge) et grain du bas (bleu).

Pour chacune de ces zones, les transformées de Fourier des images ont été calculées (pseudo-diffraction ou diffraction numérique). La présence de taches sur ces dernières permet alors de suivre l'ordre cristallin dans chacune des zones. Dans un premier temps, l'évolution des deux grains a été étudiée. Les deux grains présentant un comportement identique, seules les observations réalisées sur le grain du bas sont présentées sur la Figure 61.

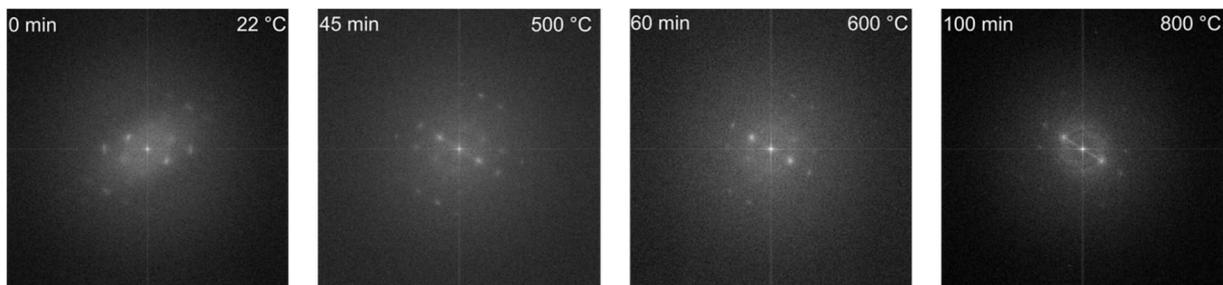


Figure 61 : Transformées de Fourier des images MET-HR-HT enregistrées sur la zone du grain du bas lors du traitement thermique *in situ* sous vide de deux microsphères de $\text{UO}_{1,99}$.

L'observation de l'image initiale montre un ensemble de domaines non cohérents entre eux caractérisé par des taches de diffraction se présentant sous la forme d'arcs de cercle et non de points. L'échantillon est donc polycristallin et présente une mosaïcité importante. Dès le début du traitement thermique, les mécanismes de réorientation décrits précédemment sont activés et amènent le système à se rapprocher d'un état cohérent (*i.e.* monocristallin). Ce réarrangement au sein des microsphères se produit pour des températures inférieures ou égales à 500°C.

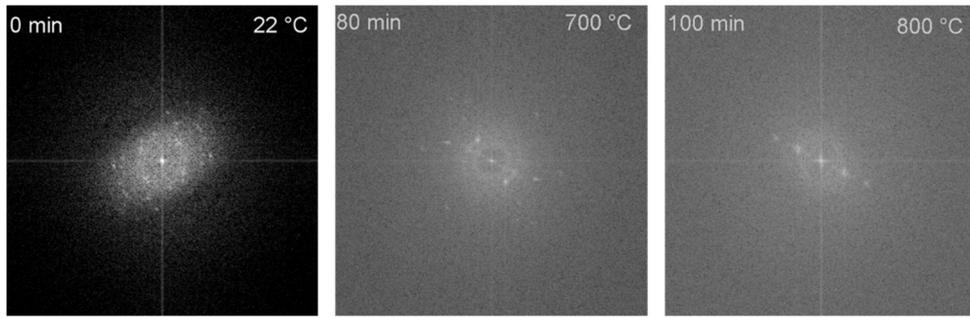


Figure 62 : Transformées de Fourier des images MET enregistrées sur la zone du pont lors du traitement *in situ* sous vide de deux microsphères de $UO_{1,99}$.

Le suivi de l'évolution de la zone du pont est présenté sur la Figure 62. L'observation des transformées de Fourier indique que le pont est initialement constitué d'un ensemble de cristallites désordonnées. A 700°C, le système commence en revanche à s'ordonner. Ce phénomène est caractérisé par la disparition des anneaux de diffraction et la diminution du nombre de taches de diffraction. Le système atteint finalement un état correspondant à un domaine cristallin unique, comme le montre la transformée de Fourier de l'image enregistrée à 800°C, et comme cela peut être observé directement sur les images reportées sur la Figure 59.

En comparant les transformées de Fourier des images enregistrées à 800°C qui correspondent aux zones du pont ou des grains (Figure 61 et Figure 62), il est clair que l'orientation cristalline des trois zones est la même. Le traitement thermique appliqué a permis de réorienter les grains l'un par rapport à l'autre pour former un ensemble cohérent d'un point de vue cristallographique. Toutefois, la température maximale accessible par cette méthode d'analyse (1000°C) reste insuffisante pour induire la diffusion des espèces et conduire au grossissement du pont. Ce résultat est cohérent avec les observations faites par MEBE-HT et reportées dans la partie précédente.

II. 4. Discussion

Les deux méthodes d'observation mises en œuvre, MEB *ex situ* et MET-HR-HT *in situ*, ont permis de caractériser les mécanismes mis en jeu lors de l'étape initiale du frittage de $UO_{1,99}$. Les observations *ex situ* ont permis de proposer un mécanisme en deux étapes constituées dans un premier temps d'une réorientation des cristallites dans chacun des grains suivi de la croissance des cristallites, pour des températures inférieures à 1250°C. Pour les plus hautes températures, il y a formation et croissance d'un pont entre les deux grains sphériques. Les observations réalisées *in situ* par MET-HT-HR ont permis de confirmer des deux étapes : dans le domaine des basses températures, la réorientation des cristallites est directement observée et entraîne la formation de domaines cohérents au sein des microsphères. Cette première étape est suivie de la réorientation des cristallites présentes au niveau du cou entre les deux grains jusqu'à la formation d'un domaine cohérent. Les températures pouvant être atteintes dans le MET ne permettent néanmoins pas d'observer l'étape de croissance du pont mise en évidence par la méthode *ex situ*. L'utilisation de ces deux techniques complémentaires a donc permis d'apporter de nouvelles informations sur les mécanismes mis en jeu lors de l'étape initiale du frittage de deux sphères d'oxyde d'uranium polycristallines, en milieu fortement réducteur.

III. Suivi *in situ* du frittage de microsphères d'oxyde d'uranium (IV) sous $p\text{O}_2$ contrôlée

Les différents mécanismes mis en jeu lors de l'étape initiale du frittage de UO_{2+x} seront décrits dans cette partie. Dans un premier temps, les évolutions morphologiques d'un système constitué de deux microsphères observées lors de traitements thermiques effectués sous différentes conditions de $p\text{O}_2$ seront reportées et comparées. Ensuite, la stratégie d'acquisition et de traitement des données sera présentée et les différents résultats obtenus seront discutés. Ces derniers permettront de déterminer les énergies d'activation associées aux mécanismes principaux à l'œuvre lors de l'étape initiale du frittage.

III. 1. *Evolution morphologique des systèmes étudiés en fonction de la $p\text{O}_2$*

Les images enregistrées lors d'un traitement thermique effectué à 1000°C sous une faible pression partielle en oxygène ($p\text{O}_2 = 10^{-10}$ Pa) sont présentées sur la Figure 63. Dans ces conditions, la stœchiométrie de l'oxyde d'uranium est de $\text{UO}_{2,01}$. L'analyse de ces images permet de mettre en évidence différents phénomènes. D'une part, le pont entre les deux microsphères croît lentement tout au long du traitement thermique. D'autre part, la croissance du pont est accompagnée par l'augmentation de la taille des cristallites – et probablement leur réorientation - dans chacune des deux microsphères (visible en comparant les images enregistrées à 6 et 15 minutes de traitement thermique). En fin d'expérience, la taille des cristallites est d'environ 200 ± 50 nm. Cette valeur est supérieure à la taille des domaines cohérents (90 nm) déterminée à partir du diffractogramme de rayons X enregistré sur une poudre traitée thermiquement à 1050°C dans les mêmes conditions d'atmosphère. Toutefois, ces valeurs restent cohérentes même en considérant l'écart de température de 50°C entre les deux expériences. En effet, Claparède et al. ont montré que lors de traitements thermiques réalisés à 1000 et 1100, les tailles des cristallites d'oxyde d'actinides et/ou de lanthanides de structure fluorine sont du même ordre [16].

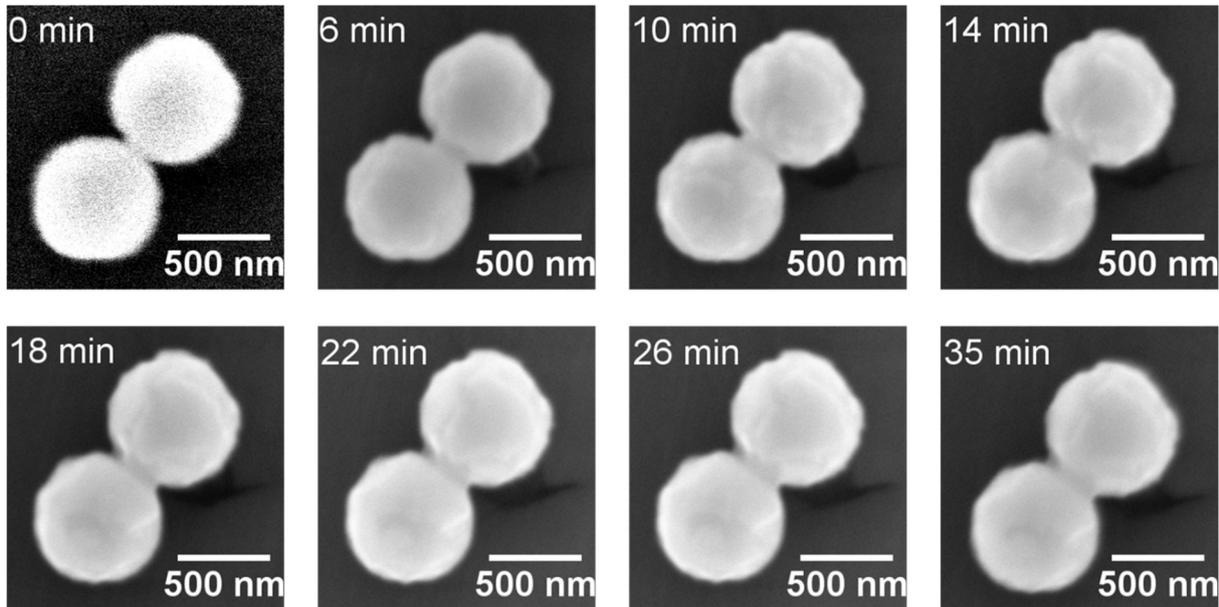


Figure 63 : Suivi in situ du frittage de deux microsphères de $\text{UO}_{2,01}$ à 1000°C ($p_{\text{O}_2} = 10^{-10}$ Pa).

La série d'images enregistrée à 1000°C sous une pression partielle en oxygène de 10^{-1} Pa, conditions qui conduisent à la formation d'un oxyde de composition $\text{UO}_{2,21}$, est reportée sur la Figure 64. L'évolution générale de la morphologie du système au cours du traitement thermique est alors différente de ce qui a été observé et décrit précédemment pour $p_{\text{O}_2} = 10^{-10}$ Pa. Le diamètre du pont formé entre les deux microsphères croît en effet rapidement et atteint une valeur limite d'environ 310 nm après 15 minutes de traitement thermique isotherme. Le diamètre du pont reste ensuite constant, même si la durée du traitement thermique est prolongée jusqu'à une heure. Dans ces conditions, la taille des cristallites augmente également pour atteindre un diamètre d'environ 100 nm. Cette valeur est très proche de la taille moyenne des cristallites déterminée par diffraction des rayons X, après calcination à 1050°C à savoir un diamètre de 89 ± 3 nm (Tableau 9).

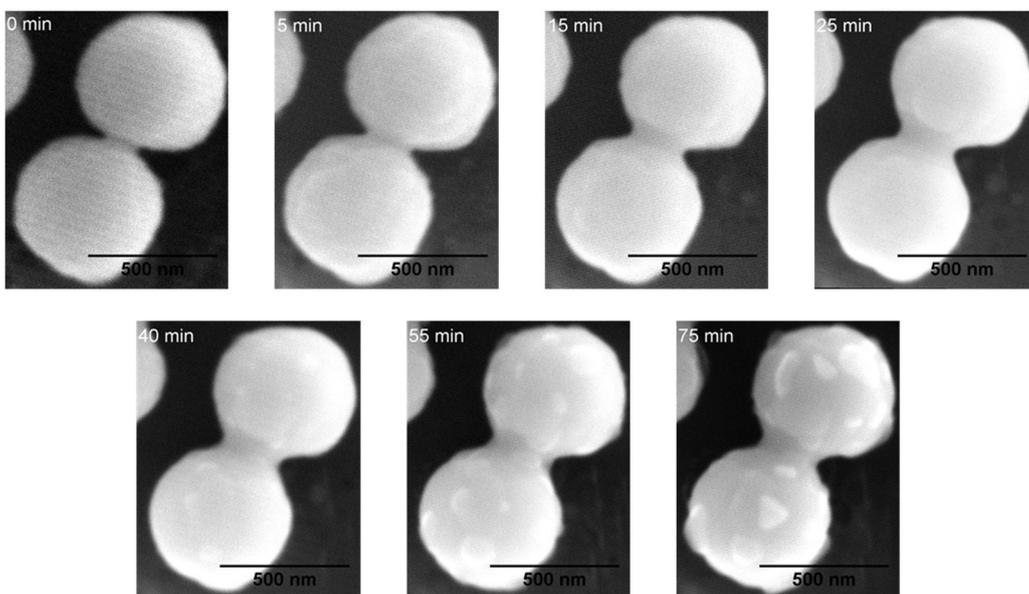


Figure 64 : Suivi in situ du frittage de deux microsphères de $\text{UO}_{2,21}$ à 1000°C avec $p_{\text{O}_2} = 10^{-1}$ Pa.

Enfin, une série d'images enregistrée lors du frittage de deux microsphères d'oxyde d'uranium à 1000°C sous 25 Pa d' O_2 , conduisant à la formation de $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$, est reportée sur la Figure 65.

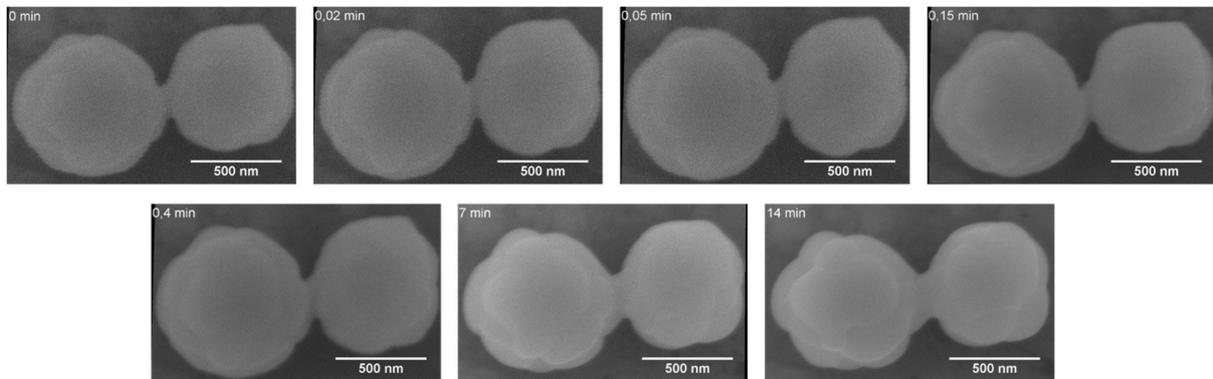


Figure 65 : Suivi in situ sous air du frittage de deux microsphères de $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ à 1000°C ($p\text{O}_2 = 25\text{ Pa}$).

Les microsphères subissent des modifications morphologiques majeures dès l'introduction du gaz dans la chambre du microscope. En effet, en début d'expérience, l'échantillon est constitué de deux objets de forme sphérique (Figure 66. a.). Au cours du traitement thermique, la forme générale des grains tend vers une forme plus ovoïde. Cette évolution peut être expliquée par le changement de stœchiométrie et de structure du composé, qui passe de UO_2 à $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ sous l'effet de l'oxydation de l'uranium (IV) dans ces conditions d'expérience. Les modifications morphologiques seraient alors dues à la différence des volumes de mailles cristallines entre les deux composés et/ou entre les composés intermédiaires formés. Quémard *et al.* [17] ont ainsi reporté une variation de volume de maille de 36,6% lors de la transformation $\text{U}_3\text{O}_7 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8$ en environnement oxydant, qui provoque l'éclatement de grains de combustible nucléaire UO_2 et leur subdivision. Dans le cas présent, les objets étudiés sont suffisamment petits pour ne pas être fragmentés. Les contraintes internes générées lors de l'oxydation des microsphères sont alors accommodées par la déformation du matériau. Cette dernière survient en complément de l'étape de croissance des cristallites qui se produit lors de la montée en température et dès les premiers instants après l'injection du gaz (Figure 66. b.). Dès les premières images enregistrées sur le palier isotherme, les cristallites ont alors atteint leur taille maximale, voisine de 500 nm de diamètre.

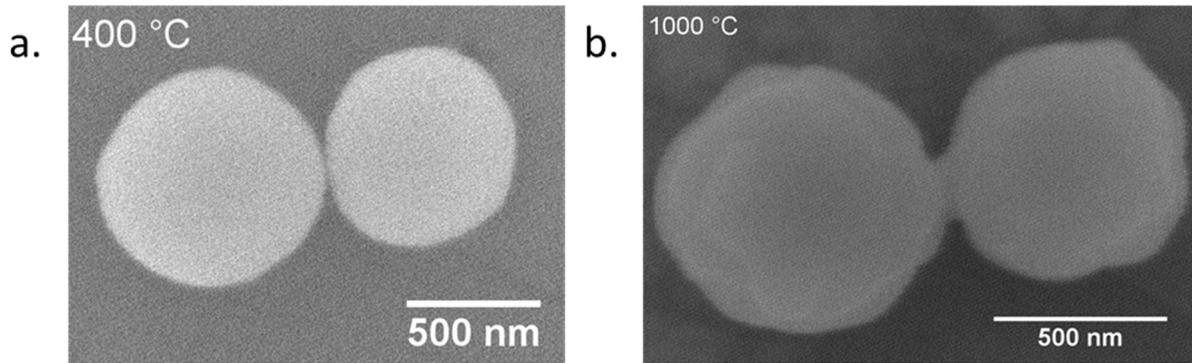


Figure 66 : Observation du frittage de UO_{2+x} avec $pO_2 = 25 \text{ Pa}$ avant (a.) et après injection du gaz (b.) dans la chambre du microscope et ajustement des paramètres d'imagerie.

L'introduction du gaz réactif dans la chambre du microscope à la température d'étude (ici 1000°C), provoque également la croissance rapide du pont formé entre les deux microsphères, ce dernier atteignant une largeur d'environ 225 nm après 7 minutes de traitement thermique.

Les différentes séries d'images reportées ci-dessus (Figures 15 à 18) ont été enregistrées à la même température (1000°C), mais dans des conditions d'atmosphère (et en particulier de pO_2) différentes. Chacun des systèmes étudiés est différent des autres par certains aspects comme récapitulé dans le Tableau 10. Toutefois, leur comportement général reste similaire : la croissance du pont formé entre les deux grains microsphériques est systématiquement observée, de même que la croissance des cristallites qui constituent chacun des deux grains. Dans la partie suivante, l'évolution des paramètres caractéristiques du frittage sera donc discutée en fonction des différentes conditions opératoires étudiées (temps, température et pO_2).

Tableau 10 : Récapitulatif des principales observations relevées lors du traitement thermique à 1000°C de 2 microsphères d'oxyde d'uranium réalisées en fonction de la pO_2 .

pO_2 (Pa)	10^{-10}	10^{-1}	25
Oxyde	$UO_{2,01}$	$UO_{2,21}$	U_3O_8
Observations	Croissance lente du pont plus croissance des cristallites	Croissance rapide du pont jusqu'à un équilibre en 15 minutes plus croissance des cristallites	Croissance rapide du pont jusqu'à un équilibre en 7 minutes et modification morphologique des sphères

III. 2. Evolution des paramètres géométriques

Comme pour les expériences réalisées sous vide, le traitement numérique de l'ensemble des images enregistrées permet de représenter l'évolution des différents paramètres géométriques d'intérêt du système en fonction du temps de traitement thermique isotherme. A titre d'exemple, la

Figure 67 présente l'évolution de la taille des grains, du rayon du pont et de la distance entre le centre des grains, lors du frittage de deux microsphères à 830°C sous 120 Pa d'air. Ainsi, le diamètre des grains diminue d'environ 3% (Figure 67.a), probablement du fait de l'élimination de la porosité interne des grains. La distance entre le centre des sphères diminue également d'environ 5% (Figure 67.b.), ce qui témoigne d'un début de densification du système. Ce phénomène montre en outre que le mécanisme diffusionnel majoritaire est soit de la diffusion aux joints de grain, soit de la diffusion en volume [18]. En effet, si la diffusion de surface était prépondérante, la croissance du pont serait observée, mais pas le rapprochement du centre des grains. Enfin, la croissance du pont est observée durant les 60 premières minutes, durée pour laquelle un palier est atteint (Figure 67. c.). Une fois ces données obtenues, l'avancement du frittage ($\lambda = x/r$) peut être calculé à chaque instant (Figure 67.d).

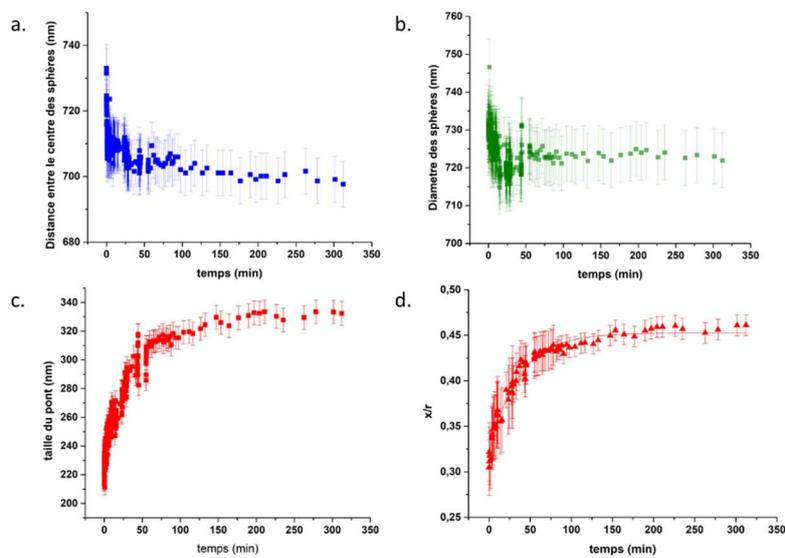


Figure 67 : Evolution de différents paramètres a. Distance entre le centre des sphères (nm) ; b. Diamètre moyen des sphères (nm) ; c. Taille du pont (nm) et d. Avancement du frittage, reportés en fonction du temps de traitement thermique isotherme à 830°C et relevés lors de la mise en contact de 2 microsphères d' U_3O_8 sous 120 Pa d'air.

Dans ce cadre, les résultats obtenus à 1000°C pour les différentes atmosphères considérées ont été regroupés sur la Figure 68 à titre d'exemple. Quel que soit le cas envisagé, l'avancement du frittage semble être principalement piloté par la variation de la taille du pont, le rayon des grains ne variant que très peu au cours de l'expérience. Cette représentation des données expérimentales indique en outre que les trois systèmes considérés présentent un comportement similaire. Cependant, les cinétiques associées sont différentes : la réaction est ainsi très rapide lors du traitement sous air (pour laquelle l'équilibre est atteint en moins de 10 minutes de traitement thermique), et ralentit lorsque la pression partielle en oxygène diminue (l'équilibre ne semble pas être atteint après plus de deux heures de traitement thermique isotherme à 1000°C sous 10^{-10} Pa d'oxygène).

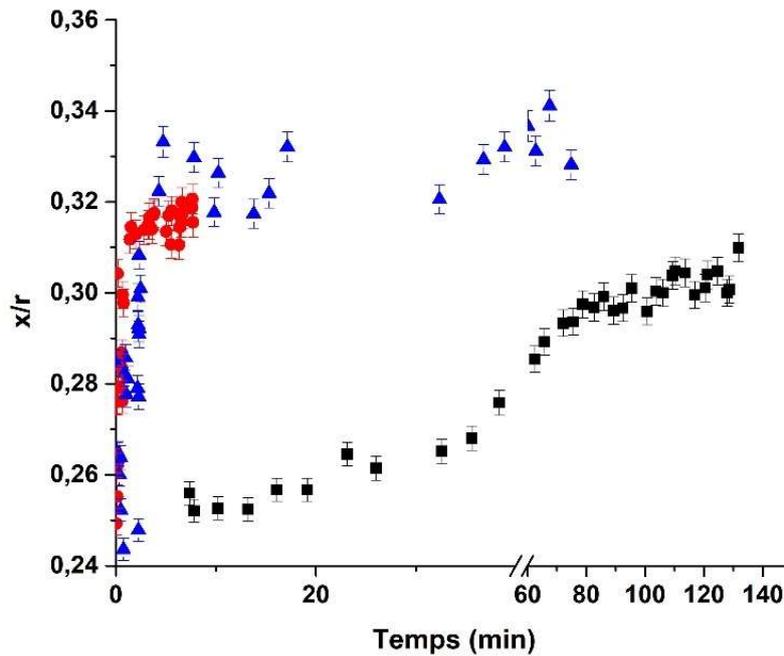


Figure 68 : Evolution de $\lambda = x/r$ à 1000°C pour $p\text{O}_2 = 10^{-10}$ Pa (■), 10^{-1} Pa (●) et 25 Pa (▲).

Les constantes cinétiques associées à l'étape initiale du frittage ont par la suite pu être déterminées en ajustant les courbes obtenues avec un modèle mathématique. La loi cinétique classique de croissance du pont a été développée en se basant sur l'hypothèse que les grains étudiés sont monocristallins [11]. Les échantillons utilisés lors de ce travail étant polycristallins, il n'a pas été possible d'utiliser cette loi pour le traitement des données expérimentales. Actuellement, aucun modèle cinétique n'est développé pour caractériser le frittage de composés polycristallins. Aussi, une loi exponentielle, correspondant à une cinétique du premier ordre (1), a été utilisée de façon à déterminer les données cinétiques relatives au frittage de ces systèmes :

$$\lambda = [a]_0 \times \exp^{-kt} \quad (1)$$

Où λ représente l'avancement du frittage, $[a]_0$ un facteur pré-exponentiel, k la constante de vitesse et t le temps. La Figure 69 représente ainsi à titre d'exemple la cinétique de frittage d'un système constitué de deux microsphères de $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ en contact, à $T=830^\circ\text{C}$ ($p\text{O}_2 = 25$ Pa). La loi cinétique d'ordre 1 permet alors de décrire correctement l'avancement du frittage de deux grains sphériques polycristallins.

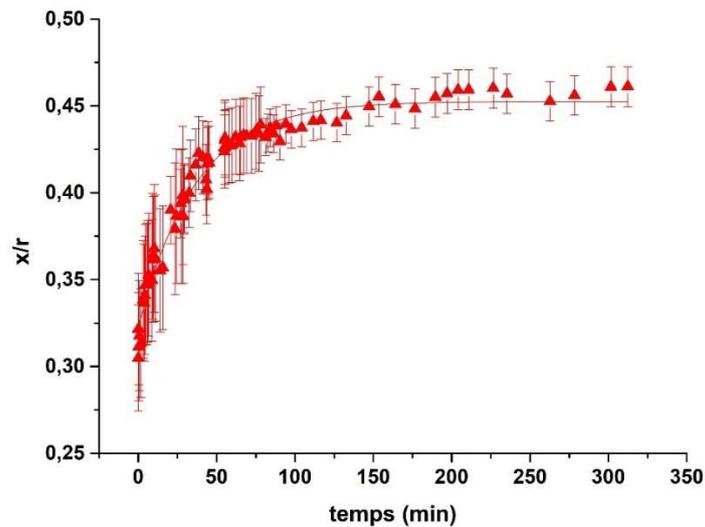


Figure 69 : Evolution de l'avancement du frittage ($\lambda = x/r$) pour un système constitué de 2 microsphères de $\alpha-U_3O_8$, à $830^\circ C$ ($p_{O_2} = 25 Pa$) et variations simulées en utilisant une loi exponentielle correspondant à une cinétique du premier ordre.

Pour chacune des conditions de p_{O_2} considérées, des expériences ont été réalisées à différentes températures. Pour chaque expérience, la constante de vitesse k a été déterminée par ajustement des données expérimentales avec la loi cinétique décrite par l'équation (1). L'ensemble des constantes de vitesses déterminées au cours de cette étude est rassemblé dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Récapitulatif des valeurs de constantes cinétiques k déterminées pour chaque atmosphère et température.

$p_{O_2} = 10^{-10} Pa$		$p_{O_2} = 10^{-1} Pa$		$p_{O_2} = 25 Pa$	
Température e ($^\circ C$)	k (m^{-1})	Température ($^\circ C$)	k (m^{-1})	Température ($^\circ C$)	K (m^{-1})
885	$0,025 \pm 0,004$	925	$0,0080 \pm 0,0005$	830	$0,028 \pm 0,006$
900	$0,03 \pm 0,01$	950	$0,104 \pm 0,001$	870	$0,08 \pm 0,01$
920	$0,033 \pm 0,003$	965	$0,028 \pm 0,005$	910	$0,092 \pm 0,005$
950	$0,035 \pm 0,003$	980	$0,039 \pm 0,007$	930	$0,114 \pm 0,005$
965	$0,060 \pm 0,002$	1000	$0,11 \pm 0,03$	950	$0,35 \pm 0,02$
1010	$0,157 \pm 0,002$	1050	$0,19 \pm 0,02$	980	$0,70 \pm 0,04$
1050	$0,388 \pm 0,001$			1000	$1,5 \pm 0,1$

III. 2. a. Détermination des énergies d'activation

Les constantes de vitesse déterminées pour chacune des conditions de température et d'atmosphère de travail (Tableau 11) ont par la suite été reportées dans un diagramme d'Arrhenius ($\ln(k) = f(1/T)$). Cette représentation peut permettre, si les données suivent une loi affine, de déterminer l'énergie d'activation associée au mécanisme limitant de l'étape initiale du frittage, pour chacune des atmosphères considérées (Figure 70).

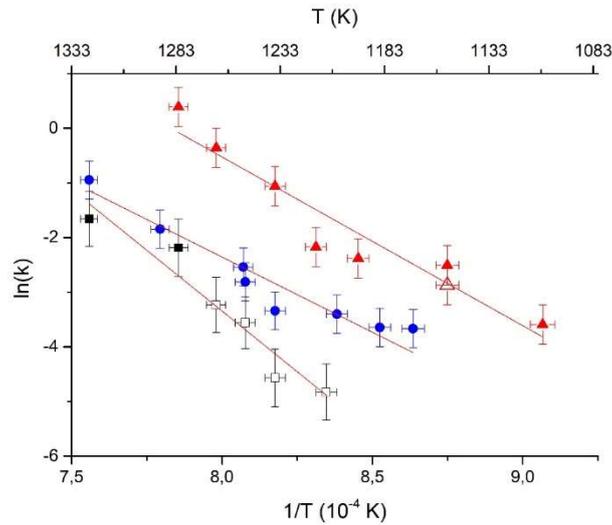


Figure 70 : Diagrammes d'Arrhenius obtenus dans les différentes conditions d'atmosphères étudiées. $pO_2 = 25$ Pa (rouge); 10^{-1} Pa (bleu), et 10^{-10} Pa (noir). Les formes pleines représentent les expériences réalisées avec le four FEI et les formes vides représentent les expériences réalisées avec le four FurnaSEM.

Une des questions importantes sous-tendues lors de cette étude est de savoir si les résultats des expériences pourraient être dépendants du matériel utilisé ? En effet, les fours fournis par la société FEI doivent être modifiés pour permettre un contrôle précis de la température de l'échantillon [19]. Pour conforter les résultats obtenus, un second four (FurnaSEM 1000, développé avec la société NewTEC et de technologie totalement différente du four « FEI ») a été utilisé. Une même expérience a ainsi été réalisée avec les deux types de fours, dans les mêmes conditions ($pO_2 = 25$ Pa, $T=930^\circ C$) tandis qu'une série d'expériences a été réalisée pour partie avec le four « FEI », et pour partie avec le four FurnaSEM 1000 ($pO_2 = 10^{-10}$ Pa). Sur la Figure 70, les deux ensembles de résultats sont présentés : ceux obtenus avec le four « FEI » sont représentés par les formes pleines tandis que ceux obtenus lors d'expériences menées avec le four FurnaSEM sont représentés par les formes creuses. Pour chacun des deux types d'expériences, les données obtenues en utilisant les deux fours sont cohérentes entre elles. Il n'y a donc pas de biais expérimental lié à l'utilisation d'un dispositif spécifique et la mesure de température de l'échantillon peut être considérée comme étant suffisamment précise pour exploiter les résultats.

Pour chacune des atmosphères étudiées, l'ensemble des constantes cinétiques suit une loi affine lorsqu'elles sont représentées dans un diagramme d'Arrhenius. Ce premier résultat vient contredire ceux reportés par Lahiri *et al.* qui proposent un changement de mécanisme de diffusion autour de $1050^\circ C$ lors du frittage du dioxyde d'uranium stœchiométrique [20]. D'après les données obtenues dans notre étude, le mécanisme de diffusion de l'uranium prédominant au cours de la première étape de frittage demeure inchangé sur l'intervalle de température considéré (typiquement $900-1200^\circ C$), et ce quelle que soit la valeur du rapport O/M. L'expression de la loi d'Arrhenius (2) permet dès lors de déterminer l'énergie d'activation pour chacune des conditions expérimentales étudiées, selon :

$$k = A_0 \times e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2)$$

Où k est la constante de vitesse, A_0 un facteur pré-exponentiel, E_a l'énergie d'activation ($J \cdot mol^{-1}$), R la constante des gaz parfait ($8,314 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$) et T la température (K). Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Energies d'activation déterminées pour la première étape du frittage des oxydes UO_{2+x} .

Atmosphère	pO_2 (Pa)	Structure	Energie d'activation (kJ/mol)
120 Pa Air	25	$\alpha - U_3O_8$	260 ± 40
100 Pa N_2 / 1000 ppm O_2	10^{-1}	$UO_{2,21}$	370 ± 50
150 Pa N_2 / 5% H_2 / 0,2% ppm H_2O	10^{-10}	$UO_{2,01}$	210 ± 25

De nombreux auteurs ont par le passé déterminé des valeurs d'énergies d'activation relatives à la première étape du dioxyde d'uranium(IV). Ces expériences ont systématiquement été réalisées sur des matériaux massifs (pastilles) en utilisant diverses méthodes basées sur l'analyse dilatométrique. On peut notamment citer la méthode de Dorn et la méthode de vitesse de chauffe constante (Constant Heating Rate) qui sont de loin les plus utilisées. Les travaux premiers travaux, réalisés au cours des années 1960, montrent néanmoins une grande disparité dans leurs résultats, avec des valeurs pouvant varier de 80 [21] à 460 $kJ \cdot mol^{-1}$ [22]. Par la suite, une meilleure maîtrise de la stœchiométrie des échantillons a permis de dégager des tendances communes. En effet, la première étape du frittage du dioxyde d'uranium stœchiométrique présente une énergie d'activation généralement voisine de 390-400 $kJ \cdot mol^{-1}$ [23] tandis que celle-ci diminue lorsque l'oxyde devient sur-stœchiométrique, avec des valeurs de l'ordre de 220 $kJ \cdot mol^{-1}$ pour $0,002 < x < 0,1$ [24, 25]. Des incertitudes persistent néanmoins sur la détermination exacte du rapport O/M au sein des échantillons. Par ailleurs, les domaines de température étudiés apparaissent relativement étendus, ce qui peut conduire à prendre en compte en partie les phénomènes de croissance granulaire. Ainscough *et al.* [26] montrent ainsi qu'une énergie d'activation proche des valeurs précédemment citées ($E_A = 260 kJ \cdot mol^{-1}$) peut être obtenue lors de l'étude du grossissement de grains dans $UO_{2,00}$ entre 1300 et 1500°C. La valeur de l'énergie d'activation ne devient en effet significativement différente, et donc aisément discriminable, que pour des températures beaucoup plus élevées : elle atteint à titre d'exemple près de 500 $kJ \cdot mol^{-1}$ dans l'étude menée par Singh entre 1800 et 2100°C [27].

Ces écarts entre les valeurs observées et l'existence de plusieurs biais expérimentaux potentiels ont ainsi conduit plusieurs auteurs à revisiter la première étape du frittage de UO_{2+x} , avec pour objectif d'en préciser les mécanismes et les valeurs d'énergie d'activation associées. Knorr *et al.* [28] ont ainsi proposé une revue critique de la littérature, tandis que Dehaut *et al.* [29] ont déterminé l'énergie d'activation du frittage en utilisant différentes méthodes. De plus, ils ont exploré une gamme de sur-stœchiométries élevées (typiquement $x > 0,15$) pour laquelle peu de données étaient auparavant disponibles. Les différents résultats obtenus ont permis aux auteurs d'expliquer que pour le frittage de UO_{2+x} , les deux premières étapes du frittage sont concomitantes. Les données obtenues lors de ces deux études sont reportées sur la Figure 71 ci-dessous, et comparées à celles déterminées lors de cette étude pour les deux compositions $UO_{2,01}$ et $UO_{2,21}$ (correspondant respectivement à $pO_2 = 10^{-10}$ Pa et $pO_2 = 10^{-1}$ Pa) sont présentés de façon à pouvoir comparer directement ces résultats.

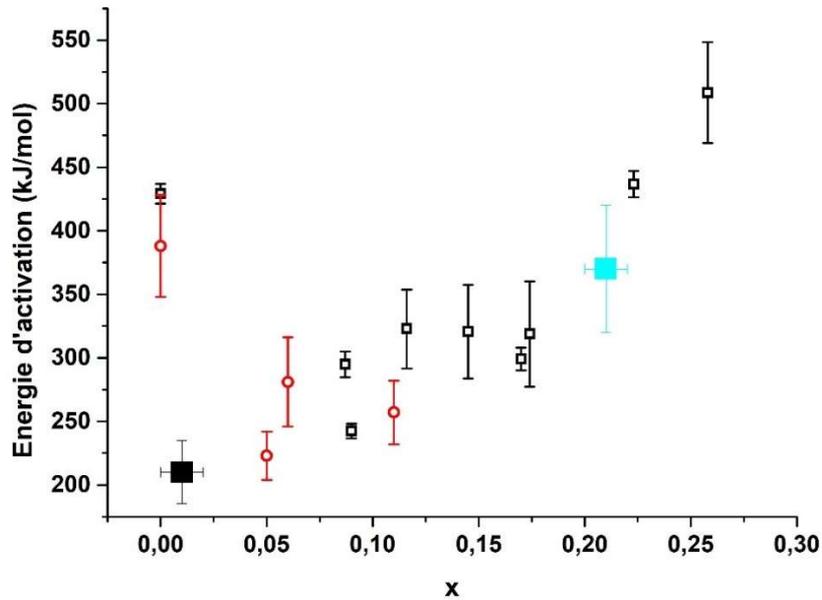


Figure 71 : Evolution de l'énergie d'activation de la réaction de frittage de UO_{2+x} en fonction de l'écart à la stœchiométrie x où (■) Dehaut et al. [29]; (○) Knorr et al. [28]; (■) Résultat obtenu pour le frittage de UO_2 avec le mélange gazeux humidifié ($p_{\text{O}_2} = 10^{-10}$ Pa) et (■) résultat obtenu pour le frittage de $\text{UO}_{2,21}$ avec $\text{N}_2 + 1000$ ppm O_2 ($p_{\text{O}_2} = 10^{-1}$ Pa).

Les données obtenues au cours de cette étude apparaissent en très bon accord avec les données sélectionnées dans la littérature. Ainsi, une très faible sur-stœchiométrie conduit à une énergie d'activation minimale, proche de $200 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Par ailleurs, même si aucune valeur numérique n'a pu être déterminée au cours de cette étude, les résultats obtenus sous atmosphère réductrice et/ou anoxique tendent à montrer que l'énergie d'activation associée à un oxyde légèrement sous-stœchiométrique est probablement très élevée, et significativement supérieure à celle reportée pour $\text{UO}_{2,00}$. Dans le cas d'oxydes fortement sur-stœchiométriques, la valeur obtenue pour $\text{UO}_{2,21}$ ($370 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) apparaît comme intermédiaire de celles reportées par Dehaut *et al.* pour $\text{UO}_{2,17}$ et $\text{UO}_{2,23}$. Elle contredit en revanche l'existence d'un effet de seuil entre ces compositions, potentiellement dû au passage d'une structure de type UO_{2+x} à U_4O_9-y , et à la modification subséquente des coefficients de diffusion de l'uranium. Enfin, les valeurs obtenues au cours de ce travail peuvent être considérées comme étant des références. En effet, la technique expérimentale utilisée permet d'associer sans ambiguïté l'énergie d'activation obtenue à la formation des ponts, ce paramètre étant le seul pris en compte dans les mesures géométriques réalisées à partir des images MEBE-HT. De plus, la stœchiométrie de l'oxyde a été fixée *via* le contrôle de l'atmosphère de calcination sur des particules de faible taille, ce qui semble en mesure de prévenir tout effet de gradient. A titre de comparaison, Dehaut *et al.* avaient contrôlé la stœchiométrie de leurs échantillons via des mélanges $\text{UO}_2\text{-U}_3\text{O}_8$ dont l'homogénéité à l'échelle microscopique peut être questionnée. Enfin, il est à noter que la valeur d'énergie d'activation obtenue pour $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ semble être à ce jour inédite. Elle apparaît proche de celles reportées des valeurs de O/M faiblement supérieures à 2, et demeure donc assez largement inférieure à celles de $\text{UO}_{2,00}$ et U_4O_9 . Elle confirme donc que cet oxyde peut être utilisé comme adjuvant de frittage, lors de la fabrication des pastilles de combustible, en particulier lors de la réutilisation de la chamotte.

III. 2. b. Détermination du mécanisme de diffusion

Comme décrit dans le premier chapitre de ce manuscrit, il est possible de déterminer à l'aide des exposants m et n issus de la loi de croissance du pont, comme a pu le décrire Lange [30], le mécanisme de diffusion majoritairement mis en jeu lors du stade initial du frittage. Dans cet objectif, la loi de similitude de Herring peut être utilisée. Celle-ci décrit en effet deux systèmes formés de grains de tailles différentes, mais possédant le même stade d'avancement λ . Le temps nécessaire pour atteindre ce même degré d'avancement sera ainsi différent pour les deux systèmes (plus long pour les plus gros grains). Le rapport entre ces durées est alors donné par l'équation suivante [7] :

$$\frac{t_1}{t_2} = \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^m \quad (3)$$

Où r_1 et r_2 sont les rayons des microsphères, t_1 et t_2 sont les durées de traitement thermique pour atteindre le même taux d'avancement du frittage et m est un exposant caractéristique du mécanisme de diffusion majoritaire au cours du premier stade du frittage.

Des expériences ont donc été entreprises de manière à observer *in situ* le frittage de microsphères d'oxydes UO_{2+x} de tailles différentes. La Figure 72 présente ainsi à titre d'exemple les données obtenues lors du frittage de particules de 700 nm et de 1400 nm, sous 120 Pa d'air ($p_{\text{O}_2} = 25$ Pa) à $T = 930^\circ\text{C}$. Deux valeurs d'avancement ont été sélectionnées puis le temps nécessaire à chacun des systèmes pour atteindre cette valeur a été déterminé.

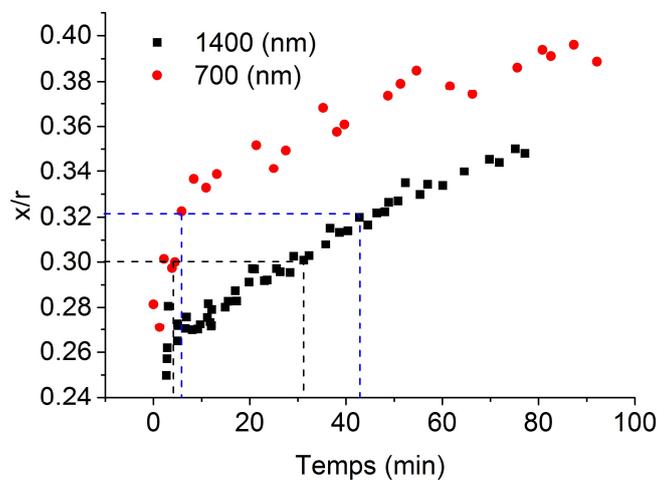


Figure 72 : Comparaison de l'évolution de l'avancement du frittage pour un couple de microsphères de 700 nm (rouge) et un couple de 1400 nm (noir) lors d'un traitement à 930°C avec $p_{\text{O}_2} = 25$ Pa.

Tableau 13 : Tableau récapitulatif des valeurs obtenues pour la détermination du mécanisme de diffusion majoritaire en fonction de l'atmosphère de traitement thermique.

x/r	t_1 (700 nm)	t_2 (1400 nm)	m
1010°C – $p\text{O}_2 = 10^{-10}$ Pa			
0,208	3,05	21,75	2,83
0,203	2,65	26,42	3,32
1050°C – $p\text{O}_2 = 10^{-1}$ Pa			
0,3	5,93	50,48	3,09
0,285	4,48	36,53	3,03
930 °C – $p\text{O}_2 = 25$ Pa			
0,32	5,85	48,05	3,04
0,3	3,83	25,57	2,74

Dans le cas du traitement sous 120 Pa d'air ($p\text{O}_2 = 25$ Pa), l'exposant m déterminé adopte une valeur proche de 3 (Tableau 13). Dans ces conditions, le mécanisme majoritaire de diffusion est la diffusion en volume. Des expériences similaires ont aussi été réalisées sous les deux autres atmosphères utilisées pour l'étude du frittage. L'observation des différents résultats présentés dans le Tableau 13 permet de montrer que pour l'ensemble des conditions retenues pour cette étude, l'exposant m déterminé est proche de 3. Il est donc possible de dire que dans ces conditions de frittage le mécanisme de diffusion majoritaire n'est pas modifié par les conditions de traitement thermique et reste la diffusion en volume.

Ce mécanisme n'est pas celui généralement mis en avant pour décrire le frittage de UO_{2+x} . En effet, Bannister *et al.* [24] ont conclu dans leur étude (réalisée sur des échantillons massifs) que le frittage de UO_{2+x} était contrôlé par la diffusion aux joints de grains. Cette différence peut être expliquée par le fait que, dans le cadre de notre étude, tout est mis en œuvre pour étudier exclusivement l'étape initiale du frittage. Ce n'est pas forcément le cas lors d'études menées sur des pastilles où il est parfois difficile de discriminer les différents stades du frittage. Une telle différence n'avait toutefois pas été observée par Nkou bouala [11] lors de son étude du premier stade du frittage des oxydes de thorium et de cérium. Comme dans le cas d'échantillons massifs, elle avait en effet conclu que le mécanisme était majoritairement basé sur la diffusion aux joints de grains.

Néanmoins, il demeure important de noter que plusieurs mécanismes de diffusion opèrent toujours simultanément lors du frittage. Johnson *et al.* ont ainsi montré lors du frittage de deux particules sphériques d'argent que le mécanisme prépondérant était la diffusion en volume, mais que la diffusion aux joints de grains ne pouvait être négligée [31]. Il est donc probable qu'un mécanisme similaire soit observé dans le cadre de cette étude, avec cette fois la diffusion en volume comme processus majoritaire. En outre, dans l'hypothèse où les contributions des mécanismes de diffusion en volume et aux joints de grains seraient proches, il est probable que la modification de paramètres expérimentaux (température, atmosphère, mais également taille de grains) puisse entraîner une inversion de processus prépondérant. Dans ces conditions, il apparaît indispensable de prendre en compte l'ensemble des processus diffusifs pouvant être à l'œuvre dans les modèles mathématiques élaborés pour simuler la première étape du frittage de UO_{2+x} . En effet, ces derniers ne tiennent généralement compte que des coefficients de diffusion en surface et aux joints de grains, et négligent la diffusion en volume [32].

Conclusion

Dans ce chapitre dédié à l'étude du premier stade du frittage des oxyde d'uranium, plusieurs résultats marquants ont été obtenus. Ils sont reportés ci-dessous et résumés dans le synoptique placé en fin de chapitre.

Les outils, matériaux et méthodes développés spécifiquement et mis en œuvre dans le cadre de cette étude ont permis d'enregistrer des séries d'images de qualité suffisante pour observer directement la formation et l'évolution du cou entre deux grains microsphériques d'oxyde d'uranium, dans la gamme de température 800-1100°C et sous différentes conditions de pression partielle d'oxygène bien contrôlées.

Pour un oxyde d'uranium sous-stœchiométrique, $UO_{1,99}$, le premier stade du frittage peut être observé dans la gamme de température 1250-1300°C. L'énergie d'activation associée n'a pas pu être déterminée précisément, mais elle est très élevée (probablement supérieure à 500 kJ/mol). Pour des températures inférieures ou égales à 1000°C, les réarrangements des cristallites au sein d'un grain et le début de la formation du pont ont pu être observés et décrits. Les mécanismes associés sont de la réorientation de cristallites (Oriented Attachment) suivi du grossissement des cristallites.

Pour les oxydes d'uranium sur-stœchiométriques, UO_{2+x} , le mécanisme majoritaire de diffusion qui pilote le premier stade du frittage est la diffusion en volume. Les valeurs d'énergies d'activation déterminées pour des sur-stœchiométries x de 0,01 et 0,21 sont respectivement égales à 210 ± 25 kJ/mol et 370 ± 50 kJ/mol. Elles sont en bon accord avec les données disponibles dans la littérature.

Pour la première fois, la valeur d'énergie d'activation associée au premier stade du frittage de U_3O_8 a été déterminée : elle est de 260 ± 40 kJ/mol. Le mécanisme prépondérant de diffusion qui pilote le premier stade du frittage de U_3O_8 est également la diffusion en volume.

Références

1. C. Guéneau, N. Dupin, B. Sundman, C. Martial, J.C. Dumas, S. Gossé, S. Chatain, F.D. Bruycker, D. Manara, and R.J.M. Konings, Thermodynamic modelling of advanced oxide and carbide nuclear fuels: Description of the U–Pu–O–C systems. *Journal of Nuclear Materials*, 2011. 419(1-3): p. 145-167.
2. K.O. Kvashnina, S.M. Butorin, P. Martin, and P. Glatzel, Chemical state of complex uranium oxides. *Physical review letters*, 2013. 111(25): p. 253002.
3. G. Leinders, T. Cardinaels, K. Binnemans, and M. Verwerft, Accurate lattice parameter measurements of stoichiometric uranium dioxide. *Journal of Nuclear Materials*, 2015. 459: p. 135-142.
4. B.O. Loopstra, The structure of β -U₃O₈. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 1970. 26(5): p. 656-657.
5. F. Grønvold, High-temperature X-ray study of uranium oxides in the UO₂ - U₃O₈ region. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1955. 1(6): p. 357-370.
6. P. Perio, Contribution à l'étude cristallographique du système uranium-oxygène. 1955: Commissariat à l'énergie atomique.
7. C. Herring, Diffusional viscosity of a polycrystalline solid. *Journal of Applied Physics*, 1950. 21(5): p. 437-445.
8. T. Cardinaels, K. Govers, B. Vos, S.V.d. Berghe, M. Verwerft, L.d. Tollenaere, G. Maier, and C. Delafoy, Chromia doped UO₂ fuel : Investigation of the lattice parameter. *Journal of Nuclear Materials*, 2012. 424(1-3): p. 252-260.
9. L. Lynds, W.A. Young, J.S. Mohl, and G.G. Libowitz, X-Ray and density study of nonstoichiometry in uranium oxides. 1963, ACS Publications.
10. J.M. Elorrieta, L.J. Bonales, N. Rodriguez-Villagra, V.G. Baonza, and J. Cobos, A detailed Raman and X-ray study of UO_{2+x} oxides and related structure transitions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016. 18(40): p. 28209-28216.
11. G.I. Nkou Bouala, Premier stade du frittage des dioxydes de lanthanides et d'actinides : une étude in situ par MEBE à haute température, 2016.
12. G.I. Nkou Bouala, N. Clavier, J. Lechelle, A. Mesbah, N. Dacheux, and R. Podor, In situ HT-ESEM study of crystallites growth within CeO₂ microspheres. *Ceramics International*, 2015. 41(10): p. 14703-14711.
13. F. Huang, H. Zhang, and J.F. Banfield, Two-stage crystal-growth kinetics observed during hydrothermal coarsening of nanocrystalline ZnS. *Nano letters*, 2003. 3(3): p. 373-378.
14. H. Matzke, Lattice disorder and metal self-diffusion in non-stoichiometric UO₂ and (U,Pu)O₂. *Le Journal de Physique Colloques*, 1973. 34(C9): p. C9-317-C9-325.
15. P. Scardi, M. Leoni, M. Müller, and R. Di Maggio, In situ size-strain analysis of nanocrystalline ceria growth. *Materials Science and Engineering: A*, 2010. 528(1): p. 77-82.
16. L. Claparede, N. Clavier, N. Dacheux, A. Mesbah, J. Martinez, S. Szenknect, and P. Moisy, Multiparametric Dissolution of Thorium-Cerium Dioxide Solid Solutions. *Inorganic Chemistry*, 2011. 50(22): p. 11702-11714.

17. L. Quémard, L. Desgranges, V. Bouineau, F. Valdivieso, M. Pijolat, N. Millot, J.-C. Nièpce, G. Baldinozzi, and A. Poulesquen. Fragmentation du combustible nucléaire UO₂ en environnement oxydant: Etude cinétique et phénoménologique. in *Matériaux 2006*. 2006.
18. D. Bernache-Assollant, *Chimie-physique du frittage, forceram formation céramique*. Hermes Science Publications, Lavoisier, 1993.
19. R. Podor, D. Pailhon, J. Ravaux, and H. P. Brau, Development of an integrated thermocouple for the accurate sample temperature measurement during high temperature environmental scanning electron microscopy (HT-ESEM) experiments. *Microscopy and Microanalysis*, 2015. 21(2): p. 307-312.
20. D. Lahiri, S.V.R. Rao, G.V.S. Hemantha Rao, and R.K. Srivastava, Study on sintering kinetics and activation energy of UO₂ pellets using three different methods. *Journal of Nuclear Materials*, 2006. 357(1): p. 88-96.
21. M.M. Ristic and E. Kostic, NP-14124, 1963.
22. K.W. Lay and R.E. Carter, Role of O/U Ratio on Sintering of UO₂. *Journal of Nuclear Materials*, 1969. 30(1-2): p. 74-&.
23. J.J. Bacmann and G. Cizeron, Contribution a l'etude des mecanismes du debut de frittage du bioxyde d'uranium. *Journal of Nuclear Materials*, 1969. 33(3): p. 271-285.
24. M.J. Bannister and W.J. Buykx, The sintering mechanism in UO_{2+x}. *Journal of Nuclear Materials*, 1977. 64(1-2): p. 57-65.
25. M.E.S. Ali, O.T. Sørensen, and L. Hålldahl, Quasi-isothermal dilatometric studies of the influence of oxygen pressure on the initial sintering stage of UO₂ powder compacts. *Journal of Thermal Analysis*, 1982. 25(1): p. 175-180.
26. J.B. Ainscough, B.W. Oldfield, and J.O. Ware, Isothermal grain growth kinetics in sintered UO₂ pellets. *Journal of Nuclear Materials*, 1973. 49(2): p. 117-128.
27. R.N. Singh, Isothermal grain-growth kinetics in sintered UO₂ pellets. *Journal of nuclear materials*, 1977. 64(1-2): p. 174-178.
28. D.B. Knorr, R.M. Cannon, and R.L. Coble, An analysis of diffusion and diffusional creep in stoichiometric and hyperstoichiometric uranium-dioxide. *Acta Metallurgica*, 1989. 37(8): p. 2103-2123.
29. P. Dehaut, L. Bourgeois, and H. Chevrel, Activation energy of UO₂ and UO_{2+x} sintering. *Journal of Nuclear Materials*, 2001. 299(3): p. 250-259.
30. F.F. Lange, Contributions of Sintering and Coarsening to Densification : A Thermodynamic Approach, in *Advanced Ceramics III*, S. Somiya, Editor. 1990. p. 57-70.
31. D.L. Johnson and T.M. Gmarke, Grain Boundary and volume diffusion in the sintering of silver. *Acta Metallurgica*, 1964. 12: p. 1173-1179.
32. G.I. Nkou Bouala, N. Clavier, S. Martin, J. Léchelle, J. Favrichon, H.P. Brau, N. Dacheux, and R. Podor, From in Situ HT-ESEM Observations to Simulation: How Does Polycrystallinity Affects the Sintering of CeO₂ Microspheres? *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016. 120(1): p. 386-395.

CHAPITRE V : ETUDE DU FRITTAGE
DE SYSTÈMES MIXTES

Introduction

Ce travail de thèse a majoritairement été centré sur l'étude de la première étape du frittage entre deux particules sphériques d'oxyde d'uranium $UO_{2\pm x}$. Il constitue ainsi une suite logique des travaux précédemment menés au laboratoire sur d'autres types d'oxydes tels que ThO_2 [1] et CeO_2 [2]. Dans chacun de ces cas de figure, les observations expérimentales ont ainsi concerné des systèmes homogènes, permettant d'étudier la densification d'oxydes simples. Ces données expérimentales peuvent alors enrichir les modèles mathématiques visant à simuler la première étape du frittage de UO_2 , mais elles demeurent toutefois insuffisantes dans l'optique de décrire le comportement d'un système complexe tel que le combustible MO_x constitué de $(U,Pu)O_2$. Le procédé MiMas utilisé industriellement, et décrit dans le premier chapitre de ce manuscrit, requiert avant traitement thermique la préparation de compacts pulvérulents hétérogènes. Le procédé de frittage doit alors, en plus d'assurer la consolidation et la densification de la pastille, contribuer à la formation d'une solution solide *via* des phénomènes d'inter-diffusion cationique [3, 4]. Dans ce cadre, l'étape initiale du frittage entre deux particules microsphériques, une d'oxyde d'uranium et l'autre d'oxyde de cérium, a été étudiée et elle est présentée dans cette partie. L'oxyde de cérium constitue en effet un simulant inactif traditionnel du plutonium, de par leurs propriétés redox et stériques similaires, même si certaines limitations ne doivent pas être négligées [5]. Comme pour le cas des systèmes homogènes, des observations *in situ* ont été réalisées par MEBE-HT, et complétées par des analyses MET sur des lames minces de façon à caractériser l'inter-diffusion de ces deux éléments. Des premières expériences ont aussi été réalisées avec des microsphères de formule générale $(U_{1-x}Ce_x)O_2$, de façon à observer le comportement d'un système mixte composé de particules de compositions identiques. Avant de débiter cette étude, il a donc dans un premier temps été nécessaire de mettre au point des protocoles de synthèse visant à obtenir des particules sphériques de dioxyde de cérium et des solutions solides $(U_{1-x}Ce_x)O_2$.

I. Synthèse des particules sphériques

De façon à pouvoir réaliser les observations sur des systèmes mixtes, il a été nécessaire de développer des protocoles de synthèse adaptés. Dans un premier temps, nous avons synthétisé des microsphères de dioxyde de cérium en adaptant un protocole reporté dans la littérature. Par la suite, un protocole de synthèse original de microsphères d'oxydes mixtes contenant de l'uranium et du cérium a été développé.

I. 1. Protocole de synthèse des microsphères de CeO_2

Le protocole utilisé pour la préparation des microsphères de dioxyde de cérium a été initialement développé par Zhou *et al.* [6]. Il est basé sur la dissolution de 10 mmol de nitrate de cérium III ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) et 1 g de polyvinyl-2-pyrrolidone (PVP - voir Figure 73), dans 40 mL d'eau. Cette solution est ensuite laissée sous agitation pendant 30 min, puis elle est placée dans une bombe hydrothermale et traitée thermiquement à 140°C pendant 12 heures. Le PVP va jouer un rôle de structurant lors de cette synthèse et permettre la formation de particules sphériques. La poudre obtenue est ensuite lavée deux fois à l'eau distillée, puis deux fois à l'éthanol, et finalement séchée à l'étuve à 90°C pendant 12 heures.

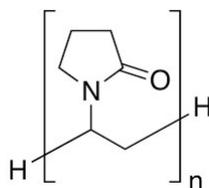


Figure 73 : Formule semi-développée du N-vinyl-2-pyrrolidone (PVP).

Le composé final a ensuite été caractérisé par diffraction des rayons X sur poudre, spectroscopie FTIR et thermogravimétrie couplée avec de la spectrométrie de masse. Dans un premier temps, le diffractogramme de rayons X (Figure 74) a permis de déterminer que ce protocole de synthèse conduit à la formation directe d'un oxyde de cérium CeO_2 (fiche JCPDS 00-043-1002), en bon accord avec les résultats obtenus par Zhou *et al.* [6].

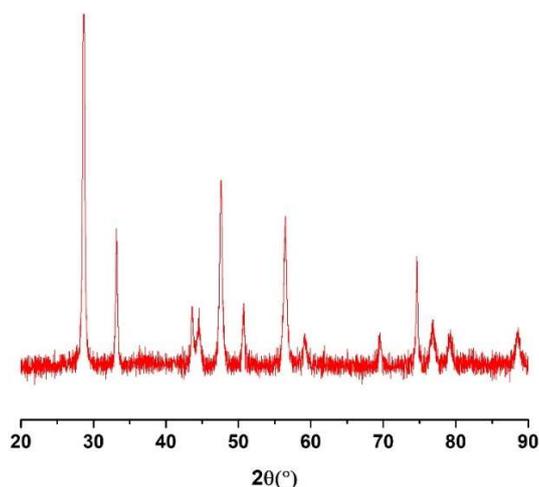


Figure 74 : Diffractogramme des rayons X enregistré sur la poudre d'oxyde de cérium obtenue après traitement hydrothermal et lavage.

Les analyses par spectroscopie FTIR réalisées sur ce même produit (Figure 75) ont permis de d'identifier la présence d'un résidu organique dans les microsphères obtenues après le traitement hydrothermal, y compris après les étapes de lavage et de séchage. En effet, le spectre FTIR de CeO_2 pur devrait théoriquement présenter une seule bande d'absorption aux alentours de 500 cm^{-1} , correspondant à la vibration d'élongation symétrique de la liaison Ce-O [7]. Dans le cas présent, d'autres bandes d'absorption dans la gamme $1200\text{-}1800 \text{ cm}^{-1}$, caractéristiques de composés organiques, sont enregistrées. La bande située à 3300 cm^{-1} met en avant la présence de liaisons N-H dans le système et peut aussi être représentative de traces d'eau résiduelle dans le solide [8-10]. La bande présente aux environs de 1650 cm^{-1} est, elle, attribuée à la double liaison C (C = C) [8, 10]. La bande située aux environs de 1460 cm^{-1} met en avant la vibration C-H [8, 10]. La bande située à 1280 cm^{-1} est quant à elle attribuée à la vibration de la liaison C – N présente dans la structure de la pyrrolidone. Ces résultats permettent de montrer que, lors de la synthèse et en particulier lors de l'étape de traitement hydrothermal, le PVP ne se décompose pas totalement et qu'il reste des résidus organiques dans les microsphères d'oxydes de cérium obtenues. Ces résidus organiques pourront toutefois être éliminés lors du traitement thermique à haute température comme le montrent les résultats de l'analyse thermogravimétrique présentés dans la suite de ce chapitre.

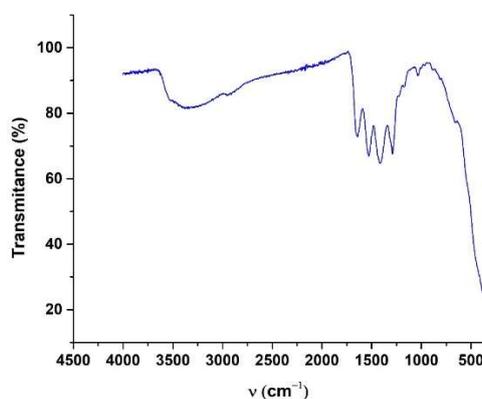


Figure 75 : Spectre FTIR de la poudre d'oxyde de cérium obtenue après traitement hydrothermal.

L'analyse thermogravimétrique couplée avec de la spectrométrie de masse permet de déterminer précisément quelles sont les molécules libérées lors de la montée en température, et par là-même d'identifier les résidus présents dans les microsphères après synthèse. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 76 ci-dessous.

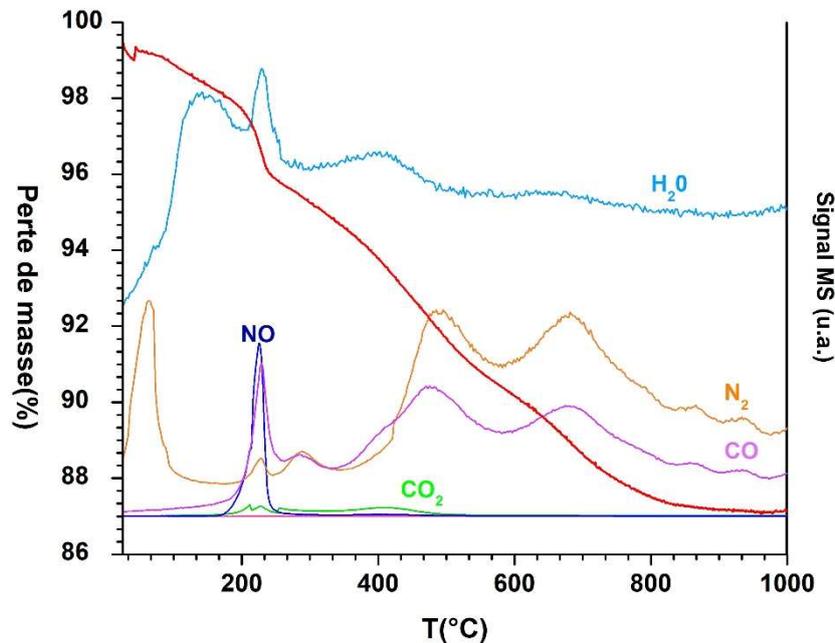


Figure 76 : Thermogramme enregistré sous argon sur la poudre d'oxyde de cérium obtenue après traitement hydrothermal (ligne rouge) et identification par MS des gaz émis NO, CO₂, N₂, CO et H₂O en fonction de la température.

Le thermogramme enregistré montre que le composé obtenu perd environ 13% de sa masse initiale, cette perte de masse s'opérant en trois étapes distinctes lors du traitement thermique. Une première perte de masse d'environ 4% a lieu dans le domaine de température compris entre l'ambiante et 250°C. Elle correspond à l'élimination de molécules d'eau, d'oxyde d'azote ainsi que de diazote et de monoxyde de carbone, comme le montrent les résultats de spectroscopie de masse. Une seconde perte de masse d'environ 6% a lieu pour des températures comprises entre 250°C et 600°C. Celle-ci correspond au départ de monoxyde et de dioxyde de carbone. Une dernière perte de masse d'environ 3% intervient entre 600°C et 800°C, où l'on observe l'élimination d'espèces azotées et de monoxyde de carbone. Ces résultats confirment donc les observations réalisées sur le spectre FTIR et attestent de la présence de résidus organiques au sein du solide initial. Ces derniers sont probablement constitués de produits de dégradation du PVP en conditions hydrothermales, voire d'une fraction de PVP.

Comme dans le cas de l'oxyde d'uranium, une étude multiparamétrique a été réalisée de façon à affiner le protocole de synthèse afin d'obtenir des échantillons monodisperses, tout en apportant un contrôle précis de la taille des particules formées. Les différents paramètres étudiés sont la durée de traitement hydrothermal, la température de traitement hydrothermal et la vitesse d'agitation de la solution lors du traitement hydrothermal. La modification du temps de traitement hydrothermal, entre 6 heures et 24 heures, ne montrant pas d'impact significatif sur l'évolution de la morphologie, une durée de 12 heures a été retenue et conduit à la formation de microsphères d'une taille moyenne de

660 ± 150 nm. Il s'agit ainsi d'une taille similaire à celle des microsphères de UO₂ utilisées pour réaliser l'étude du premier stade du frittage des oxydes d'uranium. Dans un second temps, l'effet de l'agitation magnétique a été examiné. Ce dernier a un impact inverse à celui attendu : il va en effet élargir la dispersion en taille des échantillons et dans le cas d'une agitation permettant d'obtenir un régime transitoire (2000 < Re_a < 3000) [11], il va même conduire à la perte du contrôle de la morphologie. Aucune agitation n'a donc été mise en place pour préparer les microsphères de CeO₂. L'effet de la température de traitement hydrothermal est le dernier paramètre qui a été étudié. Différentes synthèses ont été réalisées dans le domaine de températures compris entre 120°C et 160°C, avec un incrément de 10°C. Il n'a toutefois pas été possible de mettre en évidence une relation directe entre la température de synthèse et la taille des objets. En revanche, pour les températures les plus élevées (150°C et 160°C), une perte du contrôle de la morphologie a été observée (Figure 77). A la suite de cette étude, les conditions retenues pour préparer les microsphères de CeO₂ sont une température de traitement hydrothermal de 140°C, une durée de 12 heures et aucune agitation (Figure 77. a.).

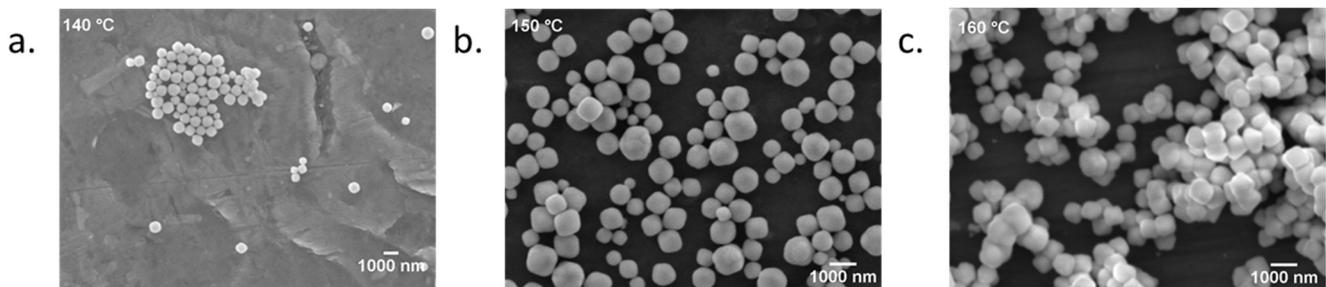


Figure 77 : Images MEBE des poudres obtenues après traitement hydrothermal à 140°C (a) ; 150°C (b) et 160°C (c).

1. 2. Protocole de synthèse des sphères mixtes (U_{1-x}Ce_x)O₂

La synthèse des oxydes mixtes (U_{1-x}Ce_x)O₂ de morphologie sphérique a été menée en adaptant le protocole de synthèse des microsphères d'oxyde d'uranium(IV) présenté dans le chapitre III de ce manuscrit [11]. Pour cette étude, deux compositions ont été visées : (U_{0,60}Ce_{0,40})O₂ et (U_{0,75}Ce_{0,25})O₂.

Pour cela, les deux solutions chlorhydriques contenant les cations U⁴⁺ et Ce³⁺ ont été mélangées de façon à obtenir une quantité de matière totale de 5,15.10⁻⁴ mole. Ce mélange a ensuite été ajouté goutte à goutte dans 10 ml d'eau contenant 1,3.10⁻³ mole d'acide aspartique, tout en maintenant le pH proche de 2 par un ajout d'ammoniaque concentré. La solution et le précipité ont ensuite été placés dans un réacteur hydrothermal, puis chauffés à 160°C pendant 30 heures.

Les images MEB enregistrées sur le précipité après lavage et séchage (Figure 78) montrent que le solide obtenu est constitué de microsphères qui présentent une forte dispersion en taille (entre 500 et 2000 nm de diamètre).

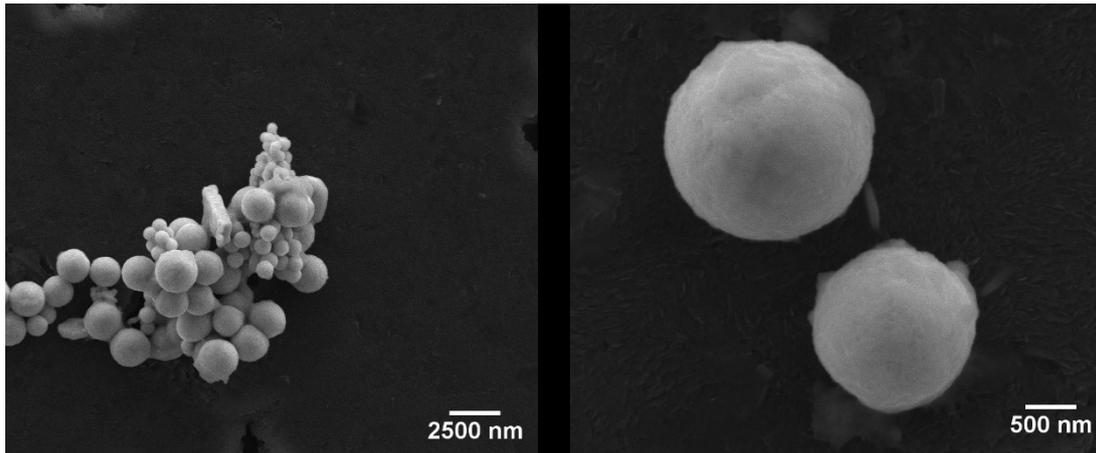


Figure 78 : Images MEBE des microsphères mixtes de composition visée $(U_{0,60}Ce_{0,40})O_2$

La composition chimique des microsphères a en outre été déterminée par analyse chimique locale par EDX, en adaptant les conditions d'analyses pour limiter le volume d'interaction et ainsi analyser des particules isolées. Ces analyses chimiques ont montré que l'ensemble des particules contenait à la fois de l'uranium et du cérium, excluant ainsi la précipitation distincte de UO_2 , d'une part, et de CeO_2 , d'autre part. Néanmoins, quelle que soit la composition visée $(U_{0,80}Ce_{0,20})O_2$ ou $(U_{0,60}Ce_{0,40})O_2$, la composition du produit obtenu est proche de $(U_{0,88\pm 0,02}Ce_{0,12\pm 0,01})O_2$. Les conditions de synthèse mises en œuvre n'ont donc pas permis une précipitation quantitative du cérium. Des analyses ICP-AES du surnageant ont montré qu'une partie de ce dernier demeurait en solution à l'issue du traitement hydrothermal. Les échantillons préparés contiennent néanmoins une quantité suffisante de cérium pour envisager l'étude de la première étape du frittage d'oxydes mixtes homogènes (i.e. de solutions solides), objectif poursuivi lors de ce travail.

II. Etude expérimentale de la première étape du frittage de deux microsphères de UO_2 et de CeO_2

II. 1. Choix des atmosphères de frittage et détermination des structures correspondantes.

Les atmosphères retenues pour mener ces études sont identiques à celles utilisées pour les expériences réalisées avec UO_2 , soit 120 Pa d'air ($p_{\text{O}_2} = 25$ Pa), 100 Pa d'un mélange $\text{N}_2 + 0,1\% \text{O}_2$ ($p_{\text{O}_2} = 10^{-1}$ Pa) et 100 Pa du mélange gazeux humidifié $\text{N}_2 + 5\% \text{H}_2 + 0,2\% \text{H}_2\text{O}$ ($p_{\text{O}_2} = 10^{-10}$ Pa). Les structures, et stœchiométries associées, des oxydes d'uranium ont été déterminées pour chacune de ces atmosphères (cf. chapitre précédent). Pour le cas de l'oxyde de cérium, la détermination de la structure (et de la stœchiométrie) a été réalisée par diffractométrie des rayons X sur les composés obtenus après calcination *in situ* à 1000°C pour chacune des atmosphères (Tableau 14). Il convient ici de préciser qu'en milieu réducteur, une partie de Ce(IV) peut se réduire en Ce(III) dans la structure de CeO_2 , induisant ainsi des défauts structuraux, sans que cela ne modifie le diffractogramme de rayons X.

Tableau 14 : Récapitulatif des stœchiométries des oxydes d'uranium et de cérium déterminées pour chaque atmosphère (*une fraction de Ce(III) peut être contenue dans la structure de CeO_2).

Composition du gaz	P totale (Pa)	p_{O_2} (Pa)	Stœchiométrie de l'oxyde d'uranium	Stœchiométrie de l'oxyde de cérium
$\text{N}_2 + 5\% \text{H}_2 + 0,2\% \text{H}_2\text{O}$	150	10^{-10}	$\text{UO}_{2,01}$	CeO_2
$\text{N}_2 + 0,1\% \text{O}_2$	100	10^{-1}	$\text{UO}_{2,21}$	CeO_2^*
air	120	25	U_3O_8	CeO_2^*

II. 2. Etude du frittage d'un système hétérogène $\text{UO}_{2,21}$ - CeO_2 avec $p_{\text{O}_2} = 10^{-1}$ Pa

L'utilisation de 100 Pa du mélange gazeux humidifié ($\text{N}_2 + 5\% \text{H}_2 + 0,2\% \text{H}_2\text{O}$) permet de réaliser l'observation de l'évolution d'un système composé d'une microsphère de composition $\text{UO}_{2,21}$ et d'une microsphère de CeO_2 . Ces observations ont été réalisées pour des températures comprises entre 700°C et 1075°C. Les observations réalisées en MEBE-HT ont permis de suivre l'évolution morphologique des systèmes et ont mis en avant des différences significatives en fonction de la température de traitement thermique, comme il est possible de le voir sur la Figure 79. Ces observations laissent penser que des mécanismes différents pilotent le frittage dans trois gammes de températures : à basse température (700°C à 900°C), pour des températures intermédiaires (900°C à 1050°C) et pour des hautes températures (> 1050°C). De façon à mettre en évidence l'évolution des différents paramètres caractéristiques au cours du temps, l'ensemble des images a donc été exploité comme dans le cas de UO_2 . Il a alors été possible de suivre l'évolution de l'avancement du frittage.

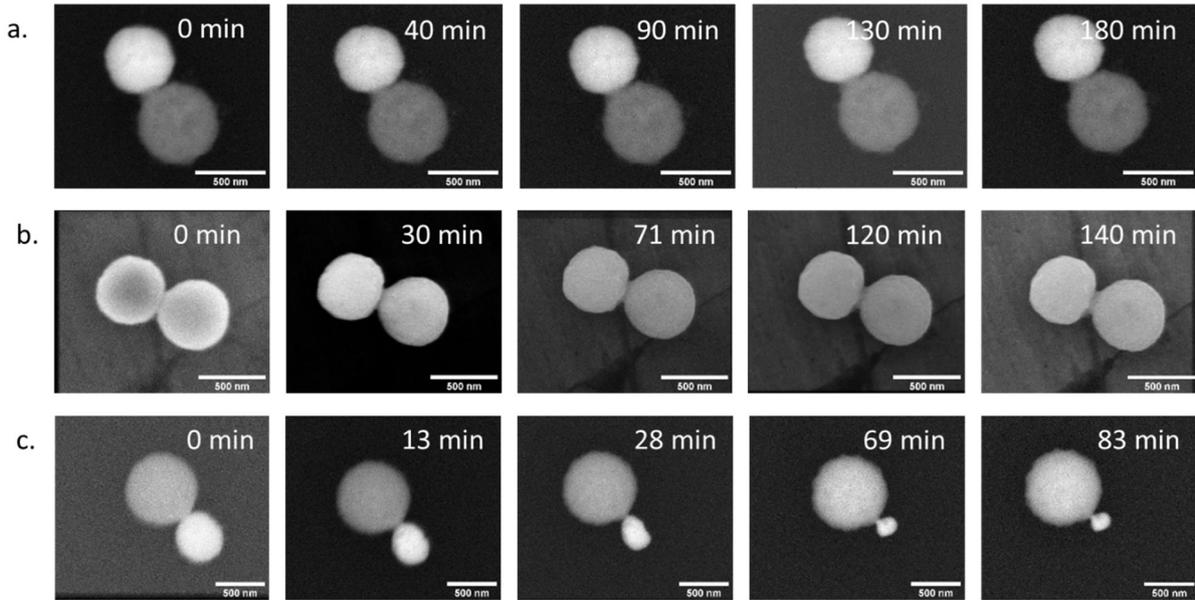


Figure 79 : Séries d'images MEBE-HT enregistrées sur des systèmes mixtes en BSE a. et c. et en SE b., avec une pression de 10^{-1} Pa d' O_2 à 900°C (a.) ; 950°C (b.) et 1075°C (c.).

II. 2. a. Caractérisation du frittage dans le domaine de basses températures (700°C - 900°C)

Des images enregistrées à 900°C sont présentées à titre d'exemple sur la Figure 79. a. Les différents paramètres d'intérêt, tels que la taille du pont et la taille des particules, ont été déterminés et représentés graphiquement sur la Figure 80. Le diamètre de chacun des 2 grains ne présente qu'une faible évolution au cours du traitement thermique (Figure 80. a.). Le rayon du pont atteint quant à lui un état d'équilibre en seulement quelques minutes (Figure 80. b.).

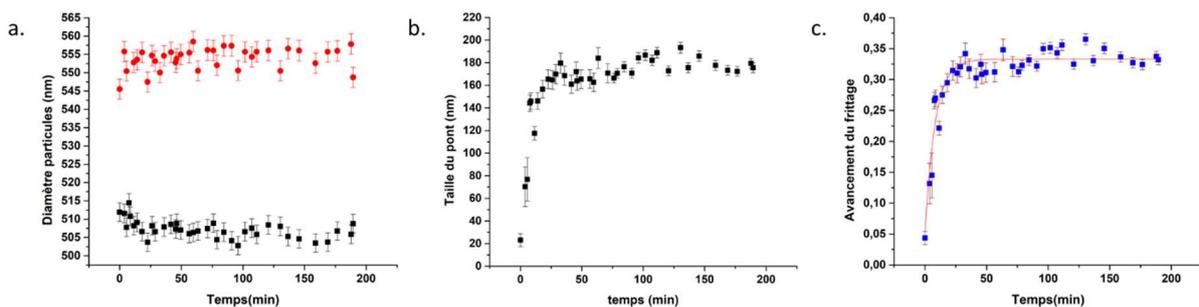


Figure 80 : Evolution des paramètres caractéristiques de l'avancement du frittage de $UO_{2,21}-CeO_2$ à 900°C ; a. Diamètre des microsphères ; b. Diamètre du pont et c. Avancement du frittage.

Seul le pont entre les deux sphères présente une évolution significative : c'est donc ce paramètre qui va piloter l'avancement du frittage, ce qui est confirmé sur la Figure 80. c. L'évolution de l'avancement du frittage est alors assimilable à une loi cinétique du premier ordre. Ceci permet de supposer que, dans ces conditions, les mécanismes mis en jeu lors du frittage de deux microsphères d'oxydes différents mises en contact sont similaires à ceux mis en jeu lors du frittage de deux

microsphères de $\text{UO}_{2,21}$. En effet, dans le cas des deux particules $\text{UO}_{2,21}$ et CeO_2 la constante cinétique (k) atteint $0,121 \pm 0,05 \text{ min}^{-1}$ à 900°C , valeur similaire à celle déterminée pour la même atmosphère dans le cas de deux microsphères de $\text{UO}_{2,21}$ à 950°C ($k = 0,104 \pm 0,001 \text{ min}^{-1}$).

II. 2. b. Caractérisation du frittage dans le domaine des températures intermédiaires ($900^\circ\text{C} - 1050^\circ\text{C}$)

Pour ce domaine de température, des images enregistrées à 950°C sont présentées à titre d'exemple en Figure 79. b.. Le système observé ne semble pas évoluer (Figure 81) et les différents paramètres déterminés par analyse d'images restent constants avec le temps de maintien en température (Figure 81). Il ne semble pas y avoir de frittage entre les grains. En effet, les centres des grains ne se rapprochent pas (Figure 81. a.), et le cou qui se forme entre les deux grains dès le début du traitement thermique n'évolue pas au cours du temps (Figure 81. b.). Le paramètre x/r reste donc constant (Figure 81. c.). Ce comportement est atypique et traduit très probablement un changement de mécanisme de frittage par rapport à ce qui a été observé à plus basse température

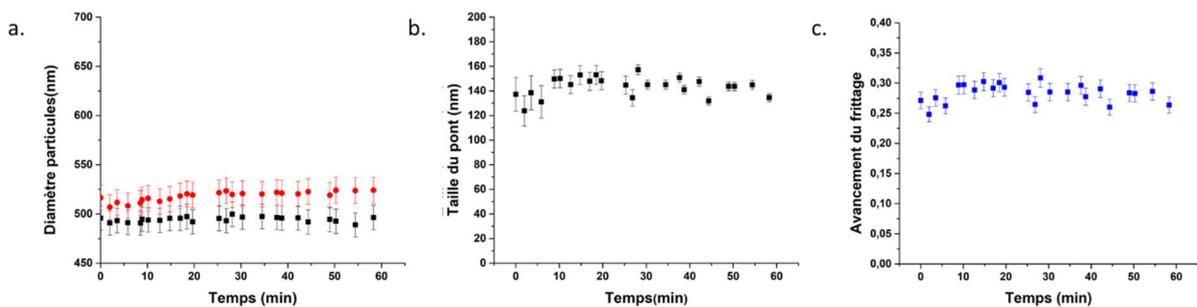


Figure 81 : Evolution des paramètres caractéristiques de l'avancement du frittage de $\text{UO}_{2,21}\text{-CeO}_2$ à 950°C ; a. Diamètres des sphères ; b. Taille du pont et c. Avancement du frittage.

II. 2. c. Caractérisation du frittage dans le domaine des hautes températures ($>1050^\circ\text{C}$)

Dans le domaine des hautes températures (Figure 79. c.), c'est-à-dire supérieures à 1050°C , l'évolution des différents paramètres caractéristiques du premier stade du frittage (Figure 82) apparaît totalement différente de la description habituelle reportée dans la littérature [2]. En effet, le rayon de la microsphère d'oxyde d'uranium diminue tandis que celui de l'oxyde de cérium augmente (Figure 82. a.). Il semble donc y avoir un transfert de matière important entre les deux grains. Celui-ci pourrait être couplé avec la formation de pores dans la microsphère de CeO_2 (apparition de zones sombres dans le grain de CeO_2 observées sur les images MEBE-HT). Après une formation rapide du pont entre les deux grains, le diamètre de ce dernier diminue rapidement avec le temps de traitement thermique (Figure 82. b.) jusqu'à ce que les deux grains ne soient plus en contact. Il y a alors une rupture rapide de la jonction entre les deux grains. Ainsi, l'avancement du frittage diminue au lieu d'augmenter avec le temps de traitement thermique (Figure 82. c.), ce qui pourrait entraîner, dans le cas d'un compact pulvérulent, une dédensification ou une décohésion du matériau. Comme expliqué par Demartin *et al.* [12] dans le cas d'une croissance anormale, exagérée, des gros grains au dépend des petits grains dans

un massif de titanate de baryum, il y a alors formation de pores dans le massif. Ces derniers vont ensuite coalescer et entrainer la formation d'une importante porosité fermée dans le massif ce qui va pouvoir provoquer la dédensification de ce dernier.

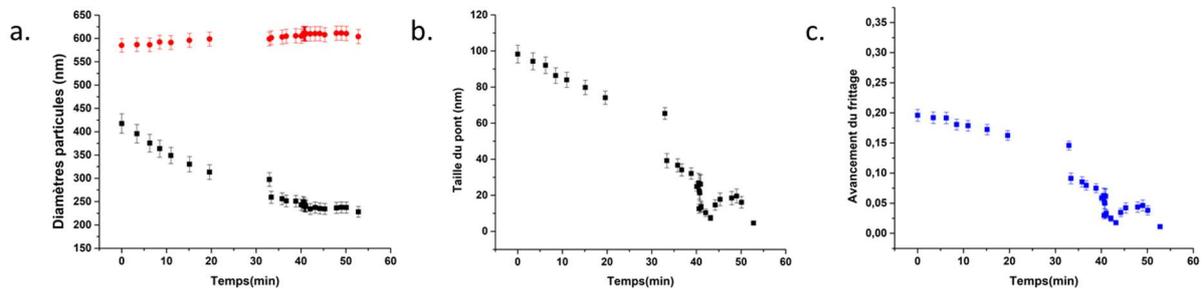


Figure 82 : Evolution des paramètres caractéristiques de l'avancement du frittage de $UO_{2,21}-CeO_2$ à 1075°C ; a. Diamètres des sphères ; b. Taille du pont et c. Avancement du frittage.

Dans le domaine des hautes températures, le comportement des deux microsphères en contact est atypique. De nombreuses hypothèses peuvent alors être formulées concernant le ou les mécanismes d'interdiffusion de matière entre les deux grains de $UO_{2,21}$ et de CeO_2 (formation d'un composé intermédiaire, formation de pores, diffusion rapide d'un élément vers la microsphère opposée, etc.). Pour être en mesure de proposer un mécanisme de frittage plausible et correspondant à la réalité, une étude locale de la chimie et de la cristallographie des microsphères a été entreprise par MET.

II. 2. d. Préparation de la lame mince par FIB

La préparation d'une lame mince a donc été réalisée sur un échantillon préalablement traité et suivi en MEBE-HT (microsphères de CeO_2 et $UO_{2,21}$, $T = 1075^\circ C$, $p_{O_2} = 10^{-1} Pa$). Dans ce but, une sonde ionique focalisée (Focussed Ion Beam - FIB), qui est un microscope composé d'une colonne électronique et d'une colonne ionique en gallium [13], a été utilisée. La source d'électrons sert à imager la surface de l'échantillon selon le même principe qu'un MEB tandis que la source d'ions sert à réaliser des images de la surface de l'échantillon mais permet également des opérations de nano-usinage. En jouant sur la tension d'accélération ainsi que sur le courant du faisceau d'ions, il est alors possible de réaliser des pièces de géométries complexes. Dans notre cas, des lames minces ont été préparées pour être ensuite observées par MET. Pour cette étude, l'appareil utilisé est un FEI Helios 600 NanoLab (en collaboration avec M. Cabie, CP2M, Université Aix-Marseille).

Les différentes étapes de préparation de la lame FIB sont présentées en Figure 83. La première image de repérage de l'échantillon, réalisée en mode BSE, permet de s'assurer que le couple choisi pour la réalisation de la coupe FIB est bien un couple mixte $UO_2 - CeO_2$ (Figure 83. a.). La seconde étape consiste à déposer une couche de platine sur la zone d'intérêt pour protéger la surface lors de l'étape d'usinage par le faisceau d'ions (Figure 83. b.). L'échantillon est ensuite aminci des deux côtés en utilisant le faisceau d'ions (Figure 83. c.), puis détaché de sa position initiale et placé / soudé sur une grille MET adaptée. La dernière étape consiste à terminer l'amincissement de la zone d'intérêt avec un faisceau d'ions accélérés à faible tension (3 kV) pour limiter les phénomènes d'amorphisation

par effet d'*ion milling*. Cet effet est inhérent à la technique d'amincissement par FIB. En effet, lorsque le faisceau d'ions de galium abrase la surface de l'échantillon, il pulvérise les atomes présents qui peuvent se redéposer à la surface et former une couche amorphe [14, 15]. L'étape d'abrasion à basse tension a pour objectif d'enlever cette couche amorphe sans entrainer de la formation de nouveau dépôt (Figure 83. d.). La lame mince obtenue est terminée et peut être transférée dans le MET pour analyses.

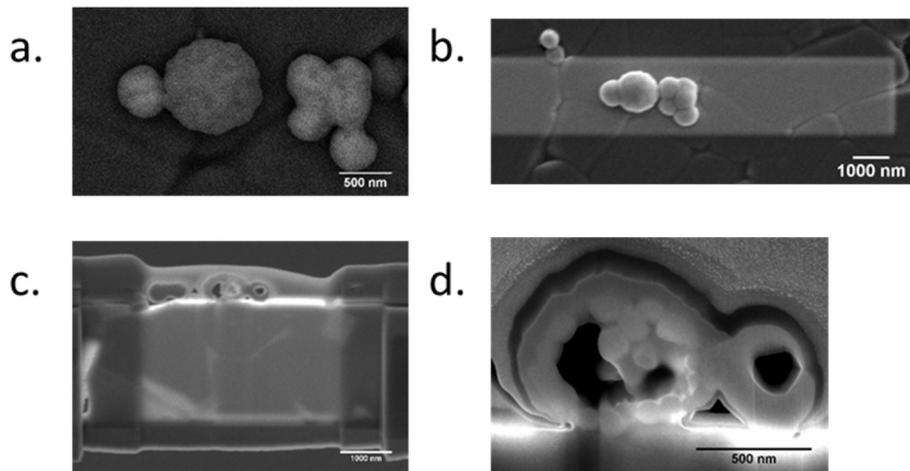


Figure 83 : Description des différentes étapes pour obtenir une lame mince par FIB : a) Repérage de la zone d'intérêt par MEB (mode BSE), b) Dépôt d'une couche de platine sur la zone d'intérêt, c) Lame mince positionnée sur le support MET, d) Agrandissement de la zone analysée.

L'épaisseur de la lame mince est d'environ 100 nanomètres et une image MEB du système qui sera étudié par MET est reporté sur la Figure 83. d. Des pores sont visibles dans chacun des deux grains. Dans le grain de $\text{UO}_{2,21}$ (droite), le pore est dû à un artéfact de préparation (le système $\text{UO}_{2,21}$ - $\text{UO}_{2,21}$ visible sur la gauche de la Figure 83. c. ne présente pas de pore). Il est apparu subitement lors de l'amincissement de la lame suite à la décohésion d'une cristallite présente dans le grain. En revanche, dans le grain de CeO_2 , les pores présents ne sont pas issus de la préparation mais correspondent à une évolution microstructurale survenue lors du traitement thermique.

II. 2. e. Répartition locale des espèces chimiques (MET couplé EDS)

Dans un premier temps, une mesure de profil de diffusion a été réalisée entre la particule d'oxyde d'uranium et le support de façon à écarter tout biais expérimental lié à la réactivité de l'alumine. Les résultats obtenus sont reportés sur la Figure 84. Ils indiquent clairement qu'il n'y a pas eu de diffusion d'aluminium du substrat vers la particule d'oxyde d'uranium (ce qui est en accord avec le diagramme de phase UO_2 - Al_2O_3 à cette température [16, 17]). Par ailleurs, la largeur de la zone où les pourcentages atomiques des éléments s'inversent est d'environ 20 nm, alors qu'il devrait y avoir une interface nette. L'élargissement observé est probablement lié à la position de l'échantillon lors de la préparation de la lame mince, qui a fait que l'interface entre les deux phases n'est pas parfaitement parallèle au faisceau d'électrons.

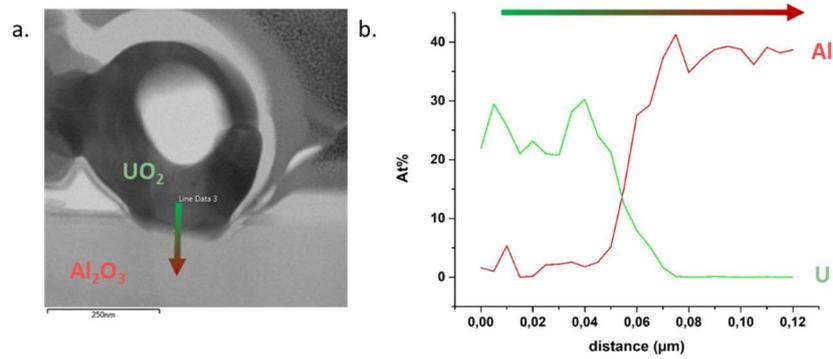


Figure 84 : Profil de diffusion entre $UO_{2,21}$ et le support en alumine a. Localisation de la zone analysée sur l'image MET et b. Profils de concentrations en uranium et aluminium (% at.).

Par la suite, des cartographies de répartition des éléments U, Ce et O ont été enregistrées sur le système d'intérêt afin de déterminer la nature des éléments présents dans chacun des grains (Figure 85). Les images enregistrées indiquent clairement qu'il y a eu interdiffusion des éléments entre les deux particules d'intérêt, mais sans que les compositions des deux grains ne se soient homogénéisées. De plus, même s'il existe localement un gradient de composition du cérium dans l'oxyde d'uranium et de l'uranium au sein de quelques cristallites du grain de CeO_2 , il subsiste tout de même de très fortes variations locales de distribution des éléments comme le montre la Figure 85.

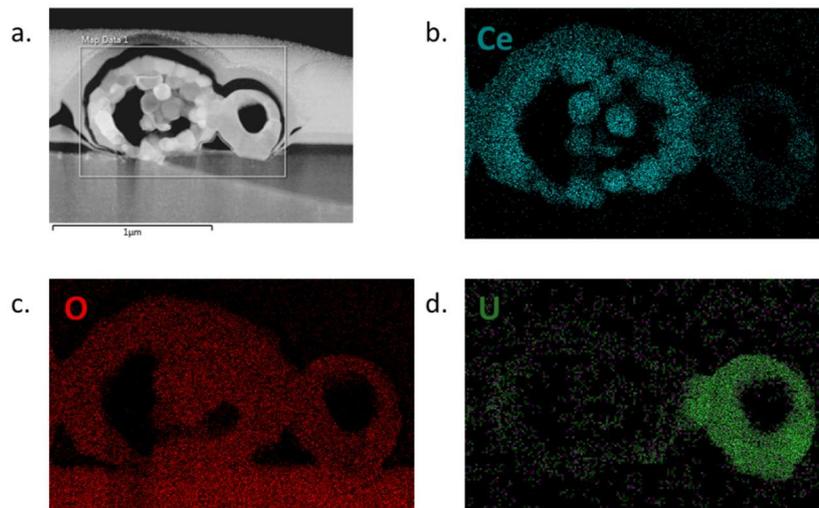


Figure 85 : Cartographies de répartitions élémentaires enregistrées sur un système constitué de deux microsphères d' $UO_{2,21}$ et de CeO_2 traitées thermiquement à 1050°C : a) Image MET et cartographies b) Du cérium, c) De l'oxygène et d) De l'uranium.

Des analyses chimiques locales ont été réalisées en différents points de chaque microsphère (Figure 28). Le grain de CeO_2 est faiblement enrichi en uranium sur sa périphérie tandis que les cristallites présentes à l'intérieur du grain de CeO_2 ne contiennent pas du tout d'uranium. Le grain de $UO_{2,21}$ contient en revanche localement jusqu'à 25% atomique de cérium. Là encore, la répartition du cérium dans le grain de $UO_{2,21}$ est très hétérogène et la teneur en cérium n'est pas directement corrélée à la distance entre la zone analysée et la limite entre les deux grains. De telles hétérogénéités ont été récemment observées sur des pastilles de ThO_2 - PuO_2 élaborées à partir de poudres de ThO_2 et de ThO_2 -45% PuO_2 . Après traitement thermique à environ 1800°C, les hétérogénéités initiales persistent et des pores apparaissent aux limites entre les deux phases [18]. Dans notre cas, la teneur

la plus élevée en cérium dans le grain d'oxyde d'uranium est ainsi de l'ordre de 25%at. pour le point 3. Cette composition est proche de celle de la solution solide observée dans l'étude de Rocanière [19] sur le frittage de composés mixtes $(U_{0,7}Ce_{0,3})O_2$.

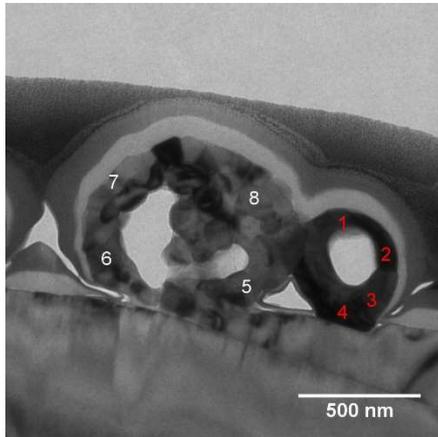


Figure 86 : Localisation des zones analysées par EDS.

Tableau 15 : Compositions chimiques des microsphères d'oxydes aux différents points d'analyses reportés sur la Figure 86.

Position	Composition chimique
1	$(U_{0,86}Ce_{0,14})O_{2+x}$
2	$(U_{0,96}Ce_{0,04})O_{2+x}$
3	$(U_{0,77}Ce_{0,23})O_{2+x}$
4	$(U_{0,98}Ce_{0,02})O_{2+x}$
5	$(U_{0,04}Ce_{0,96})O_{2+x}$
6	$(U_{0,03}Ce_{0,97})O_{2+x}$
7	$(U_{0,01}Ce_{0,99})O_{2+x}$
8	$(U_{0,01}Ce_{0,99})O_{2+x}$

Il semble donc exister des chemins de diffusion préférentiels qui favorisent l'enrichissement local d'un grain en l'espèce majoritaire de l'autre grain. Ce mécanisme permet l'enrichissement du grain de $UO_{2,21}$ en cérium sans formation de pore. La diminution de la taille de la microsphère de $UO_{2,21}$ indique que la diffusion de l'uranium vers le grain de CeO_2 est probablement localement plus intense que ce que montrent les analyses chimiques locales qui ont été réalisées (la préparation / découpe de la lame mince par FIB pourrait avoir détruit ces zones qui ne sont plus observables). Durant ce processus d'interdiffusion, des pores se forment dans le grain de CeO_2 . Leur formation peut être liée à la coalescence de lacunes qui se forment lors de ce processus, ce qui peut conduire, par concentration de ces pores dans le centre du grain, à une augmentation du volume apparent de ce grain.

Lors des études précédentes portant sur le frittage de deux microsphères de même nature chimique, un effet de l'état cristallin des particules sur la vitesse de frittage a été mis en évidence. Aussi, il nous a semblé opportun de vérifier l'état cristallin de chacun des deux grains de CeO_2 et de $UO_{2,21}$ pour déterminer si ce paramètre pouvait être impliqué dans le mécanisme d'interdiffusion des espèces.

II. 2. f. Caractérisation cristallographique locale par diffraction des électrons (MET)

Des clichés de diffraction des électrons ont été enregistrés en différents points, sur chacun des grains de part et d'autre du pont, ainsi qu'en périphérie de la microsphère d'oxyde d'uranium. Ces clichés ont été réalisés de façon à caractériser l'état cristallin de chacune des microsphères mais aussi pour observer - ou non - la cohérence cristalline entre les particules. L'image MET et les différents clichés de diffraction électronique enregistrés sont présentés sur la Figure 87. L'image MET enregistrée en champ clair permet d'observer que, dans le cas de la microsphère d'oxyde de cérium, les cristallites

ont une taille plus importante que les cristallites présents dans le grain d'oxyde d'uranium (entre 50 à 100 nm pour CeO_2 contre quelques nanomètres pour $\text{UO}_{2,21}$). Les différents clichés de micro diffraction électronique enregistrés permettent de montrer que la microsphère de $\text{UO}_{2,21}$ est constituée de nanocristallites désorientées les unes par rapport aux autres (Figure 87. b.). Cependant la zone de contact entre les deux microsphères présente un désordre cristallin plus important, sûrement dû à une compétition entre les ordres cristallins de l'oxyde de cérium et ceux de l'oxyde d'uranium. Les cristallites constituant le pont et / ou proches du pont ne présentent donc pas d'orientation particulière.

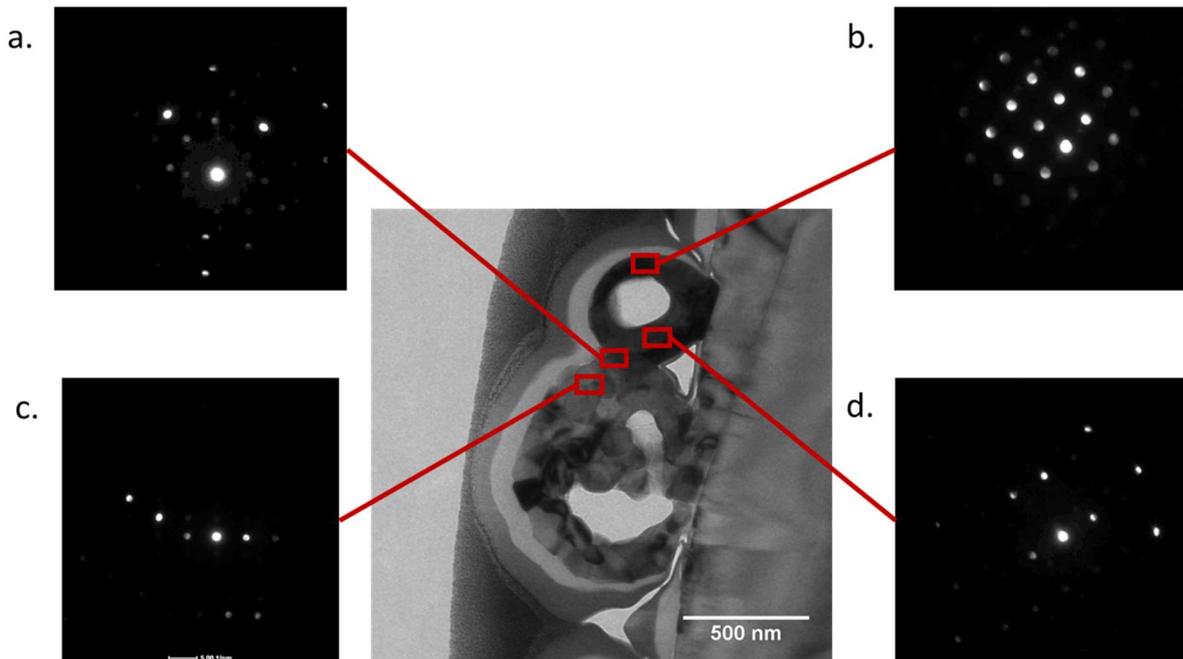


Figure 87 : Image MET et clichés de diffraction des électrons enregistrés sur les microsphères polycristallines de CeO_2 et $\text{UO}_{2,21}$ en contact.

Ces différentes observations ne permettent donc pas d'observer de cohérence cristalline entre les deux grains. L'orientation cristalline ne semble ainsi pas fournir de courts-circuits de diffusion entre les deux grains, et ne semble pas non plus conduire à une accélération ou un ralentissement lors de l'interdiffusion des espèces. Ces observations ont été réalisées sur le cœur du pont après la coupe FIB. La périphérie du pont ou d'autres zones pourraient toutefois présenter une plus forte cohérence cristalline et former des chemins de diffusion préférentiels qui ne sont plus observables sur la lame mince.

II. 2. g. Discussion

Plusieurs questions, relatives au mécanisme atypique de frittage observé à haute température ainsi qu'aux différents éléments mis en évidence lors de l'expérience *in situ* par MEBE-HT, en particulier la diminution de la taille du grain de $\text{UO}_{2,21}$, l'augmentation de la taille du grain de CeO_2 et l'évolution atypique du rayon du pont, restent en suspens. L'observation de la formation de pores dans le grain de CeO_2 ainsi que la distribution hétérogène des éléments observée au MET soulève également de nouvelles questions sur le processus de diffusion des espèces.

La cristallographie de UO_{2+x} indique que le cérium (IV) peut facilement intégrer la structure des oxydes d'uranium sur-stœchiométriques [20]. Il a été montré que dans certains cas il est possible d'observer des transferts de charges au sein de la structure de CeO_2 [21] conduisant à une oxydation de U^{IV} en U^{V} et à la réduction de Ce^{IV} en Ce^{III} [22]. L'uranium (V) peut ainsi être stabilisé dans la structure de la cérine en formant un composé du type $(\text{U}_y^{\text{V}}\text{Ce}_{1-x}^{\text{IV}}\text{Ce}_{x+y}^{\text{III}})\text{O}_{2-x/2}$. Les auteurs de cette étude indiquent également que la vitesse de réduction de Ce^{IV} en Ce^{III} est plus élevée dans les composés contenant déjà de l'uranium, comparé au CeO_2 seul. Cela peut en partie expliquer la formation d'une zone enrichie en uranium à la surface de la sphère d'oxyde de cérium, la présence d'uranium favorisant la formation du composé décrit précédemment.

L'ensemble de ces informations permettent de proposer un scénario d'intégration de l'uranium dans la structure de CeO_2 expliquant l'enrichissement en uranium dans la couronne de la microsphère de CeO_2 ainsi que la formation de pores au cœur du grain. Ce dernier pourrait être décomposé comme suit (la Figure 88 est une représentation schématique des différentes étapes proposées dans ce scénario) :

- En milieu faiblement réducteur (comme dans le cas présent), l'oxyde de cérium CeO_2 est faiblement sous-stœchiométrique et contient donc une fraction de Ce^{III} . Ce dernier se forme aussi par transfert de charge entre U^{IV} et Ce^{IV} [22].
- Les espèces oxydées d'uranium (V) rentrent dans la structure de CeO_2 avec une compensation de charge opérée par le Ce^{III} .
- La mobilité des espèces augmente dans cet oxyde mixte et l'incorporation de l'uranium s'accélère, tout en étant favorisée par la présence des cations Ce^{III} , en bordure du grain.
- Lorsque tout le Ce^{III} disponible a stabilisé les espèces U^{V} intégrées dans la structure, la compensation de charge dans la partie externe du grain de CeO_2 enrichie en uranium est alors assurée par la diffusion du Ce^{III} du cœur du grain vers le bord du grain.
- Ce mécanisme diffusionnel crée alors des lacunes au cœur du grain de CeO_2 qui vont coalescer et former le pore central.
- La vitesse de diffusion de l'uranium dans la cérine étant plus importante que la vitesse de diffusion du cérium dans l'uranium, le flux de matière est plus important dans le sens oxyde d'uranium vers oxyde de cérium. Cette différence permettrait d'expliquer la diminution de la taille du cou formé entre les deux objets ainsi que la diminution de la taille de la microsphère d' UO_2 .

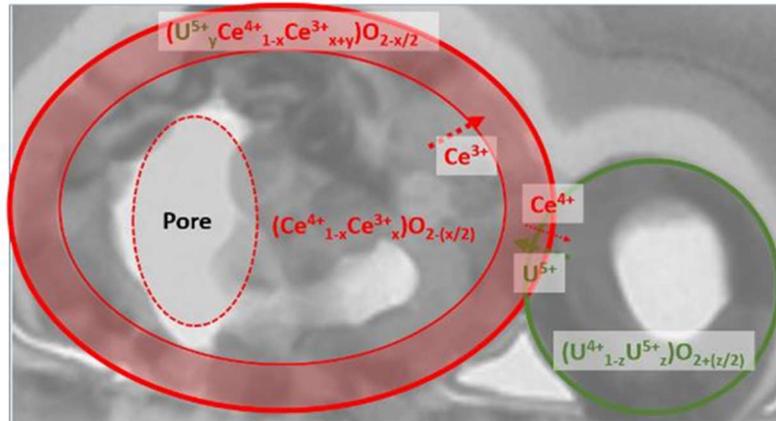


Figure 88 : Schéma montrant les différents points du scénario proposé pour expliquer les phénomènes observés.

II. 3. Effet de la pO_2 sur le frittage d'un système $UO_{2+x}-CeO_2$

Comme il a été montré précédemment dans le chapitre sur le frittage de UO_2 , le changement de pO_2 dans l'atmosphère environnant le système étudié va modifier la nature chimique des espèces en présence (Tableau 15). Aussi, pour compléter ce travail, nous avons étudié à $T = 1050^\circ C$, le frittage de microsphères de UO_2 et CeO_2 en contact sous différentes atmosphères afin de déterminer les évolutions morphologiques associées (Figure 89).

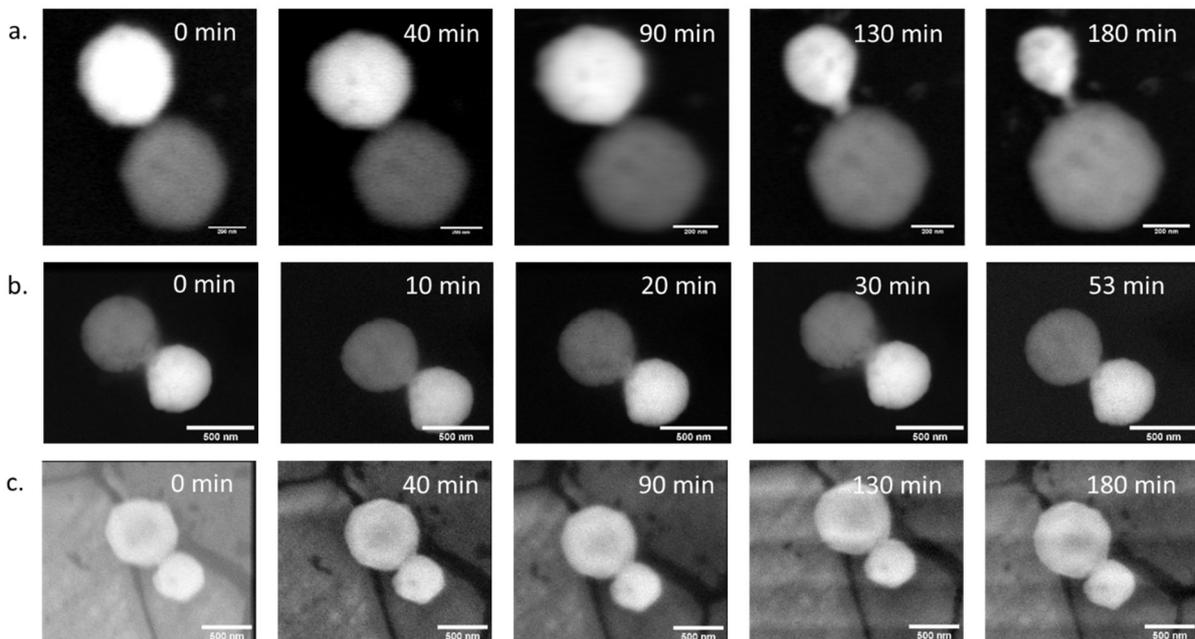


Figure 89 : Images MEBE-HT enregistrées en mode BSE montrant l'évolution d'une sphère d'oxyde d'uranium (blanc) en contact avec une sphère de CeO_2 (gris) à $1050^\circ C$ lors de l'observation in situ du frittage sous différentes atmosphères : (a) $pO_2 = 25 \text{ Pa}$ (b) $pO_2 = 10^{-1} \text{ Pa}$ et (c) $pO_2 = 10^{-10} \text{ Pa}$.

Dans le cas d'essais réalisés sous condition oxydante, soit $pO_2 = 25 \text{ Pa}$ (Figure 89. a), le système étudié est $U_3O_8-CeO_2$. Ce dernier évolue de façon similaire à ce qui a été observé à $1075^\circ C$ sous $pO_2 = 10^{-1} \text{ Pa}$. Un cou est formé rapidement dès les premières minutes de traitement thermique isotherme.

Ensuite, l'avancement du frittage et le rayon du pont formé entre les deux oxydes diminuent avec l'augmentation du temps de maintien isotherme. Dans ces conditions, le rayon du grain de U_3O_8 diminue alors que celui de CeO_2 augmente. L'oxyde U_3O_8 , comme l'oxyde $UO_{2,21}$, contiennent de l'uranium aux degrés d'oxydation IV et V et ils présentent tous les deux le même comportement vis à vis du frittage avec CeO_2 (Figure 90. a). La séquence de mécanismes réactionnels proposés ci-dessus pour décrire les différents phénomènes observés lors du frittage de $UO_{2,21}$ avec CeO_2 à haute température semble être la même que celle qui pilote le frittage du système $U_3O_8 - CeO_2$. Dans les deux cas, la présence d'uranium V dans la structure de l'oxyde d'uranium semble avoir un effet prépondérant dans les phénomènes observés.

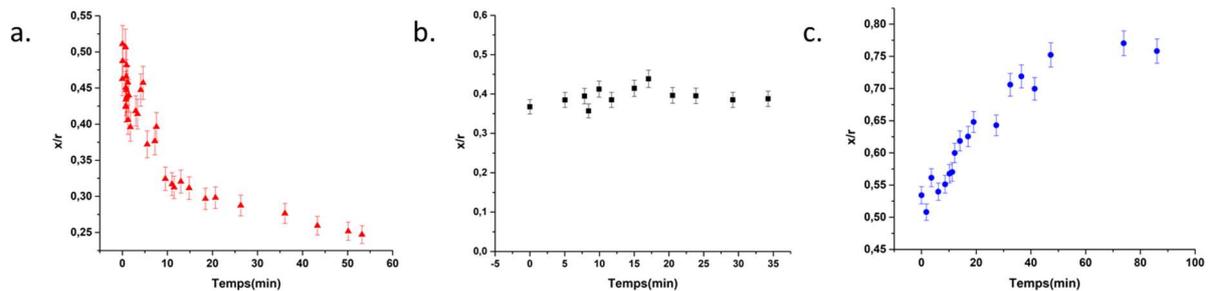


Figure 90 : Evolution de l'avancement du frittage à 1050°C pour les différentes atmosphères a. $pO_2 = 25 \text{ Pa}$, b. $pO_2 = 10^{-1} \text{ Pa}$ et c. $pO_2 = 10^{-10} \text{ Pa}$.

Une expérience similaire a été réalisée à plus basse température ($T = 900^\circ\text{C}$) sous 10 Pa d'oxygène (pression totale = 50 Pa d'air). Dans ces conditions, l'oxyde d'uranium formé est U_3O_8 et cet oxyde forme rapidement un pont avec la particule de CeO_2 (Figure 91). Parallèlement, la morphologie du grain d'oxyde de cérium ne change pas. Ici, il ne semble pas y avoir d'interdiffusion entre les deux grains. La formation du pont - joint de grain - entre les deux grains d' U_3O_8 et de CeO_2 est pilotée par les modifications morphologiques du grain d' U_3O_8 .

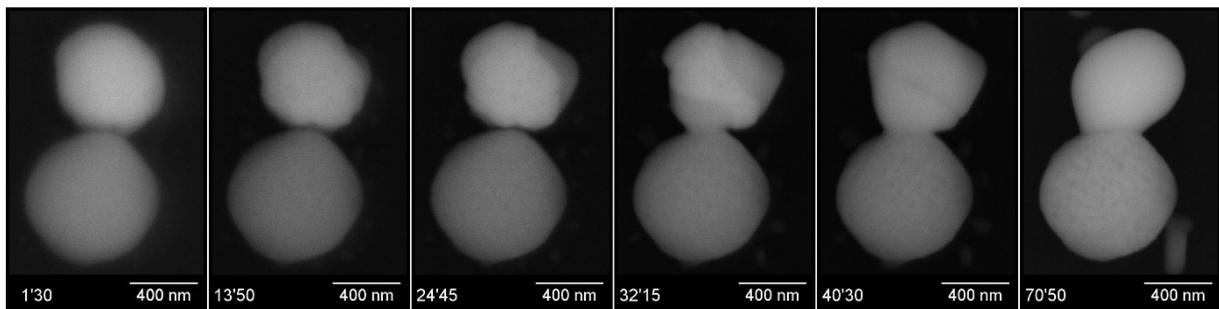


Figure 91 : Images MEBE-HT enregistrées en mode BSE montrant l'évolution d'une microsphère d'oxyde d'uranium (blanc) en contact avec une microsphère de CeO_2 (gris) à 900°C lors de l'observation in situ du frittage sous $pO_2 = 10 \text{ Pa}$.

Comme décrit dans la partie précédente, dans le cas des expériences réalisées en condition moyennement oxydante, à savoir pour $pO_2 = 10^{-1} \text{ Pa}$ et $T=1050^\circ\text{C}$ (Figure 89.b.), un pont se forme rapidement entre les deux particules. Il n'y a ensuite plus d'évolution morphologique du système comme il est possible de l'observer sur la Figure 89. b. L'avancement du frittage reste donc constant en fonction du temps de maintien isotherme (Figure 90. b.).

Dans le cas des essais en condition faiblement oxydante, c'est-à-dire sous une atmosphère constituée d'un mélange $N_2 + 5\%H_2 + 0,2\% H_2O$ (Figure 89. c.), le comportement observé est celui généralement décrit lors du frittage de deux particules sphériques en contact. Dans ce cas, le système $UO_{2,01} - CeO_2$ étudié est constitué de deux cations majoritairement au degré d'oxydation IV. L'avancement du frittage va être principalement relié à la variation de la taille du cou formé entre les deux grains, le rayon de chacun des grains n'évoluant pratiquement pas lors du traitement thermique isotherme. Dans ce cas, l'évolution de l'avancement du frittage en fonction du temps suit une évolution similaire à ce qui a été décrit précédemment pour les systèmes UO_2-UO_2 , mais aussi CeO_2-CeO_2 et ThO_2-ThO_2 [1, 2] (Figure 90. c.).

Des analyses complémentaires menées par MET sur une lame FIB obtenue sur ce système montre qu'il reste des pores dans chacun des deux grains ($UO_{2,01}$ et CeO_2), et que l'interdiffusion des espèces entre les deux grains reste toujours limitée. En outre, la répartition des éléments dans chacune des deux phases n'est pas homogène. De plus, les analyses chimiques locales réalisées indiquent que la teneur maximum d'uranium incorporée dans CeO_2 est de l'ordre de 2% tandis que la teneur maximum de cérium incorporée dans $UO_{2,01}$ est de l'ordre de 25%. Dans ces conditions expérimentales ($pO_2 = 10^{-10}$ Pa), la diffusion de U(IV) dans la cérine reste donc très limitée (en particulier, l'enrichissement en uranium en bordure du grain n'est plus observé) et l'incorporation de Ce(IV) dans l'oxyde $UO_{2,01}$ reste similaire à ce qui a été mesuré pour l'oxyde $UO_{2,21}$.

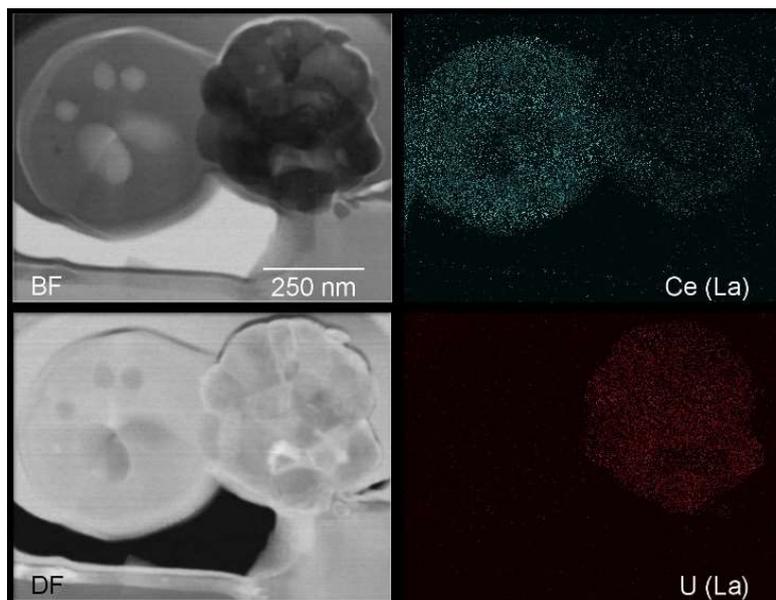


Figure 92 : Images MET en champ clair (BF) et en champ sombre (DF) et cartographies de répartitions élémentaires en Ce et U associées, de l'échantillon $UO_{2,01}-CeO_2$ traité thermiquement à $1050^\circ C$ sous $pO_2 = 10^{-10}$ Pa.

L'observation de la morphologie des cristallites à l'interface entre les deux grains (image en champ sombre enregistrée au MET) montre qu'il reste plus de cristallites, plus petits, dans le grain de $UO_{2,01}$ que dans le grain de CeO_2 . Par ailleurs, cette image semble montrer que dans la zone du cou, la morphologie du grain de CeO_2 s'est modifiée et que le grain de CeO_2 a intégré une partie du grain d'oxyde d'uranium. Aussi, le mécanisme de croissance du cou, qui est observée tout au long de l'expérience menée *in situ* dans la chambre du MEB, pourrait être lié à l'auto-diffusion du cérium dans

CeO₂ et, pour une moindre part, à sa diffusion dans le grain d'oxyde d'uranium. Là encore, l'inter-diffusion des espèces reste très limitée et le pont entre les deux grains définit clairement le joint entre les deux grains. De plus, le mécanisme d'inter-diffusion des espèces (U dans CeO₂) en milieu réducteur semble être différent de celui qui pilote l'incorporation de l'uranium dans CeO₂ en milieu oxydant. L'absence d'U(V) pourrait être à l'origine de cette modification de mécanisme, mais des investigations supplémentaires (par spectroscopie EELS par exemple) devront être menées pour conforter / confirmer cette hypothèse.

II. 4. Frittage des systèmes UO_{2+x}-CeO₂ - Discussion

L'ensemble de ces résultats semble indiquer que, quel que soit le milieu considéré, oxydant ou réducteur, la formation et la croissance du pont entre les deux grains est pilotée par le composé qui présente la vitesse de frittage la plus rapide dans les conditions considérées.

Ainsi, en milieu oxydant (PO₂ = 10 Pa) et à relativement faible température (900°C), le premier stade du frittage du composé U₃O₈ est rapide et conduit à la formation du joint entre les deux grains. Parallèlement, le premier stade du frittage dans CeO₂ est limité dans cette gamme de température et le grain de CeO₂ ne se déforme pas. Dans ces conditions, c'est le comportement du grain d'oxyde d'uranium qui va piloter la formation et la croissance du joint de grain. A plus haute température (T = 1050°C), et en milieu réducteur, le frittage d'UO₂ reste limité lorsqu'il est comparé à la vitesse de frittage de CeO₂. Dans ce cas, c'est le frittage de CeO₂ qui pilote la formation et la croissance du cou.

L'ensemble de ces résultats indique qu'à l'échelle de deux grains microsphériques de natures chimiques différentes, c'est l'espèce diffusante présentant la vitesse de diffusion la plus élevée qui va piloter la formation et l'évolution de la morphologie du cou. Cette conclusion est en accord avec ce qui a été observé sur un matériau massif constitué d'un mélange UO₂ - PuO₂. Lors d'un traitement thermique en atmosphère réductrice, l'oxyde de plutonium contient des défauts cristallins qui vont accélérer et contrôler la cinétique de frittage. Dans le cas où le frittage est réalisé en atmosphère oxydante, des défauts structuraux sont présents dans l'oxyde d'uranium alors que l'oxyde de plutonium reste stoechiométrique PuO₂. Dans ces conditions, la cinétique de frittage est pilotée par les défauts contenus dans l'oxyde UO_{2+x} [4].

III. Etude expérimentale de la première étape du frittage de deux microsphères de composition homogène $(U_{0,9}Ce_{0,1})O_2$

Les résultats reportés dans la partie précédente montrent que les mécanismes de frittage mis en jeu lorsque deux microsphères de natures chimiques différentes sont en contact ne sont pas toujours les mêmes que ceux qui interviennent lorsque deux microsphères de même nature chimique interagissent. Pour compléter ce travail, l'étude du premier stade du frittage de deux microsphères de composition $(U_{0,90}Ce_{0,10})O_2$ a été réalisée à 1050°C, dans les différentes conditions de pO_2 employées lors des études reportées précédemment. Des images représentatives des trois expériences qui ont été menées sont reportées sur la Figure 93.

Dans les conditions les plus oxydantes ($pO_2 = 20$ Pa), les deux microsphères se déforment lors de la mise en contact avec le gaz, comme cela a pu être observé avec les particules de U_3O_8 . Ces conditions sont certainement suffisantes pour former rapidement un oxyde U_3O_8 enrichi en Ce(IV). Le cou entre les deux microsphères est en outre formé et stabilisé lors de la première minute de réaction et n'évolue plus lors de la suite du traitement thermique isotherme.

Dans les conditions oxydantes intermédiaires, les grains ne sont pas déformés lors de la mise sous gaz du système étudié. Cela indiquerait que l'oxyde mixte d'uranium et de cérium pourrait avoir une composition proche de $(U_{0,90}Ce_{0,10})O_{2,21}$ dans ces conditions. La formation du cou est là encore très rapide puisque le système a déjà atteint l'équilibre lorsque la première image est enregistrée.

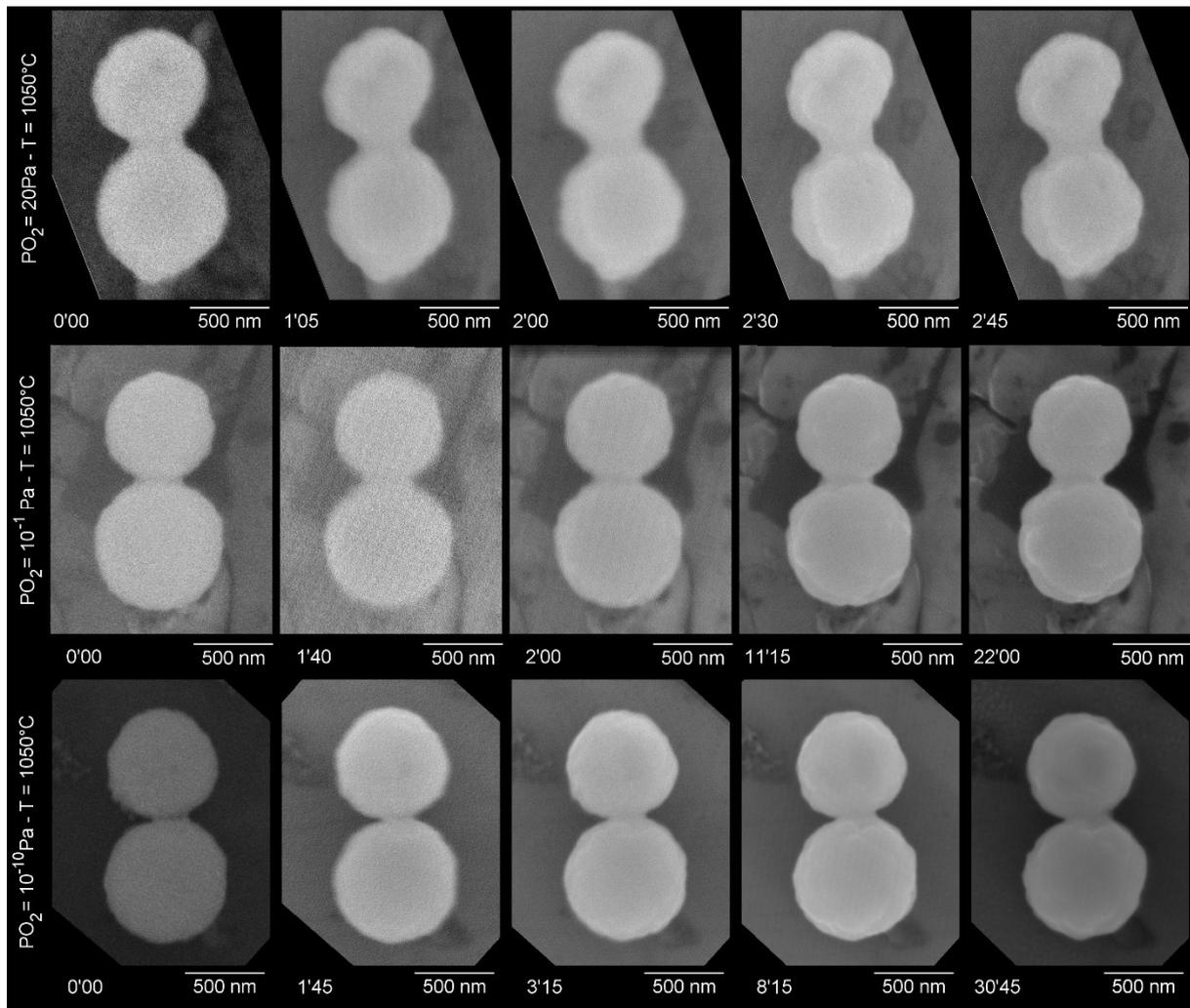


Figure 93 : Evolution de la morphologie des deux grains de composition $(U_{0,90}Ce_{0,10})O_2$ en contact, lors d'un traitement thermique réalisé à $1050^\circ C$ sous différentes conditions de pO_2 .

Dans les conditions les plus réductrices, le système n'est pas déformé lors de l'introduction du gaz $N_2+5\%H_2+0,2\%H_2O$ dans la chambre du MEB. Dans ces conditions, la composition de l'oxyde mixte d'uranium et de cérium est très probablement voisine de $(U_{0,90}Ce_{0,10})O_{2,01}$. L'enregistrement d'images successives sur le système observé permet alors de mettre en évidence la croissance du pont et le rapprochement des centres. Les paramètres caractéristiques du premier stade du frittage pour les deux microsphères de $(U_{0,90}Ce_{0,10})O_{2,01}$ qui ont été déterminés à partir des images enregistrées sont reportés sur la Figure 94.

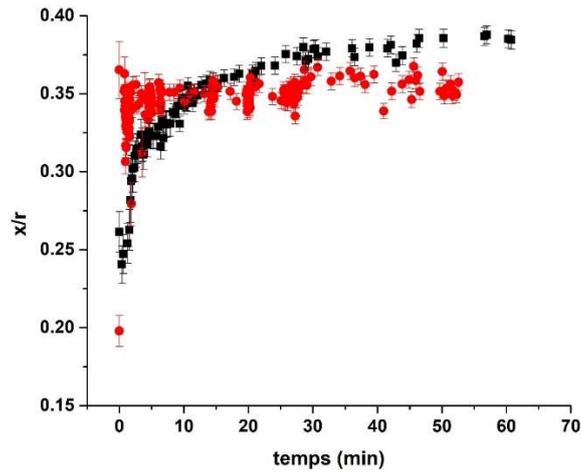


Figure 94 : Evolution de l'avancement du frittage en fonction du temps lors du frittage de deux microsphères $(U_{0,9}Ce_{0,1})O_2$ à $1050^\circ C$ avec $pO_2 = 10^{-1} Pa$ (▪) et lors du frittage dans les mêmes conditions de deux microsphères d' $UO_{2,01}$ (●)

Dans ces conditions expérimentales, la diffusion des espèces (U^{IV} , U^V et Ce^{IV}) d'un grain vers l'autre se fait sans potentiel chimique (barrière thermodynamique) à franchir car les deux grains présentent la même composition chimique. De même, il n'y a pas de changement de degré d'oxydation d'un élément lors de sa diffusion d'un grain vers l'autre. Les premiers résultats obtenus sur les systèmes mixtes $(U_{0,90}Ce_{0,10})O_2$ montrent qu'il n'y a pas de modification des mécanismes de frittage par rapport aux mécanismes reportés pour les systèmes homogènes $UO_{2\pm x}$. Seule la vitesse associée au mécanisme de frittage est modifiée par l'incorporation de $Ce(IV)$ dans la structure des oxydes d'uranium. Dans le cas présent, l'incorporation de cérium dans la structure de l'oxyde d'uranium tend à ralentir la cinétique du premier stade du frittage par rapport à l'oxyde $UO_{2,01}$ pur. Ce comportement est en accord avec ce qui est observé sur des matériaux massifs pour des taux de dopage similaires [23].

Conclusion

Ce chapitre est dédié à l'étude du premier stade du frittage de systèmes constitués de deux microsphères d'oxyde d'uranium et d'oxyde de cérium ou de deux microsphères d'un oxyde mixte $(U_{0,90}Ce_{0,10})O_2$.

Dans les conditions opératoires retenues, l'évolution de la morphologie des systèmes constitués de deux microsphères d'un oxyde mixte $(U_{0,90}Ce_{0,10})O_2$ est directement comparable avec ce qui a été observé pour les systèmes constitués de deux microsphères d'oxyde d'uranium. L'incorporation de Ce(IV) dans la structure des oxydes d'uranium ne modifie pas les mécanismes du premier stade du frittage, par rapport à ce qui a été établi pour les oxydes d'uranium purs. Toutefois, le dopage de la structure des oxydes d'uranium en cérium va conduire à une accélération de la cinétique de frittage de l'oxyde mixte $(U_{0,90}Ce_{0,10})O_{2+x}$ par rapport à UO_{2+x} .

Le comportement des systèmes constitués de deux microsphères d'oxydes différents ne peut pas être directement comparé au frittage des oxydes purs considérés séparément. A très haute température, en milieu oxydant, un mécanisme particulier, caractérisé par la diminution de la taille du grain d'oxyde d'uranium, a été mis en évidence. Un mécanisme a été proposé pour expliquer ce comportement. Toutefois, des investigations sont toujours en cours pour en déterminer précisément les causes. Dans toutes les autres conditions, l'interdiffusion des éléments d'un grain vers l'autre reste toujours très limitée et il n'y a pas de cohérence des réseaux cristallins d'oxyde d'uranium et de cérium à l'interface entre les deux phases. Le pont qui est formé marque le joint entre les deux grains. Il peut s'établir rapidement, mais la mise en équilibre thermodynamique (homogénéisation de la composition du système) est ensuite limitée par l'interdiffusion des espèces qui est très lente, même à l'échelle de grains submicrométriques.

Références

1. G.I. Nkou Bouala, N. Clavier, J. Lechelle, J. Monnier, C. Ricolleau, N. Dacheux, and R. Podor, High-temperature electron microscopy study of ThO₂ microspheres sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017. 37(2): p. 727-738.
2. G.I. Nkou Bouala, N. Clavier, J. Lechelle, A. Mesbah, N. Dacheux, and R. Podor, In situ HT-ESEM study of crystallites growth within CeO₂ microspheres. *Ceramics International*, 2015. 41(10): p. 14703-14711.
3. G. Toury, Maîtrise de microstructures MO_x de type céramique-céramique, 2001, Thèse de l'université de Limoge.
4. T.R.G. Kutty, P.V. Hegde, K.B Khan, S. Majumdar, and D.S.C. Purushotham, Sintering studies on UO₂-PuO₂ pellets with varying PuO₂ content using dilatometry. *Journal of nuclear materials*, 2000. 282(1): p. 54-65.
5. H. S.Kim, C. Y. Joung, B. H. Lee, J. Y. Oh, Y. H. Koo, and P. P. Heimgartner, Applicability of CeO₂ as a surrogate for PuO₂ in a MO_x fuel development. *Journal of Nuclear Materials*, 2008. 378(1): p. 98-104.
6. F. Zhou, X. Ni, Y. Zhang, and H. Zheng, Size-controlled synthesis and electrochemical characterization of spherical CeO₂ crystallites. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007. 307(1): p. 135-138.
7. L. Truffault, Synthèse et caractérisation de nanoparticules à base d'oxydes de cérium et de fer pour la filtration des UV dans les produits solaires, 2010.
8. M.I. Loría-Bastarrachea, W. Herrera-Kao, J.V. Cauich-Rodríguez, J.M. Cervantes-Uc, H. Vázquez-Torres, and A. Ávila-Ortega, A TG/FTIR study on the thermal degradation of poly (vinyl pyrrolidone). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2011. 104(2): p. 737-742.
9. P.R. Patil and S.S. Joshi, Polymerized organic-inorganic synthesis of nanocrystalline zinc oxide. *Materials Chemistry and Physics*, 2007. 105(2-3): p. 354-361.
10. S. Kahya, O. Şanlı, H.I. Ünal, and P. Camurlu, A novel copolymer: Starch-g-polyvinylpyrrolidone. *Starch-Stärke*, 2009. 61(5): p. 267-274.
11. V. Trillaud, J. Maynadie, J. Manaud, J. Hidalgo, D. Meyer, R. Podor, N. Dacheux, and N. Clavier, Synthesis of size-controlled UO₂ microspheres from the hydrothermal conversion of U(IV). *Crystengcomm*, 2018. 20(48): p. 7749-7760.
12. M. Demartin, C. Herard, C. Carry, and J. Lemaitre, Dedensification and anomalous grain growth during sintering of undoped barium titanate. *Journal of the American Ceramic Society*, 1997. 80(5): p. 1079-1084.
13. L.A. Giannuzzi and F.A. Stevie, A review of focused ion beam milling techniques for TEM specimen preparation. *Micron*, 1999. 30(3): p. 197-204.
14. J. Huang, M. Loeffler, U. Muehle, W. Moeller, J. J. L. Mulders, L. F. Tz. Kwakman, W. F. Van Dorp, and E. Zschech, Si amorphization by focused ion beam milling : Point defect model with dynamic BCA simulation and experimental validation. *Ultramicroscopy*, 2018. 184: p. 52-56.
15. L. A. Giannuzzi, J. L. Drown, S. R. Brown, R. B. Irwin, and F. A. Stevie, Focused ion beam milling and micromanipulation lift-out for site specific cross-section TEM specimen preparation. *MRS Online Proceedings Library Archive*, 1997. 480.

16. W.A. Lambertson and M.H. Mueller, Uranium oxide phase equilibrium systems : I, $\text{UO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Journal of the American Ceramic Society, 1953. 36(10): p. 329-331.
17. K. Plevacova, C. Journeau, P. Piluso, and J. Poirier, Eutectic crystallization in the $\text{UO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ ceramic phase diagram. Ceramics International, 2014. 40(2): p. 2565-2573.
18. D. Woods, M. Saoudi, C. Mayhew, and R. Ham-Su, Characterization of plutonium distribution in $\text{ThO}_2\text{-PuO}_2$ mixed oxides by electron probe microanalysis. CNL Nuclear Review, 2018. 7(2): p. 157-163.
19. C. Rocanière, Contribution à l'étude des systèmes oxyde d'uranium-oxyde de lanthanoïde, 1998, Limoges.
20. G. Leinders, R. Bes, J. Pakarinen, K. Kvashnina, and M. Verwerft, Evolution of the Uranium Chemical State in Mixed-Valence Oxides. Inorganic Chemistry, 2017. 56(12): p. 6784-6787.
21. R. Eloirdi, P. Cakir, F. Huber, A. Seibert, R. Konings, and T. Gouder, X-ray photoelectron spectroscopy study of the reduction and oxidation of uranium and cerium single oxide compared to (U-Ce) mixed oxide films. Applied Surface Science, 2018. 457: p. 566-571.
22. T.R. Griffiths, H.V.S.A. Hubbard, and M.J. Davies, Electron transfer reactions in non-stoichiometric ceria and urania. Inorganica Chimica Acta, 1994. 225(1-2): p. 305-317.
23. D. Horlait, A. Feledziak, F. Lebreton, N. Clavier, D. Prieur, N. Dacheux, and T. Delahaye, Dilatometric study of $\text{U}_{1-x}\text{Am}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ and $\text{U}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ reactive sintering. Journal of Nuclear Materials, 2013. 441(1-3): p. 40-46.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET
PERSPECTIVES

L'objectif principal de cette étude a été de réaliser les premières observations *in situ* du stade initial du frittage de l'oxyde d'uranium ($\text{UO}_{2\pm x}$) et d'oxydes mixtes associés incorporant du cérium dans différentes conditions de température et d'atmosphère. Cette étape n'étant généralement décrite que par simulation numérique dans la littérature, il a dans un premier temps été nécessaire de développer des protocoles de synthèse permettant de contrôler la morphologie et la taille des grains de poudre, les modèles simples utilisés pour les calculs numériques étant constitués de deux microsphères monocristallines en contact.

Si l'utilisation d'un protocole issu de la littérature a permis de préparer des microsphères d'oxyde de cérium, un protocole de synthèse original a été développé au cours de cette étude afin d'aboutir à la formation directe de particules de dioxyde d'uranium présentant une morphologie sphérique. L'étude multiparamétrique menée a de plus permis de déterminer les paramètres opératoires permettant d'atteindre un contrôle précis du diamètre et des particules présentant une faible dispersion en taille. Ce travail préliminaire, indispensable à l'étude *in situ* de la première étape du frittage, a en outre pu être valorisé au-delà de ce périmètre et donner naissance à une collaboration avec l'Agence International de l'Energie Atomique dans le cadre de la préparation d'échantillons de référence pour le contrôle des garanties internationales. De plus, il est important de souligner que de premiers essais réalisés dans l'objectif de synthétiser des solutions solides $(\text{U,Ce})\text{O}_{2\pm x}$ présentant une morphologie contrôlée ont montré qu'il était possible d'obtenir des objets sphériques présentant une composition homogène $(\text{U}_{0,9}\text{Ce}_{0,1})\text{O}_{2\pm x}$ en adaptant le protocole développé pour la synthèse des microsphères d'oxyde d'uranium.

Afin de réaliser des observations *in situ* par microscopie électronique du frittage des systèmes décrits précédemment, la complexité de la chimie redox de l'uranium a dû être prise en compte. En particulier, des méthodes expérimentales permettant le contrôle de la pression partielle en oxygène dans la chambre du microscope ont dû être mises au point dans l'objectif de contrôler la stœchiométrie du système. Plusieurs atmosphères ont alors été retenues pour l'ensemble de l'étude. Il s'agit tout d'abord de deux atmosphères oxydantes entraînant l'oxydation de UO_2 en U_3O_8 (air) ou en $\text{UO}_{2,21}$ (mélange commercial $\text{N}_2 + 1000 \text{ ppm O}_2$). Une troisième atmosphère ($\text{N}_2 / 5\% \text{ H}_2 / 0,2\% \text{ H}_2\text{O}$) a quant à elle permis de réaliser des observations sur un oxyde d'uranium faiblement sur-stœchiométrique ($\text{UO}_{2,01}$). Dans ce cas, un bullage du mélange gazeux initial dans de l'eau thermostatée a permis de contrôler la pression partielle en oxygène dans l'atmosphère. L'utilisation de ces différents mélanges gazeux a donc permis de caractériser l'étape initiale du frittage de l'oxyde d'uranium pour différentes stœchiométries.

Une fois les particules synthétisées et les conditions atmosphériques maîtrisées au sein du microscope, il a été possible de réaliser des observations *in situ* de la première étape du frittage des oxydes d'uranium $\text{UO}_{2\pm x}$ par MEBE-HT. Néanmoins, les expériences menées sous vide, entraînant la formation d'un oxyde légèrement sous-stœchiométrique, n'ont pas permis d'imager la première étape du frittage dans la gamme de température accessible. Des expériences *ex situ* à plus haute température ont alors été nécessaires et ont permis d'observer une évolution du pont entre les deux grains. Il a alors été possible de proposer un mécanisme se déroulant en deux étapes, une première

correspondant à la réorientation et à la croissance des cristallites suivie d'une seconde étape caractérisée par la formation et de la croissance du pont. Des expériences complémentaires réalisées par MET-HR/HT ont en outre permis de confirmer ce mécanisme *via* l'acquisition d'images inédites à cette échelle.

Dans le cas des essais réalisés en atmosphère oxydante, entraînant la formation de UO_{2+x} , il a en revanche été possible de suivre l'étape initiale du frittage lors d'expériences MEBE-HT *in situ*. Le traitement des images obtenues a alors permis de déterminer un ensemble de données caractéristiques permettant la description de la première étape du frittage. L'utilisation d'une loi cinétique de premier ordre pour décrire l'évolution de l'avancement du frittage a tout d'abord permis de déterminer la valeur de l'énergie d'activation mise en jeu lors de la formation et la croissance du pont entre deux microsphères de dioxyde d'uranium sur-stœchiométrique ($UO_{2,01}$ ou $U_{2,21}$). Les valeurs ainsi déterminées, pour la première fois par l'intermédiaire d'une étude *in situ*, sont en accord avec celles reportées dans la littérature pour les deux premières étapes du frittage d'échantillons massifs. Dans le cas d'une atmosphère plus oxydante (air), le dioxyde d'uranium évolue vers la forme α - U_3O_8 . Les différentes observations réalisées dans ces conditions ont alors également permis de déterminer l'énergie d'activation mise en jeu lors de l'étape initiale du frittage de ce composé qui n'avait jamais été caractérisée précédemment. Celle-ci apparaît proche des valeurs reportées dans le cas de UO_{2+x} pour des stœchiométries O/M faiblement supérieures à 2, et demeure donc assez largement inférieure à celles de $UO_{2,00}$ et U_4O_9 . Ceci confirme donc que cet oxyde peut être utilisé comme adjuvant de frittage lors de la fabrication des pastilles de combustible, en particulier lors de la réutilisation de la chamotte.

Par la suite, le mécanisme de diffusion prédominant mis en jeu lors du stade initial du frittage de UO_{2+x} a également été élucidé en utilisant la loi de similitude de Herring. Quelle que soit la stœchiométrie de l'échantillon, le mécanisme majoritaire est la diffusion en volume. Cette observation est cependant différente de ce qui est généralement reporté pour les composés massifs pour lesquels la diffusion au joint de grain semble prédominante. Cependant, il a déjà été montré qu'il existe une compétition entre ces deux mécanismes, et les conditions particulières d'atmosphère, de température et d'échantillons utilisées lors de cette étude semblent à même de modifier le mécanisme contrôlant la cinétique lors de la première étape du frittage.

La dernière partie de cette étude s'est enfin attachée à réaliser les premières observations du stade initial du frittage d'un mélange de dioxydes d'uranium et de cérium, ce système pouvant être considéré comme un premier modèle permettant d'aborder les combustibles de type MOx. Deux cas différents ont ainsi été étudiés : un système hétérogène constitué de deux microsphères $UO_2 - CeO_2$ en contact, et un système homogène basé sur l'utilisation de solutions solides $(U_{1-x}Ce_x)O_{2\pm y}$.

Dans le cas d'un système hétérogène, trois comportements différents ont été observés en fonction de la température de traitement thermique. Pour les basses températures, typiquement inférieures à 900°C, le système se comporte de façon similaire à ce qui est observé sur les systèmes simple $UO_2 - UO_2$ ou $CeO_2 - CeO_2$. Pour des températures intermédiaires, comprises entre 900 et 1050°C, le système ne montre pas d'évolution significative. En revanche, l'emploi de hautes températures ($T > 1050^\circ C$) conduit à des évolutions morphologiques importantes et ne correspondant

pas à celles usuellement décrites dans la littérature. Sous atmosphère oxydante, la diffusion de l'uranium dans la particule de CeO_2 conduit ainsi à une diminution de la taille de la microsphère d' $\text{UO}_{2,21}$ et, *in fine*, à la rupture du pont entre les deux grains. Une telle évolution n'est néanmoins pas observée sous atmosphère faiblement oxydante ou le système va présenter un comportement similaire à celui observé lors de l'étude du frittage de $\text{UO}_{2,01}$.

Pour le système homogène composé de microsphères de solution solide $(\text{U}_{0,9}\text{Ce}_{0,1})\text{O}_{2+x}$, les évolutions morphologiques observées demeurent systématiquement conformes à celles reportées dans les modèles existants. En outre, un comportement similaire à celui observé sur des échantillons massifs a pu être mis en évidence. En effet, l'incorporation de cérium dans la structure de UO_2 va induire un ralentissement de la cinétique de frittage. Sous une atmosphère faiblement oxydante ($p\text{O}_2 = 10^{-10}$ Pa), un retard de plusieurs dizaines de minutes est ainsi observé pour atteindre un état d'équilibre. Cette différence est cependant moins nette dans les conditions les plus oxydantes étudiées, le mécanisme étant alors extrêmement rapide.

La dernière partie de cette étude a donc montré qu'il était possible d'opérer un suivi *in situ* de la première étape du frittage de systèmes mixtes, tout en mettant en avant la complexité des mécanismes mis en jeu. Il semble donc intéressant d'approfondir cette approche en développant un protocole de synthèse quantitatif, robuste et répétable de microsphères de dioxydes mixtes (solutions solides de structure fluorine). Il sera alors possible de réaliser une étude complète en fonction de l'atmosphère et de la température de traitement thermique, avec comme objectif la détermination des données quantitatives permettant la caractérisation de l'étape initiale du frittage de ce type de composés. Une fois la caractérisation du système $(\text{U,Ce})\text{O}_{2\pm x}$ réalisée, il serait également intéressant d'approfondir cette étude sur d'autres systèmes chimiques, tels $(\text{U,Th})\text{O}_{2\pm x}$, ou $(\text{U,Ln}^{\text{III}})\text{O}_{2\pm x}$, par exemple.

Les expérimentations menées au cours de ce travail ont porté uniquement sur des systèmes idéaux constitué de deux microsphères en contact. Il semble donc maintenant essentiel d'étendre cette approche à des composés présentant une morphologie plus complexe, ainsi qu'à d'autres arrangements géométriques. En particulier, il sera important de déterminer si les variations de taille observées sur des objets présentant une morphologie idéale correspondent à ce qui peut être observé sur des assemblages complexes tels que des lits composés plusieurs dizaines de microsphères, voire des pastilles tridimensionnelles. De façon à comprendre l'impact de l'évolution de la morphologie sur les cinétiques et mécanismes de frittage, il va donc être nécessaire de développer un protocole de synthèse permettant la formation d'empilement de microsphères ordonnées afin de pouvoir suivre l'évolution de ce type d'échantillon lors d'un traitement en température.