

Étude du frittage d'oxydes de lanthanides et d'actinides de géométrie contrôlée : de l'observation microscopique à la modélisation

Nom, Prénom : Galy Ingrid NKOU BOUALA
Responsable CEA : Jacques LEHELLE
Directeurs universitaires : Nicolas CLAVIER
Renaud PODOR

Laboratoire d'accueil : L2ME
Date de début de thèse : Novembre 2013

Contrat : CFR
Organisme co-financier :
Université d'inscription : Université Montpellier

Ecole doctorale : ED459
Master : CSMP

Le frittage est un procédé qui permet d'obtenir un matériau cohésif à partir d'un compact pulvérulent sous l'effet d'un traitement thermique à haute température. Il est notamment employé dans le cycle du combustible nucléaire lors de l'élaboration des pastilles de type UO_x et MO_x (oxyde mixte U et Pu) utilisées dans les réacteurs à eau pressurisée. La description des mécanismes de frittage et de densification des poudres visant à l'élaboration d'un matériau cohésif met en jeu trois étapes successives : la formation de ponts entre les grains, l'élimination de la porosité ouverte puis celle de la porosité fermée [1].

La première étape du frittage est aujourd'hui peu étudiée de manière expérimentale, notamment du fait des difficultés que présente le suivi d'objets de taille submicrométrique. Les principales informations relatives à l'évolution du matériau durant cette étape ont ainsi été obtenues par modélisation du comportement de systèmes constitués généralement de 2 grains monocristallins et sphériques en contact [2].

Aujourd'hui, la nouvelle génération de microscope électroniques à balayage environnementale, couplée à des fours spécifiquement développés (MEBE-HT), permettent d'observer l'évolution d'échantillons de taille submicrométrique au cours d'un traitement thermique pouvant atteindre 1400°C [3]. Dans cette étude, nous proposons de réaliser les premières observations expérimentales de l'étape initiale du frittage à partir de grains submicrométriques d'oxydes de lanthanide (Ce) et d'actinides (U, Th) de géométrie contrôlée (sphérique).

Dans un premier temps, la synthèse de poudres d'oxydes de lanthanide et d'actinides de morphologie sphérique a été réalisée afin d'étudier des systèmes similaires à ceux utilisés dans les principaux modèles de simulation numérique. Par la suite, le MEBE à haute température a été utilisé comme outil d'investigation pour le suivi in situ de la première étape du frittage dans une gamme de température comprise entre 900°C et 1300°C suivant l'oxyde étudié.

Dans tous les cas, deux systèmes ont été étudiés au cours des expériences réalisées au MEBE. Dans un premier temps, l'étude des modifications morphologiques d'un système constitué d'un grain isolé a été menée. Les lois cinétiques décrivant l'évolution du nombre de cristallites (domaines cohérents) dans une microbille ont été déterminées par exploitation des images MEBE enregistrées et les mécanismes mis en jeu lors du traitement thermique identifiés. De plus, les conditions de synthèse des grains monocristallins (similaires à ceux généralement modélisés) ont été déterminées à différente température de traitement thermique [4].

Puis, le frittage de deux systèmes constitués de deux grains en contact a été étudié : un système constitué de grains polycristallins et un système constitué de grains monocristallins. Cela a permis de suivre l'évolution des paramètres tels que la taille du pont, le rayon de courbure du pont et la distance entre les centres des grains, généralement utilisés pour décrire cette étape du frittage. Par traitement des images MEBE et exploitation numérique des données obtenues, les mécanismes contrôlant la formation et la croissance du pont entre les grains ont par la suite été identifiés. Cette étude a permis de mettre en évidence, à une échelle microscopique, l'influence de la polycristallinité des grains sur l'évolution d'un échantillon au cours du frittage [5] (**Figure 1**).

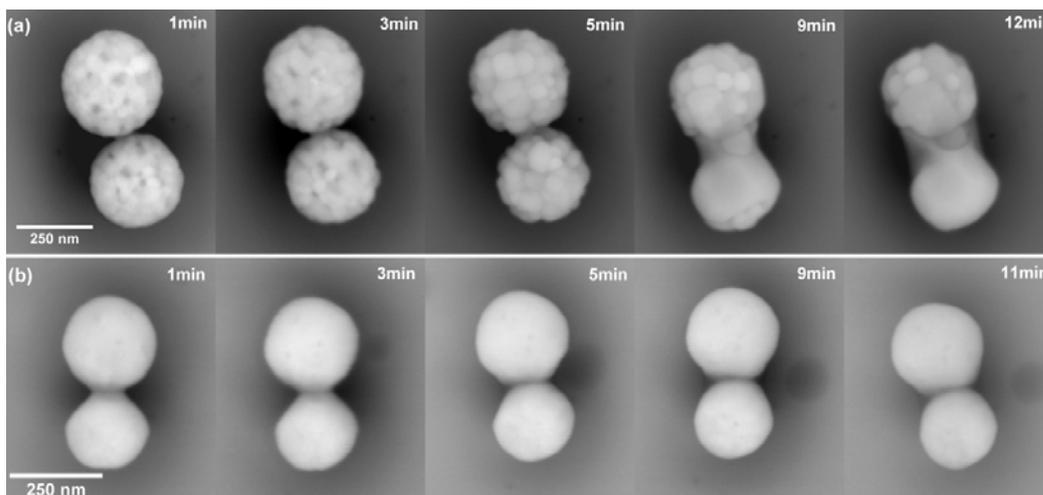


Figure 2 : Suivi *in situ* dans le HT-MEBE du frittage de microsphères d'oxyde de thorium à 1275°C, (a) grains polycristallins et (b) grains monocristallins.

Les données expérimentales obtenues lors de l'étude menée avec des systèmes constitués de deux grains en contact ont ensuite été utilisées dans le cadre du développement de modèles mathématiques menant à la description de l'évolution microstructurale des échantillons considérés. Une bonne cohérence entre les résultats expérimentaux et la modélisation a été observée dans le cas du frittage de l'oxyde de cérium avec des grains monocristallins [5]. En revanche, dans le cas des grains polycristallins, l'avancement du frittage est plus rapide que pour les grains monocristallins.

Dans le cas de l'oxyde de Thorium, un modèle permettant de simuler l'avancement du frittage des grains monocristallins et de déterminer pour les différentes températures étudiées les valeurs des coefficients de diffusion dans ThO_2 est actuellement en cours de développement au CEA Cadarache.

Références

- [1] D. Bernache-Assollant, Chimie-physique du frittage, Hermes Eds, 348p.
- [2] F. Wakai, Modeling and simulation of elementary process in ideal sintering. J. Am. Ceram. Soc., 89(5), 1471-1484 (2006).
- [3] R. Podor, N. Clavier, J. Ravoux, L. Claparède, N. Dacheux and D. Bernache-Assollant, Dynamic aspects of cerium dioxide sintering: HT-ESEM study of grain growth and pore elimination, J. Eur. Ceram. Soc., 32, 353-362 (2012).
- [4] G. I. Nkou Bouala, R. Podor, J. Léchelle, A. Mesbah, N. Dacheux and N. Clavier, " In situ HT-ESEM study of crystallites growth within CeO_2 microspheres ", Ceram. Intern., 41, 14703-14711 (2015).
- [5] G. I. Nkou Bouala, N. Clavier, J. Léchelle, S. Martin, N. Dacheux and R. Podor, " From in situ HT-ESEM observations to simulation : how does polycrystallinity affects the sintering of CeO_2 microspheres ", J. Phys. Chem. C, 120, 386–395 (2016).