



**HAL**  
open science

# Étude du comportement du stéarate du zinc en température et sous irradiation - impact sur les propriétés de lubrification

Jérémy Gracia

► **To cite this version:**

Jérémy Gracia. Étude du comportement du stéarate du zinc en température et sous irradiation - impact sur les propriétés de lubrification. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM, 2017. Français. NNT : 2017ENAM0028 . tel-01800050

**HAL Id: tel-01800050**

**<https://pastel.hal.science/tel-01800050>**

Submitted on 25 May 2018

**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.

École doctorale n° 432 : Sciences des Métiers de l'ingénieur

## Doctorat ParisTech

# THÈSE

pour obtenir le grade de docteur délivré par

**l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers**

**Spécialité " Mécanique - Matériaux "**

*présentée et soutenue publiquement par*

**Jérémy GRACIA**

le 20 octobre 2017

## **Etude du comportement du stéarate de zinc en température et sous irradiation – Impact sur les propriétés de lubrification**

Directeur de thèse : **Xavier COLIN**

Co-directeur de thèse : **Fabienne AUDUBERT**

Co-encadrant de thèse : **Laurent VENAULT**

### **Jury**

**M. Emmanuel BALANZAT**, Directeur de recherche, CIMAP/GANIL, CNRS

**M. Xavier COQUERET**, Professeur, Institut de chimie moléculaire, URCA

**M. Philippe GROSSEAU**, Directeur de recherche, SPIN, ENSM Saint-Etienne

**M. Nicolas CLAVIER**, Directeur de recherche, ICSM, CNRS

**Mme. Fabienne AUDUBERT**, Directeur de recherche, DEC/SA3C/LAMIR, CEA Cadarache

**M. Xavier COLIN**, Professeurs des universités, PIMM, ENSAM ParisTech

**M. Laurent VENAULT**, Ingénieur de recherche, DEN/DMRC/SFMA/LPCA, CEA Marcoule

Président

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Examineur

Examineur

T  
H  
È  
S  
E



## Table des Matières

<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>7</b>
<b>CHAP. I : EFFET DE LA TEMPERATURE SUR LE STEARATE DE ZINC JUSQU'À LA FUSION</b>	
<b>1. ETAT DE L'ART.....</b>	<b>13</b>
1.1. CARBOXYLATES DE ZINC.....	13
1.2. STEARATE DE ZINC.....	18
1.3. COMPORTEMENT EN TEMPERATURE DU STEARATE DE ZINC.....	21
1.4. CONCLUSION .....	22
<b>2. CARACTERISATION DU STEARATE DE ZINC .....</b>	<b>24</b>
2.1. CRISTALLOGRAPHIE .....	24
2.2. STRUCTURE CHIMIQUE.....	25
2.3. COMPOSITION CHIMIQUE .....	27
2.4. COMPORTEMENT EN TEMPERATURE .....	29
<b>3. EFFET DE LA TEMPERATURE SUR LE STEARATE DE ZINC .....</b>	<b>31</b>
3.1. TEMPERATURE DE FUSION .....	31
3.2. ETUDE DE L'ORIGINE DU PIC ENDOTHERMIQUE A 106°C.....	31
3.3. VIEILLISSEMENT A 110°C.....	35
<b>4. CONCLUSIONS.....</b>	<b>41</b>
<b>CHAP. II : RESISTANCE DU STEARATE DE ZINC - MECANISME DE RADIOLYSE</b>	
<b>1. ETAT DE L'ART.....</b>	<b>45</b>
1.1. LES INTERACTIONS RAYONNEMENT/MATIERE.....	45
1.2. ETAT DE L'ART SUR L'IRRADIATION DES COMPOSES ORGANIQUES .....	52
1.2.1. <i>Acides carboxyliques</i> .....	52
1.2.2. <i>Polymères</i> .....	52
1.2.3. <i>Bilan</i> .....	62
1.3. ETAT DE L'ART SUR LA RADIOLYSE DES STEARATES.....	63
1.4. CONCLUSION .....	66
<b>2. ESSAIS D'IRRADIATION AU CONTACT DES POUDRES D'OXYDE DE PLUTONIUM .....</b>	<b>68</b>
2.1. DEMARCHE EXPERIMENTALE .....	68
2.2. DESCRIPTION DES EQUIPEMENTS.....	69
2.2.1. <i>Cellule de radiolyse en boîte à gants</i> .....	69
2.2.2. <i>Micro-chromatographie en phase gazeuse nucléarisée</i> .....	70
2.3. METHODOLOGIE .....	73
2.3.1. <i>Préparation des essais</i> .....	73
2.3.2. <i>Mesures chromatographiques</i> .....	76
2.3.3. <i>Calcul des vitesses et des rendements de production des gaz</i> .....	77
2.4. CALCUL DU DEBIT D'ENERGIE REÇU PAR LE COMPOSE ORGANIQUE .....	79
2.4.1. <i>Configuration plan/plan</i> .....	79
2.4.2. <i>Configuration mélange</i> .....	82
2.5. GRILLE EXPERIMENTALE DES ESSAIS D'IRRADIATION PUO <sub>2</sub> .....	86

<b>3.</b>	<b>ESSAIS D'IRRADIATION EXTERNE AUX HELIONS .....</b>	<b>88</b>
3.1.	DEMARCHE EXPERIMENTALE .....	88
3.2.	DESCRIPTION DES EQUIPEMENTS.....	88
3.2.1.	<i>Cellule de radiolyse .....</i>	<i>88</i>
3.2.2.	<i>Micro-chromatographie en phase gazeuse .....</i>	<i>89</i>
3.2.3.	<i>Faisceau d'hélions.....</i>	<i>89</i>
3.3.	METHODOLOGIE .....	91
3.3.1.	<i>Préparation des essais .....</i>	<i>91</i>
3.3.2.	<i>Conditionnement des cellules .....</i>	<i>91</i>
3.3.3.	<i>Etalonnage du faisceau d'hélions .....</i>	<i>92</i>
3.4.	CALCUL DE L'ENERGIE REÇUE PAR LE COMPOSE ORGANIQUE SOUS FAISCEAU D'HELIONS .....	93
3.5.	GRILLE EXPERIMENTALE .....	94
<b>4.</b>	<b>CINETIQUE DE FORMATION DES GAZ DE RADIOLYSE .....</b>	<b>95</b>
4.1.	EFFET DE L'ISOTOPIE.....	96
4.2.	EFFET DU CATION METALLIQUE.....	99
4.3.	EFFET DE LA CONFIGURATION .....	100
4.4.	EFFET DE L'ATMOSPHERE.....	102
4.5.	EFFET DU TRANSFERT D'ENERGIE LINEIQUE.....	103
4.6.	CONCLUSIONS.....	104
<b>5.</b>	<b>CARACTERISATION DU SOLIDE IRRADIE .....</b>	<b>108</b>
5.1.	IRRADIATIONS ALPHA.....	108
5.2.	IRRADIATIONS GAMMA .....	113
5.3.	IRRADIATION AUX IONS LOURDS.....	117
5.4.	BILAN.....	119
<b>6.</b>	<b>CONCLUSION SUR LA RADIOLYSE DU STEARATE DE ZINC .....</b>	<b>121</b>
<b>CHAP. III : ETUDE DES PROPRIETES DE LUBRIFICATION DU STEARATE DE ZINC LORS DU PRESSAGE</b>		
<b>1.</b>	<b>ETAT DE L'ART.....</b>	<b>127</b>
1.1.	LE PRESSAGE.....	127
1.2.	LA LUBRIFICATION.....	129
1.3.	METHODES D'ETUDE DE LA LUBRIFICATION .....	131
1.4.	PARAMETRES AGISSANT SUR LA LUBRIFICATION SOLIDE.....	133
1.4.1.	<i>La répartition .....</i>	<i>133</i>
1.4.2.	<i>La surface spécifique du lubrifiant .....</i>	<i>134</i>
1.4.3.	<i>La cristallinité.....</i>	<i>135</i>
1.4.4.	<i>Autres paramètres .....</i>	<i>135</i>
1.5.	ROLE DES CARACTERISTIQUES DES GRAINS HOTES .....	136
1.6.	BILAN.....	139
<b>2.</b>	<b>METHODOLOGIE D'ETUDE .....</b>	<b>142</b>
2.1.	MATIERES PREMIERES ET MELANGES.....	142
2.1.1.	<i>Oxyde d'uranium.....</i>	<i>143</i>
2.1.2.	<i>Oxydes de plutonium .....</i>	<i>144</i>
2.1.3.	<i>Mélanges d'oxydes .....</i>	<i>145</i>
2.2.	PREPARATION DES POUDRES LUBRIFIEES .....	147
2.3.	MESURE DES PROPRIETES DE LUBRIFICATION .....	149

2.4.	CARACTERISATION DES COMPRIMES ET DES PASTILLES .....	151
<b>3.</b>	<b>QUALIFICATION DES ESSAIS .....</b>	<b>153</b>
3.1.	CHOIX DES CONDITIONS DE PRESSAGE .....	153
3.1.1.	<i>Pression maximale exercée</i> .....	153
3.1.2.	<i>Quantité de poudre pressée</i> .....	153
3.1.3.	<i>Effet du stéarate de zinc</i> .....	155
3.2.	PARAMETRES EXPERIMENTAUX AGISSANT SUR L'INDICE DE FRICTION .....	156
3.2.1.	<i>Nature de l'oxyde</i> .....	156
3.2.2.	<i>Protocole de préparation des poudres</i> .....	157
3.2.2.1.	<i>Broyage des oxydes</i> .....	157
3.2.2.2.	<i>Masse de poudre lubrifiée</i> .....	158
3.2.2.3.	<i>Temps de vieillissement des poudres lubrifiées</i> .....	158
3.2.3.	<i>Effet du traitement thermique sur la compressibilité d'UO<sub>2</sub></i> .....	159
3.3.	REPRODUCTIBILITE DES ESSAIS .....	160
<b>4.</b>	<b>EFFET DE LA TEMPERATURE SUR LES PROPRIETES DE LUBRIFICATION .....</b>	<b>162</b>
4.1.	DEMARCHE EXPERIMENTALE .....	162
4.1.1.	<i>Méthodologie</i> .....	162
4.1.2.	<i>Equipements</i> .....	162
4.1.3.	<i>Grille expérimentale</i> .....	164
4.2.	RESULTATS SUR LE STEARATE DE ZINC.....	165
4.2.1.	<i>Indice de friction</i> .....	165
4.2.2.	<i>Densités</i> .....	168
4.2.3.	<i>Microstructures</i> .....	170
4.2.4.	<i>Défaut de forme</i> .....	171
4.2.5.	<i>Tenue mécanique</i> .....	173
4.3.	RESULTATS SUR D'AUTRES STEARATES .....	174
4.4.	CONCLUSIONS.....	176
<b>5.</b>	<b>IMPACT DES IRRADIATIONS SUR LA MISE EN FORME PAR PRESSAGE .....</b>	<b>178</b>
5.1.	DEMARCHE EXPERIMENTALE .....	178
5.1.1.	<i>Irradiation externe par radiolyse gamma</i> .....	178
5.1.2.	<i>Irradiation interne par radiolyse alpha</i> .....	178
5.2.	RESULTATS .....	180
5.2.1.	<i>Effet de l'irradiation gamma</i> .....	180
5.2.2.	<i>Effet de l'irradiation alpha</i> .....	181
5.2.3.	<i>Bilan</i> .....	189
<b>6.</b>	<b>EFFET COUPLE TEMPERATURE-IRRADIATION .....</b>	<b>190</b>
<b>7.</b>	<b>CONCLUSIONS.....</b>	<b>193</b>
	<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>197</b>
	<b>REFERENCES .....</b>	<b>202</b>
	<b>TABLE DES FIGURES.....</b>	<b>207</b>
	<b>TABLE DES TABLEAUX.....</b>	<b>215</b>
	<b>ANNEXES.....</b>	<b>218</b>



## Introduction générale

Le procédé de fabrication des combustibles nucléaires repose sur un procédé de métallurgie des poudres qui met en œuvre généralement des ajouts organiques pour les étapes de mélange, de pressage et/ou de frittage.

Généralement, l'objectif du broyage est de diminuer la taille des particules, appelée comminution, mais également, dans le cas des mélanges de poudres d'oxydes nucléaires, d'homogénéiser les poudres. Le broyage des oxydes nucléaires se fait généralement avec un broyeur à boulets. L'une des particularités de ces broyeurs à boulets est la réagglomération des plus fines particules entre elles ainsi que le recouvrement des corps broyants et de la jarre de broyage de la poudre.

Une solution consiste à utiliser un ajout de mise en forme pour limiter les forces de Van Der Waals et améliorer la coulabilité de la poudre (ce qui lui permet d'être transportée dans les régions où l'action du broyage est plus sévère).

L'étape de compression de la poudre ou du granulé fait intervenir différents phénomènes tels que réarrangement de particules, tassement, fracturation et déformation plastique éventuelle. Une description complète du compactage doit prendre en compte les effets de frottement entre la poudre et la matrice d'une part, et entre les particules d'autre part. De ce fait, l'utilisation d'ajout à fonction lubrifiante permet, dans cette étape de pressage, de réduire ces forces de frottements et conduit à la préparation de comprimés plus homogènes et de meilleure qualité. Les frottements sont en effet responsables de l'établissement de gradients de contraintes dans le produit, donc d'une hétérogénéité de répartition de densité dont le comprimé doit s'accommoder pendant le frittage et dont il peut même conserver la mémoire. De plus, le pressage requiert un bon écoulement de la poudre et un remplissage homogène de la matrice ou du moule afin d'obtenir des densités uniformes de façon reproductible.

Pendant le démoulage, la déformation moyenne intervient dans la direction axiale, le comprimé étant confiné dans la matrice. Cette détente élastique se poursuit durant le démoulage. Si elle dépasse une valeur critique, l'échantillon peut se détruire par feuilletage au fur et à mesure de son éjection hors de la matrice.

L'élimination des ajouts de mise en forme, nommée « déliantage », est l'une des étapes les plus critiques des procédés céramiques. Cette phase du procédé, si elle n'est pas parfaitement maîtrisée, génère des défauts (contrainte interne, fissure, déformation de la pièce) au sein de la pièce à cru qui seront préjudiciables aux propriétés finales. La technique de déliantage la plus couramment utilisée est le déliantage thermique. La montée en

température entraîne la fusion de l'ajout puis la dégradation des molécules en espèces volatiles qui sont éliminées par transport en phase gazeuse.

Pour les MOX REP (Oxydes Mixtes utilisés dans les Réacteurs à Eau Pressurisée), l'azodicarbonamide est utilisé en tant que porogène pour répondre aux spécifications du concepteur en termes de densité, et le stéarate de zinc est employé comme désagglomérant et comme lubrifiant.

La fabrication des combustibles RNR (Réacteurs à Neutrons Rapides) du futur et en particulier des combustibles ASTRID s'appuie dans une première approche sur le retour d'expériences des fabrications de combustibles RNR. Ces combustibles mettaient en jeu une fabrication par co-broyage direct des poudres d' $\text{UO}_2$  et de  $\text{PuO}_2$  avec ajout de désagglomérant/lubrifiant mais sans porogène ; les spécifications sur la densité de ces combustibles (densité > 92 % de la densité théorique) n'imposaient pas de contraintes fortes sur le procédé de frittage. Concernant les combustibles RNR du futur, leurs spécifications ne sont pas encore clairement établies mais on peut d'ores et déjà envisager l'emploi *a minima* d'additifs organiques jouant le rôle de désagglomérant et de lubrifiant.

Par rapport aux combustibles REP, ces nouveaux combustibles seront constitués d'une teneur en plutonium plus importante (teneur visée  $\approx 30$  % Pu / teneur Pu < 12 % dans MOX REP) avec un plutonium plus fortement chargé en isotopes fortement irradiants ( $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Pu}$ ) du fait de l'augmentation du nombre de cycles d'irradiation du combustible qui s'accompagne du vieillissement du vecteur isotopique du plutonium. Par voie de conséquence, la température au cœur des poudres et la dose déposée (essentiellement due aux rayonnements  $\alpha$  de  $^{238}\text{Pu}$  et  $^{241}\text{Am}$ ) vont augmenter. Pour exemple, l'isotope  $^{238}\text{Pu}$  possède une puissance thermique d'environ 560 W/kg. Dans le cas du  $\text{PuO}_2$  de référence pour ASTRID, la puissance thermique atteindrait environ 27 W/kg de métaux lourds (actinides).

Dans le cas de la fabrication des combustibles RNR, il paraît nécessaire d'évaluer la résistance des composés organiques envisagés dans ces conditions de température et de rayonnement.

L'utilisation d'un lubrifiant tel que le stéarate de zinc, dont la température de fusion se situe entre 120 et 130°C, peut s'avérer délicate pour la mise en forme de ces poudres. L'augmentation de température au sein des lots de poudre pourrait détériorer les propriétés de lubrification du stéarate de zinc, et entraîner une non-conformité des pastilles produites. Le stéarate de calcium pourrait être envisagé en remplacement du stéarate de zinc car il présente un point de fusion plus élevé (180°C) qui devrait le rendre moins sensible aux phénomènes de décomposition thermique.

Concernant la résistance au rayonnement alpha, une dégradation des propriétés lubrifiantes est possible par réaction de radiolyse du stéarate de zinc. En effet, la radiolyse se caractérise par la coupure d'une ou de plusieurs liaisons chimiques sous l'action de rayonnements ionisants (rayons X,  $\gamma$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ , particules accélérées). Ce phénomène se produit dans tous les domaines où l'on rencontre des molécules organiques et des rayonnements ionisants.

Lors d'une irradiation, le rayonnement ou la particule qui pénètre dans le matériau cède progressivement son énergie au matériau cible traversé. Dans le cas d'un matériau organique (ou polymère), l'énergie déposée dans le matériau induit la création d'excitations et d'ionisations, qui conduisent à la formation de radicaux. Ces radicaux réagissent ensuite par recombinaison pour former des défauts stables dans le matériau. Les réactions radicalaires peuvent être unimoléculaires ou bimoléculaires. A terme, la rupture des liaisons chimiques des corps solides conduit à la formation de composés gazeux. Dans le cas où ces gaz restent emprisonnés au sein du matériau, la radiolyse s'accompagne d'un gonflement de l'échantillon.

Les produits créés sous rayonnements ionisants ne peuvent pas être prédits *a priori*, et la nature des produits de radiolyse ainsi que leur concentration peuvent être très différents en fonction du matériau irradié. En revanche, la nature des radicaux libres formés est indépendante du rayonnement et seule leur concentration varie en fonction de la densité des événements  $\gamma$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ . Les effets les plus néfastes sont observés avec les émetteurs  $\alpha$ . Dans le cas du combustible MOX, seuls les deux radioéléments  $^{238}\text{Pu}$  et  $^{241}\text{Am}$  contribuent de manière significative à la radiolyse de l'additif organique.

Le retour d'expérience des fabrications de combustibles nucléaires en présence de stéarate se limite au stéarate de zinc et au stéarate de calcium. Aucune information n'est donnée sur une potentielle dégradation de l'un ou l'autre de ces stéarates.

Dans le cadre de cette étude, on se propose de mettre en place une méthodologie d'étude de la dégradation du lubrifiant en température et/ou sous rayonnement ionisant afin de déterminer l'impact de ces facteurs sur les propriétés de lubrification. Les études sont principalement centrées sur le stéarate de zinc, en tant que référence, et quelques essais sont réalisés sur d'autres stéarates (stéarate de magnésium, de calcium, de lithium) comme alternative au stéarate de zinc.

Dans une première partie, une caractérisation physico-chimique du stéarate de zinc à l'aide de différentes techniques d'analyse est proposée. Son comportement jusqu'à la fusion est décrit et analysé par rapport à son usage en tant que lubrifiant.

La résistance à la radiolyse alpha du stéarate de zinc est étudiée dans une deuxième partie au travers de deux approches complémentaires : la mise en contact avec du plutonium et l'irradiation externe par des hélions. L'effet du rayonnement est mis en évidence par analyse

des gaz produits par les réactions de radiolyse et analyse post-mortem du solide irradié. Les résultats sont comparés à la littérature et un mécanisme de dégradation radiolytique est proposé.

Les propriétés du stéarate de zinc lors de la mise en forme de combustibles nucléaires sont étudiées dans une troisième partie. Une méthodologie reposant sur la mesure d'un indice de friction en fonction de la température et/ou de la dose déposée au sein de la poudre est mise en place. Les résultats obtenus sont mis en perspective par rapport aux variations physico-chimiques observées et des recommandations sont proposées pour l'utilisation du stéarate de zinc dans la fabrication du combustible ASTRID.

Chacune de ces parties du rapport est précédée d'une analyse de l'état de l'art qui lui est propre car les domaines étudiés dans chaque chapitre sont très différents les uns des autres : étude du stéarate de zinc et de son comportement en température, étude de la radiolyse de composés organiques et étude des phénomènes de lubrification et de pressage.

## CHAPITRE I

### Effet de la température sur le stéarate de zinc jusqu'à sa fusion

L'objectif de ce chapitre est de décrire le stéarate de zinc utilisé dans cette étude, et de définir son comportement en température dans la gamme d'intérêt pour l'utilisation de ce composé comme lubrifiant dans la fabrication des combustibles RNR. Dans un premier temps, une étude bibliographique va proposer une description de la structure cristallographique des carboxylates de zinc puis donner les caractéristiques du stéarate de zinc. Enfin, le comportement en température du stéarate jusqu'à la fusion sera présenté.

Dans un second temps, les études de caractérisation structurale et chimique du stéarate de zinc approvisionné pour cette étude seront décrites et les résultats sont comparés à ceux de la littérature. Des analyses seront également réalisées sur le stéarate de zinc après des traitements à des températures proches de son point de fusion. Le stéarate pouvant rester en contact plusieurs heures avec le combustible nucléaire avant usage, des études de vieillissement en température ont également été menées.

## 1. Etat de l'art

Le stéarate de zinc est constitué de deux chaînes hydrocarbonées terminées par un ion carboxylate ( $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{16}\text{-COO}^-$ ) et liées à un atome de zinc (II), d'où la dénomination de sel métallique d'acide gras (Figure 1). Il fait partie de la famille des carboxylates de zinc. Le stéarate est synthétisé à partir de l'acide stéarique.

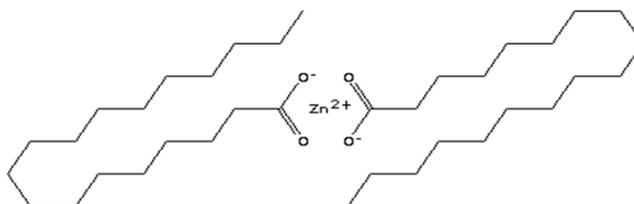


Figure 1 : Représentation schématique du stéarate de zinc

Les stéarates métalliques sont très utilisés dans l'industrie car ils possèdent des propriétés intéressantes pour différents domaines d'application. A titre d'exemple, ils sont employés comme agent démoulant car ils sont anti-adhérents. Ils sont également exploités pour leur caractère hydrophobe. Mais ils sont principalement utilisés comme lubrifiant solide dans l'industrie pharmaceutique et nucléaire.

### 1.1. Carboxylates de zinc

Une des premières études faites sur la structure des carboxylates de zinc a été menée par Capilla et Aranda sur l'acétate de zinc ( $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$ ) [1]. Ils ont analysé l'acétate de zinc anhydre par diffraction des rayons X. Sa structure cristalline se trouve sous forme orthorhombique, avec quatre atomes d'oxygène provenant de quatre molécules d'acétate différentes entourant l'atome de zinc. La conformation syn-anti (Figure 2) des groupements acétate connectant des tétraèdres de zinc donne lieu à une structure polymérique en feuillets à trois dimensions. Clegg et *al.* [2] ont préparé de l'acétate de zinc anhydre sous sa forme monoclinique et ont obtenu des résultats concordant avec ceux de Capilla et Aranda concernant les tétraèdres autour de l'atome de zinc, mais avec des feuillets à deux dimensions (Figure 3). Il existe donc deux types de feuillets en fonction du type de maille adopté.

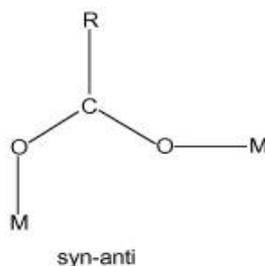


Figure 2 : Conformation syn-anti

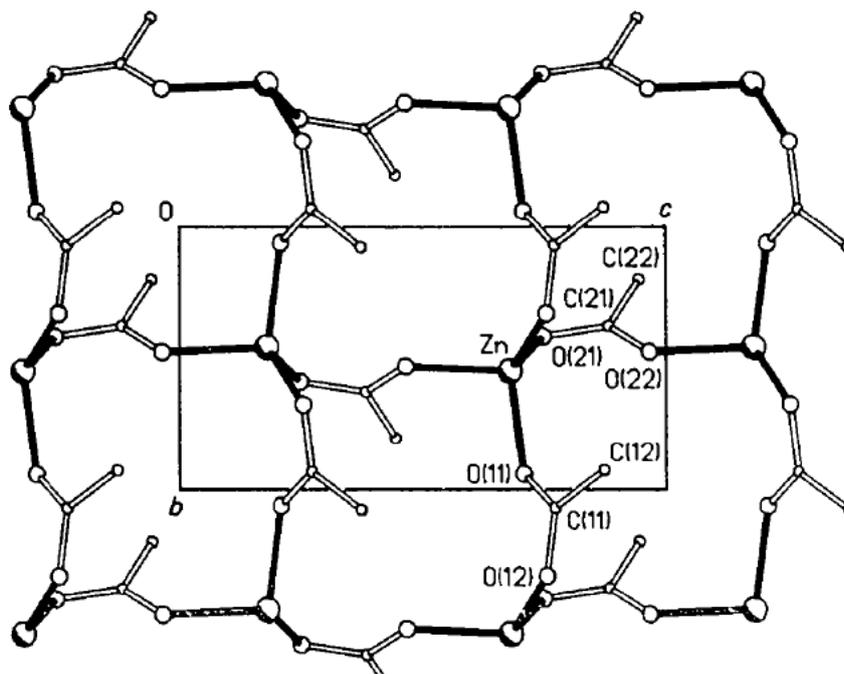


Figure 3: Représentation d'un feuillet d'acétate de zinc anhydre sous forme monoclinique [2]

Clegg et *al.* ajoutent qu'il existe des interactions de type Van der Waals entre les méthyles terminaux (-CH<sub>3</sub>) des feuillets.

Lors de sa thèse, A. Mesbah [3] a étudié la cristallographie des carboxylates de zinc. Les paramètres de maille pour les carboxylates de zinc de ZnC<sub>2</sub> à ZnC<sub>18</sub> ont été déterminés (Tableau 1) et confirment l'existence de deux types de feuillets (deux jeux de valeurs différentes dans les paramètres de maille), schématisés sur la Figure 4.

Tableau 1: Paramètres de maille des carboxylates de zinc de C2 à C12 et C14, C16 et C18 [3]

Carboxylate	Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Angle (°)
ZnC <sub>2</sub>	Fdd2	15,712(3)	15,558(2)	10,901(1)	/
	C2/c	30,237(2)	4,7995(1)	9,260(1)	99,49(1)
ZnC <sub>3</sub>	P2 <sub>1</sub> /c	19,144(4)	4,794(1)	9,286(2)	91,8(2)
	P2 <sub>1</sub> cn = Pna2 <sub>1</sub>	19,0871(12)	4,7934(4)	9,2762(9)	/
ZnC <sub>4</sub>	P2 <sub>1</sub> /c	23,84(3)	4,795(4)	9,380(9)	90,08(9)
ZnC <sub>5</sub>	/	9,288(4)	4,598(2)	28,211(9)	90,98(3)
ZnC <sub>6</sub>	P2 <sub>1</sub> /c	32,395(3)	4,7914(2)	9,3450(8)	93,661(1)
ZnC <sub>7</sub>	Pbc2 <sub>1</sub>	4,765(6)	9,3404(1)	37,066(6)	/

	P2 <sub>1</sub> /c	36,735	4,794	9,286	90
ZnC <sub>8</sub>	Pc	21,093(2)	4,6905(3)	9,2544(9)	101,323(3)
ZnC <sub>9</sub>	P2 <sub>1</sub> /c	46,524(5)	4,720(5)	9,349(5)	92,295(5)
ZnC <sub>10</sub>	C2	7,8348(1)	5,6077(1)	25,034(1)	93,02(3)
ZnC <sub>11</sub>	P2 <sub>1</sub> /c	54,460(4)	4,670(4)	9,240(8)	92,47(1)
	Cc	53,451(2)	4,670(4)	9,178(7)	91,53(7)
	Pna2 <sub>1</sub>	9,339(4)	4,739(1)	54,648(2)	/
ZnC <sub>12</sub>	C2	7,802(2)	5,560(1)	28,931(1)	90,67(2)
ZnC <sub>14</sub>	C2	7,857(1)	5,576(1)	33,736(5)	92,05(1)
		7,785(1)	5,538(1)	33,211(7)	93,25(1)
ZnC <sub>16</sub>	/	7,809(5)	5,600(4)	38,39(1)	92,09(4)
ZnC <sub>18</sub>	/	7,699(3)	5,602(2)	42,61(1)	93,02(4)

Le feuillet de type I est caractérisé par des jeux de paramètres de 4,6 et 9,3 Å, et celui de type II par des paramètres de 5,6 et 7,8 Å. Un dernier paramètre, avec une valeur plus importante, appelé grand paramètre, complète les paramètres de maille et augmente avec le nombre de carbones présents dans la chaîne.

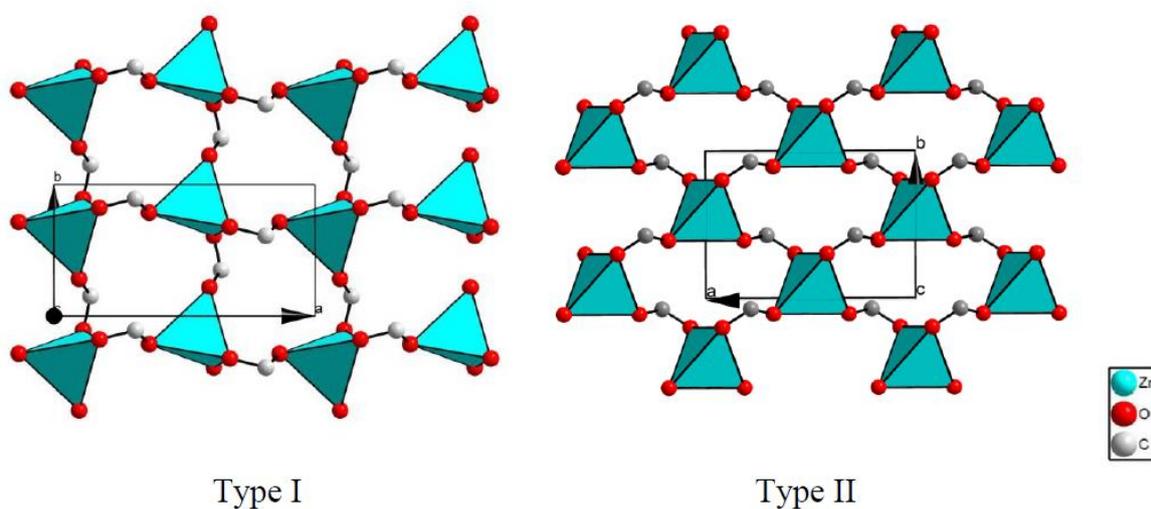


Figure 4: Projection des feuillets de type I et II de carboxylate de zinc suivant le grand paramètre [3]

Les motifs de base associés à chaque type de feuillet sont représentés sur la Figure 5.

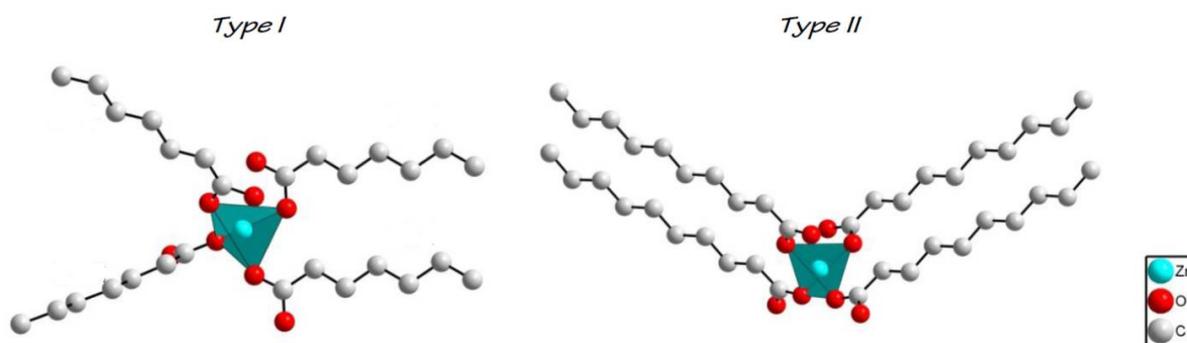


Figure 5: Coordination du stéarate de zinc avec arrangement des chaînes carbonées [3]

L'agencement des feuillet se fait donc comme décrit sur la Figure 6.

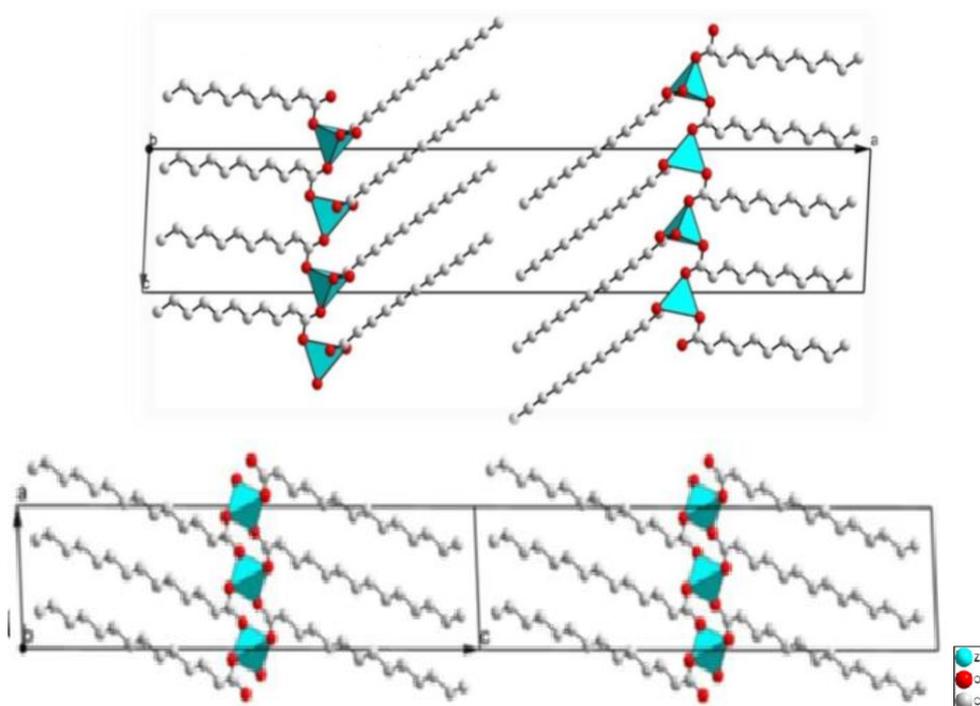


Figure 6: Agencement des feuillet de type I (haut) et de type II (bas) [3]

Taylor et Ellis [4], [5] se sont intéressés aux sels métalliques d'acides gras et plus particulièrement aux sels de zinc. Ils se sont concentrés sur la description de la structure moléculaire et l'empilement des feuillet pour des molécules allant de quatre à vingt atomes de carbone.

Les auteurs ont constaté que l'hexanoate ( $C_6$ ) de zinc et le pentadecanoate ( $C_{15}$ ) de zinc ont les mêmes structures à température ambiante [4]. Les chaînes carbonées forment un angle d'environ 60 degrés avec le plan du feuillet et elles présentent une structure trans (en « zig-zag ») tout au long de la chaîne. Les résultats de diffraction des rayons X de ces composés indiquent que le pentadecanoate cristallise lui aussi dans une structure monoclinique, avec chaque atome de zinc entouré par un tétraèdre composé de 4 atomes d'oxygène. Taylor et al. ont remarqué des divergences entre les valeurs de distance inter-feuillet déterminées par DRX ( $d_{exp}$ ), à partir des valeurs du grand paramètre dans les paramètres de maille, et calculées ( $d_L$ ) à partir des longueurs des liaisons et des angles de valence (Figure 7).

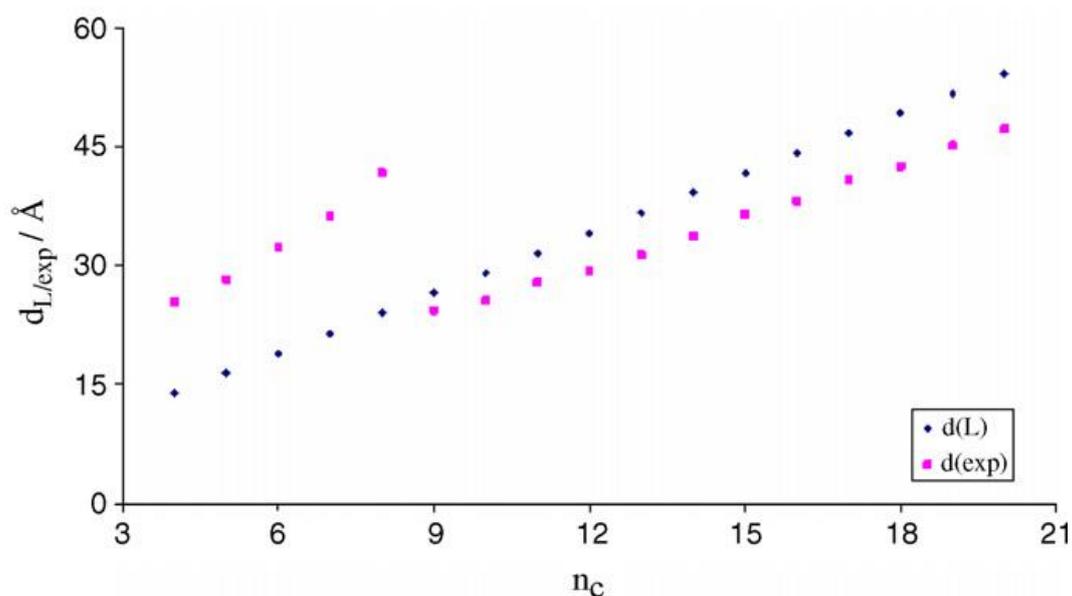


Figure 7: Variation de l'espacement inter-feuillets calculé  $d_L$  et expérimental  $d_{exp}$  en fonction de la longueur de la chaîne carbonée [5]

La diminution de l'espacement inter-feuillets à partir de  $n_C = 9$  peut s'expliquer par un décalage des plans de chaînes carbonées entre les feuillets qui viennent ensuite se superposer (Figure 8).

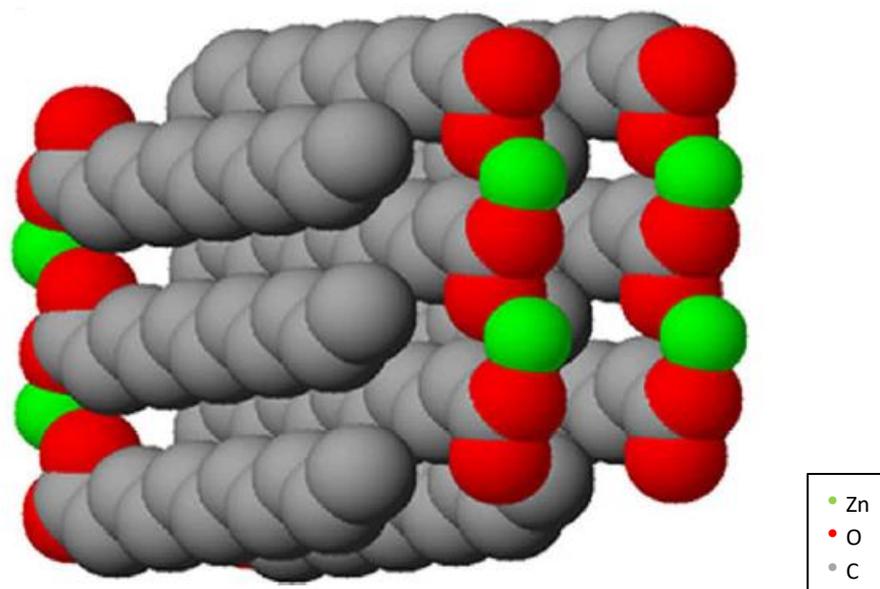


Figure 8: Schéma de l'arrangement des chaînes carbonées pour les carboxylates de  $ZnC_n$  avec  $n \geq 9$  [6]

Cet agencement des chaînes carbonées entre les feuillets a été observé par spectroscopie d'absorption IR et RMN [6], [7]. Il a été démontré qu'il y avait chevauchement des chaînes carbonées en analysant les interactions du groupe méthyle ( $CH_3$ ) terminal avec son environnement. En effet, la variation du nombre d'onde de la vibration antisymétrique du groupe final  $CH_3$  avec l'augmentation du nombre d'atomes de carbone (de  $C_8$  à  $C_9$ ) indique un changement d'interaction. L'interaction méthyle-méthyle est remplacée par une interaction

méthyle-méthylène avec la chaîne carbonée opposée. Ceci n'est possible que si les chaînes carbonées s'entremêlent.

**En conclusion, la structure de tous les carboxylates de zinc est très proche, avec une structure en feuillets définis par les plans d'atomes de zinc. Ces atomes de zinc sont entourés par 4 atomes d'oxygène provenant de 4 chaînes carboxylates différentes. Les tétraèdres formés et les chaînes carbonées peuvent s'agencer de 2 manières différentes (type I et type II), avec des paramètres de maille différents. Ces chaînes sont en conformation *all-trans*, et forment des « zig-zag ». Ces chaînes interagissent entre elles via des interactions de type Van der Waals. Pour des chaînes de 8 atomes de carbone et moins, les interactions semblent se faire entre les méthyles terminaux, alors que pour les chaînes à 9 atomes de carbone et plus, un enchevêtrement des chaînes semble avoir lieu, mettant en jeu des interactions méthyle-méthylène et entraînant une diminution de la distance inter-feuillets.**

## 1.2. Stéarate de zinc

La littérature sur la structure cristalline des carboxylates de zinc montre que le stéarate de zinc possède des feuillets de type II, avec un espacement inter-feuillets de 42,6 Å.

La structure moléculaire du stéarate de zinc a également été étudiée par des techniques qui pourront être employées lors de cette étude pour comparer le stéarate de zinc avant et après irradiation ou traitement thermique. Ishioka et *al.* [8] ont étudié la structure du stéarate de zinc par spectroscopie d'absorption infra-rouge et spectroscopie Raman. Le spectre IRTF du stéarate de zinc est présenté Figure 9.

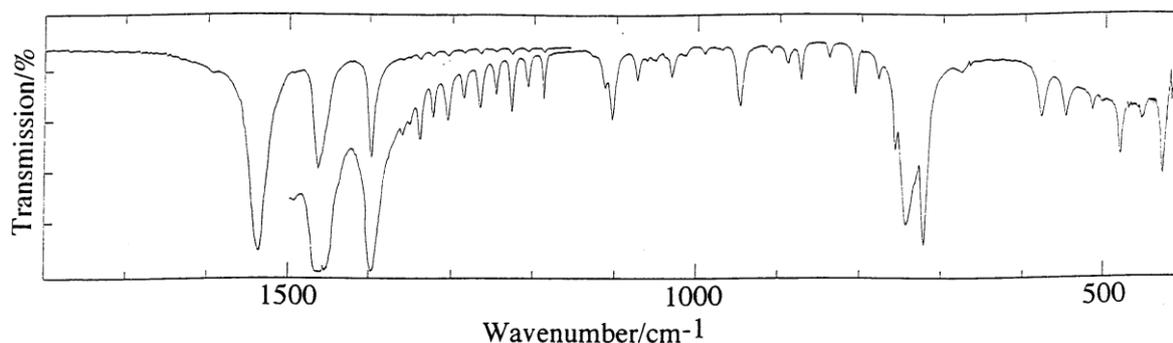


Figure 9: Spectre IRTF du stéarate de zinc à température ambiante sur la zone 400-1800  $\text{cm}^{-1}$  [8]

Seule la région entre 400 et 1800  $\text{cm}^{-1}$  est renseignée dans la littérature car elle est bien représentative du stéarate de zinc et permet de le différencier des autres carboxylates métalliques [9]. Au-delà de 1800  $\text{cm}^{-1}$ , seules les bandes d'absorption IR caractéristiques des groupements méthyle et méthylène sont présentes. Elles sont peu affectées par la nature du carboxylate. Les bandes d'absorption IR du stéarate de zinc et leur attribution sont récapitulées au Tableau 2 [8], [9].

Tableau 2: Longueur d'onde et nature de la vibration des bandes d'absorption IR des groupements mis en jeu du stéarate de zinc

Longueur d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Nature de la vibration	Liaison mise en jeu
2953	Elongation asymétrique	CH <sub>3</sub>
2918	Elongation asymétrique	CH <sub>2</sub>
2849	Elongation symétrique	CH <sub>2</sub>
1540-1538	Elongation asymétrique	COO
1465	Déformation	CH <sub>2</sub>
1399	Elongation symétrique	COO
	Déformation	CH <sub>2</sub> -COO
744	Déformation	COO
	Déformation	CH <sub>2</sub>
579	Déformation (torsion)	COO
550-548	Déformation (balancement)	COO

Le spectre Raman du stéarate de zinc est présenté sur la Figure 10.

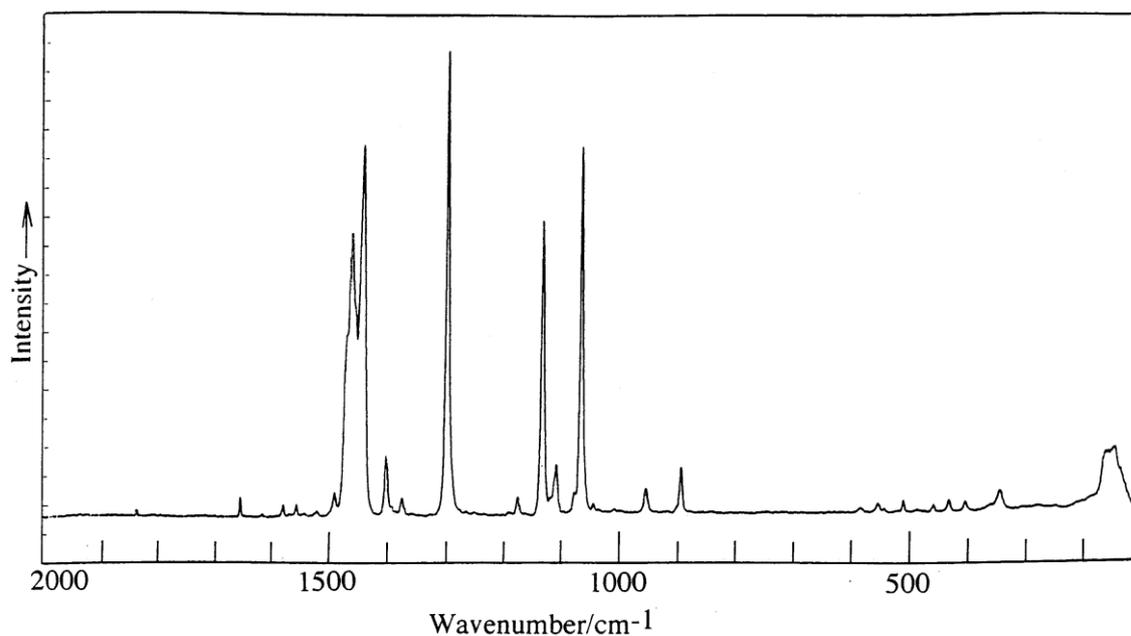


Figure 10: Spectre Raman du stéarate de zinc à température ambiante sur la zone 100-2000 cm<sup>-1</sup> [8]

Seule la région 100-2000  $\text{cm}^{-1}$  est représentée pour les mêmes raisons que pour l'analyse IRTF. Les bandes d'absorption Raman représentatives du stéarate de zinc et leur attribution sont récapitulées au Tableau 3 [8], [9].

Tableau 3: Longueur d'onde et nature de la vibration des bandes d'absorption Raman des liaisons du stéarate de zinc

Longueur d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Nature de la vibration	Liaison mise en jeu
1458-1462	Déformation	$\text{CH}_2$
1438-1443	Déformation	$\text{CH}_2$
1397	Déformation	COO
1370	Déformation	$\text{CH}_3$
1293-1299	Déformation (torsion)	$\text{CH}_2$
1170	Déformation	$\text{CH}_2$
1129-1134	Elongation symétrique	C-C
	Déformation	C-C-C
1104	Elongation	C-C
	Déformation	C-C-C
1061-1067	Elongation asymétrique	C-C
	Déformation	C-C-C
948	Déformation	$\text{CH}_2$
889	Déformation	$\text{CH}_3$
	Elongation	C-C

La bande IRTF de déformation du groupe COO à  $548 \text{ cm}^{-1}$ , caractéristique de la structure de coordination autour du zinc, est proche de celle observée à  $526 \text{ cm}^{-1}$  pour l'acétate de zinc anhydre monoclinique, alors que pour la structure orthorhombique, la bande est à  $473 \text{ cm}^{-1}$ . La structure monoclinique de l'acétate de zinc se compose de tétraèdres formés autour de l'atome de zinc par quatre atomes d'oxygène provenant de quatre chaînes carbonées différentes. Cette structure est confortée par l'étude par EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) de Iishioka et *al.* [10] qui montre la présence de quatre atomes d'oxygène autour du zinc, avec une distance Zn-O de  $1,95 \text{ \AA}$  correspondant à la structure du ligand pontant bidentate de l'acétate de zinc monoclinique anhydre. Le stéarate possède donc bien la même structure en feuillets que l'acétate monoclinique anhydre, avec une longue chaîne carboxylate reliant deux atomes de zinc entourés de tétraèdres composés de 4 atomes d'oxygène, pour former des feuillets à deux dimensions, comme vu lors de l'analyse structurale des carboxylates de zinc (feuillets de type II).

### 1.3. Comportement en température du stéarate de zinc

Le comportement en température des carboxylates métalliques dépend du cation métallique [11] et de la longueur de la chaîne carbonée [12], [13]. La température de fusion du stéarate de zinc est de 130°C [10], [14]. Le stéarate de zinc ne présente pas de polymorphisme lors la montée en température. Il passe directement d'une phase cristalline lamellaire à une phase liquide isotrope sans intermédiaire, ce qui simplifie son étude comportementale en température, avant de revenir à la phase cristalline lamellaire de départ lors de la descente en température [15].

Konkoly-Thege et *al.* [12] ont mesuré des enthalpies de fusion relativement élevées pour les carboxylates de zinc à longues chaînes carbonées. En comparant l'enthalpie de fusion de plusieurs carboxylates de zinc, ils ont déterminé l'incrément de l'enthalpie de fusion par groupe méthylène CH<sub>2</sub> ajouté à la chaîne carbonée. Ces valeurs élevées sont sûrement dues aux interactions entre les chaînes interdigitées. L'enthalpie de fusion du stéarate de zinc est de 103 ± 7 kJ/mol.

L'étude du comportement du stéarate de zinc lors de la fusion menée par Ishioka et *al.* [10] montre, grâce à l'EXAFS, que le polyèdre de coordination autour du zinc est toujours présent après fusion, avec une distance Zn-O qui reste inchangée (1,95 Å). L'analyse IRTF démontre toutefois une déformation de ce polyèdre avec une modification de la bande caractéristique du groupement COO (division de la bande à 1538 cm<sup>-1</sup> représentative de l'élongation asymétrique COO en plusieurs bandes). L'environnement autour du groupement carboxyle est modifié, probablement dû au mouvement de la chaîne carbonée.

La fusion du stéarate de zinc se manifeste également par un élargissement et la disparition des bandes d'absorption IR caractéristiques de la conformation all-trans de la chaîne carbonée, présentes dans la région 400-1500 cm<sup>-1</sup>. Barman et Vasudevan [14] ont observé un changement dans la configuration de la chaîne carbonée lors de la montée en température pour des carboxylates de zinc de type Zn(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>COO)<sub>2</sub> avec n=11, 13, 15 et 17. Plus la température se rapproche de la température de fusion, plus l'intensité des bandes d'absorption IR correspondant à la conformation trans de la chaîne carbonée s'affaiblit. Au contraire, des bandes représentatives de la conformation décalée gauche (à 1342 et à 1365 cm<sup>-1</sup>) apparaissent. Au-delà de la température de fusion, toute trace de la conformation trans a disparu. Ce changement montre un désordre dans la structure des carboxylates car la conformation décalée gauche est moins stable et change l'arrangement spatial de la chaîne aliphatique (disparition de la forme en « zig-zag »). Les auteurs définissent même un seuil de désordre qui entraîne la fusion des composés. D'après eux, au-delà d'environ 30% de conformation décalée gauche, le composé passe à l'état liquide car le désordre entraîne un réajustement de la coordination carboxyle autour du zinc, qui n'est alors plus stable et provoque la fusion du matériau. Cette déformation autour du groupement carboxyle est en accord avec les déformations observées par Ishioka et *al.* [10]. Pour le laurate et le stéarate de zinc, le changement de conformation de la chaîne carbonée commence lorsque la température atteint environ 75% de la température de fusion (Figure 11).

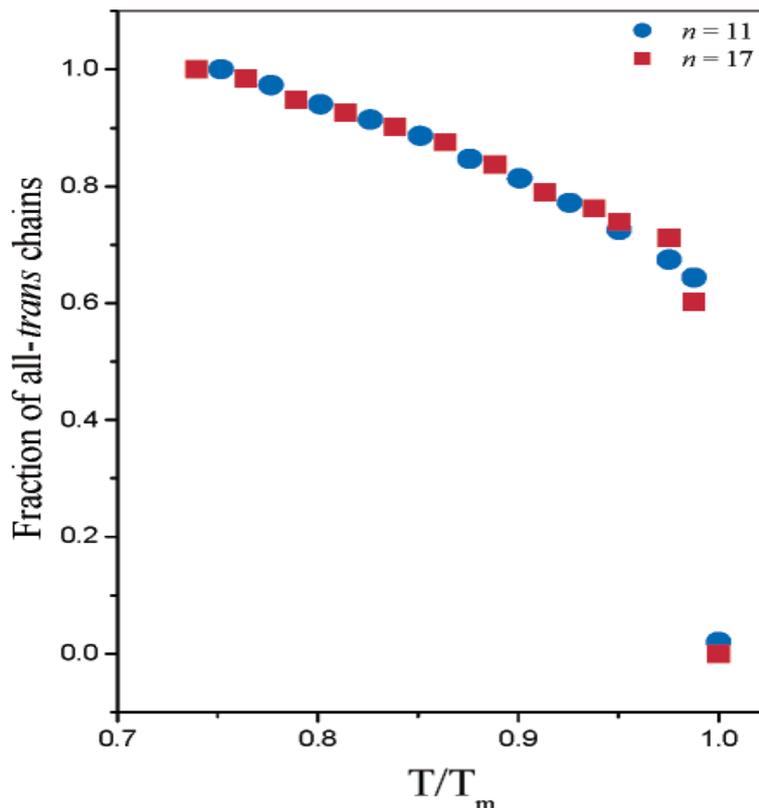


Figure 11: Evolution de la conformation de la chaîne carbonée avec la température pour le laurate de zinc ( $n=11$ ) et le stéarate de zinc ( $n=17$ ),  $T_m$  étant la température de fusion [14]

Il semblerait toutefois que le désordre au sein de la chaîne carbonée ne soit pas le seul facteur déterminant la température de fusion. La nature du cation métallique a une influence sur cette température car les stéarates métalliques présentent des températures de fusion différentes en fonction du cation : 80°C pour le stéarate de magnésium et entre 160 et 180°C pour le stéarate de calcium, par exemple. Ces différences de température de fusion des stéarates signifient que la structure formée par les atomes d'oxygène autour du métal est plus ou moins stable suivant la nature des contre-ions, avec des énergies de liaisons COO-métal différentes.

#### 1.4. Conclusion

Le stéarate de zinc se présente sous la forme d'une poudre qui cristallise en feuillets bidimensionnels. Les feuillets composant cette structure sont formés par les atomes de zinc, autour desquels quatre atomes d'oxygène, provenant de quatre chaînes carbonées différentes, forment des tétraèdres en réseau. La distance entre un oxygène et un zinc est de 1,95 Å. La structure des feuillets est de type II (Figure 4). Les chaînes carbonées se trouvent en conformation *trans* (sous forme de « zig-zag ») entre les feuillets. Il existe des interactions de type Van der Waals entre les chaînes carbonées provenant de différents feuillets. L'espacement entre ces feuillets est de 42,6 Å dans le cas du stéarate de zinc. Lors de la montée en température, le stéarate de zinc perd peu à peu cette conformation *trans* (à partir

de  $T/T_{\text{fus}} = 75\%$ ), créant du désordre au sein des chaînes carbonées, et donc entre les feuillets. Lorsque le désordre devient trop important (entre 50 et 60% de déformation), la fonction carboxyle du stéarate est impactée et se déforme, entraînant un mouvement du tétraèdre autour du zinc. Ce désordre et ce mouvement provoquent la fusion du matériau avec formation d'un liquide amorphe mais la structure tétraédrique autour du Zn et la distance Zn-O sont conservées.

## 2. Caractérisation du stéarate de zinc

Le stéarate de zinc utilisé tout au long de cette étude a été approvisionné auprès du fournisseur Alfa Aesar [16]. Le matériau se présente sous la forme d'une poudre blanche qui s'écoule facilement, mais forme une pâte lorsqu'on l'écrase. Différentes caractérisations ont été menées sur ce composé, pour définir sa structure cristallographique (diffraction des rayons X), sa structure chimique (spectroscopie d'absorption IR, spectroscopie Raman et RMN  $^{13}\text{C}$ [ $^1\text{H}$ ]) ainsi que sa composition chimique (spectrométrie de masse et chromatographie gazeuse). Dans la mesure du possible, ces méthodes ont également été utilisées pour caractériser le stéarate de zinc après traitement en température (ce Chapitre) et/ou après irradiation (cf Chapitre II).

### 2.1. Cristallographie

L'étude cristallographique du stéarate de zinc a été réalisée par diffraction des rayons X sur poudre à l'ICSM (Laboratoire mixte CEA/CNRS/Université de Montpellier/Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier à Marcoule). L'analyse révèle deux parties distinctes : la région entre 0 et 18° rend compte du type de structure à plus grande distance et la région entre 18 et 30° permet de déterminer l'arrangement des chaînes carbonées au sein de cette structure (Figure 12).

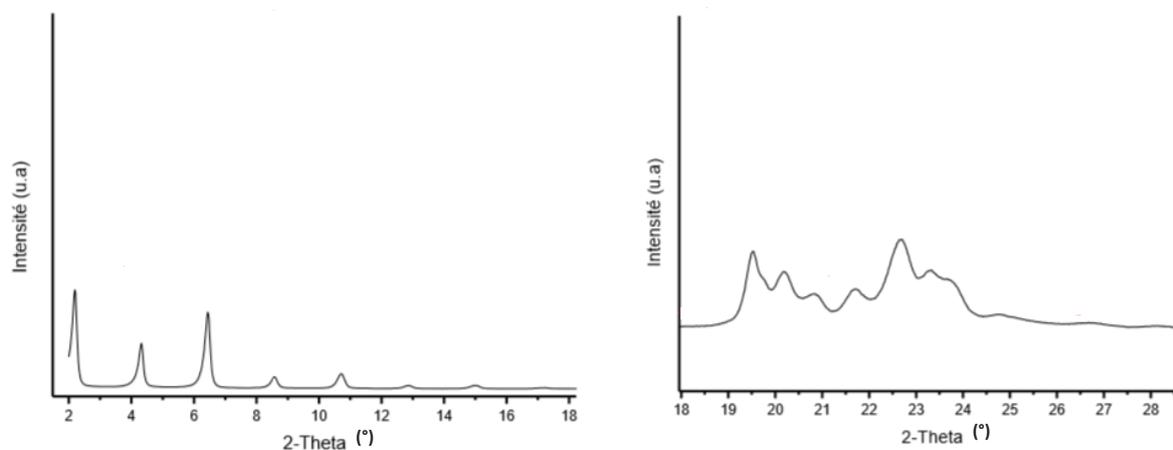


Figure 12: Diffractogrammes RX du stéarate de zinc Alfa Aesar

Aux faibles angles, la répétition des raies à intervalles réguliers est caractéristique d'une structure en feuillets (les plans sont représentés par les atomes de zinc entourés en structure tétraédrique par des atomes d'oxygène). L'espacement inter-feuillets peut être calculé à partir de ces données :  $d = 41,7384(34) \text{ \AA}$ .

Les raies de la région entre 18 et 30° révèlent une configuration des feuillets de type II [3] avec les paramètres de maille suivants :

$$a = 7,6683(5) \text{ \AA}$$

$$b = 5,6603(4) \text{ \AA}$$

$c = 41,7384(34) \text{ \AA}$  (correspondant à l'espacement inter-feuillets)  
 $\beta = 93,88(1)^\circ$

Ces paramètres de maille sont en accord avec ceux publiés dans la littérature [3], [5].

**Le stéarate de zinc Alfa Aesar possède donc une structure en feuillets semblable à celle rapportée dans la littérature, avec des feuillets en 2 dimensions formés par des tétraèdres d'atomes d'oxygène autour des atomes de zinc, chaque oxygène provenant d'une chaîne stéarate différente.**

## 2.2. Structure chimique

La poudre de stéarate de zinc a été analysée par spectroscopie vibrationnelle : infra-rouge (Figure 13) et Raman (Figure 14) à l'ICSM et au LRMO (CEA Saclay).

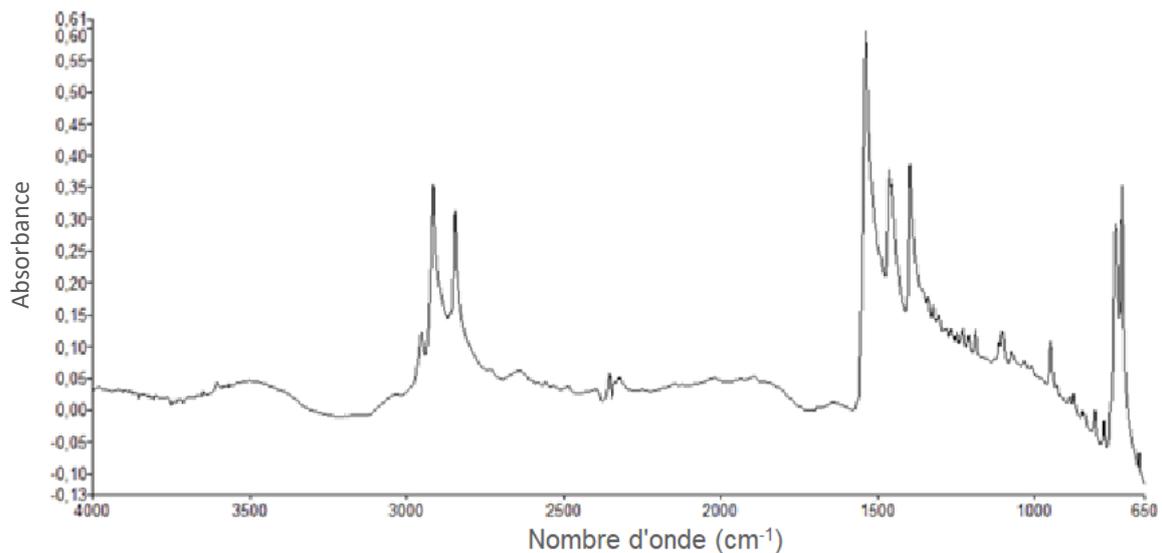


Figure 13: Spectre d'absorption IR du stéarate de zinc Alfa Aesar entre 650 et 4000  $\text{cm}^{-1}$

Les pics caractéristiques de la chaîne carbonée ( $2800\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$ ) ainsi que les pics représentant la zone carboxylate-zinc ( $1400\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$  et  $500\text{-}750 \text{ cm}^{-1}$ ) sont présents dans le spectre d'absorption IR du stéarate de zinc Alfa Aesar (Tableau 2).

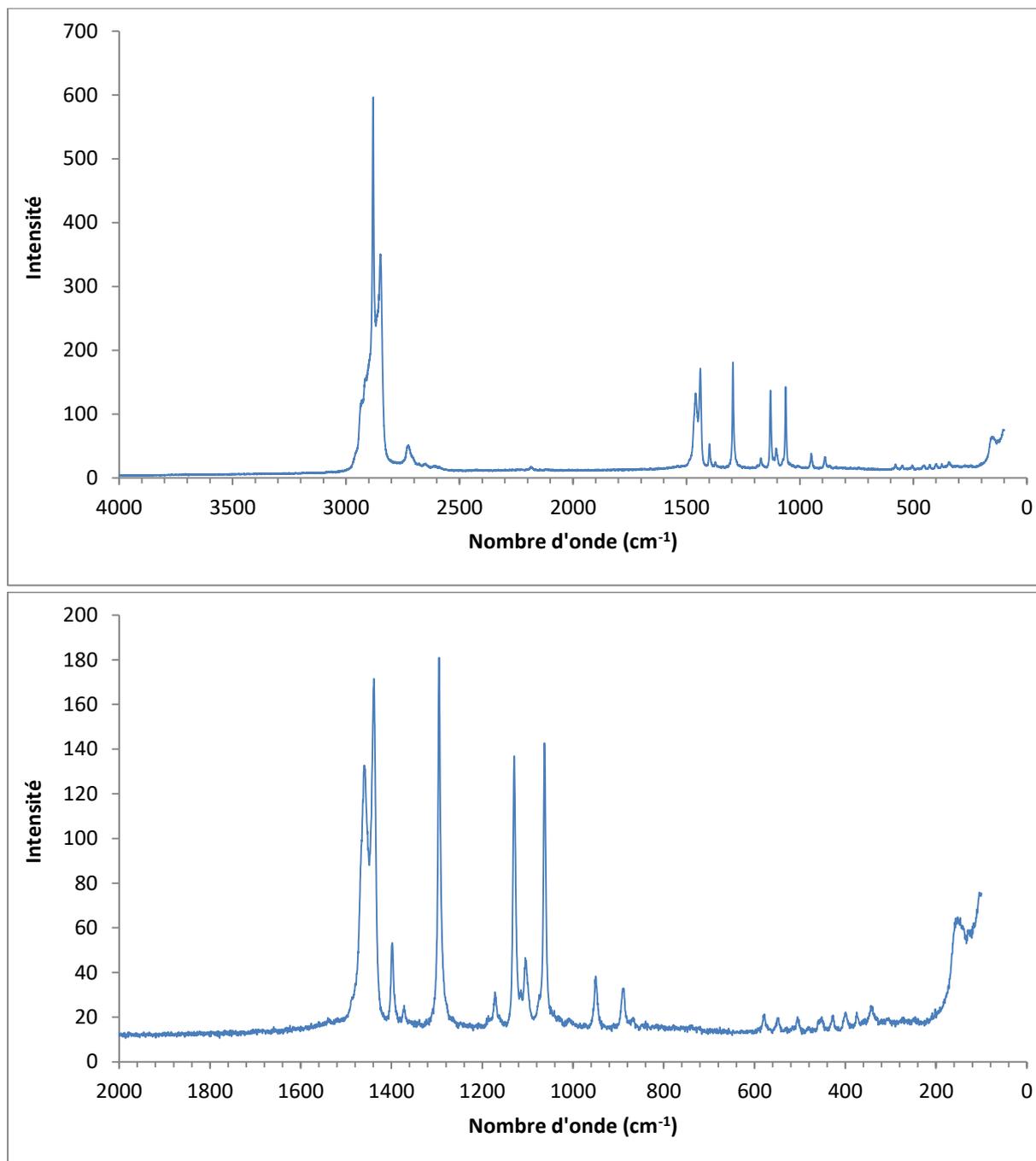


Figure 14: Spectre Raman du stéarate de zinc Alfa Aesar entre 0 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  (haut), zoom entre 0 et 2000  $\text{cm}^{-1}$  (bas)

Les bandes situées entre 2500 et 3000  $\text{cm}^{-1}$  sont caractéristiques de la chaîne carbonée. La région entre 800 et 1500  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux spectres rapportés dans la littérature pour le stéarate de zinc, avec les bandes représentatives de ce matériau (Tableau 3).

La spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire du  $^{13}\text{C}$  avec découplage des protons (RMN $^{13}\text{C}$ [ $^1\text{H}$ ]) (réalisée à l'ICSM) permet d'identifier le nombre d'hydrogène porté par un carbone et ainsi, de classer ces atomes en fonction des groupements présents (méthyle, méthylène, carboxyle). La bibliographie sur l'acide stéarique [17] et le stéarate de zinc [6], [18] permet d'attribuer ces différents pics (Figure 15 et Figure 16).

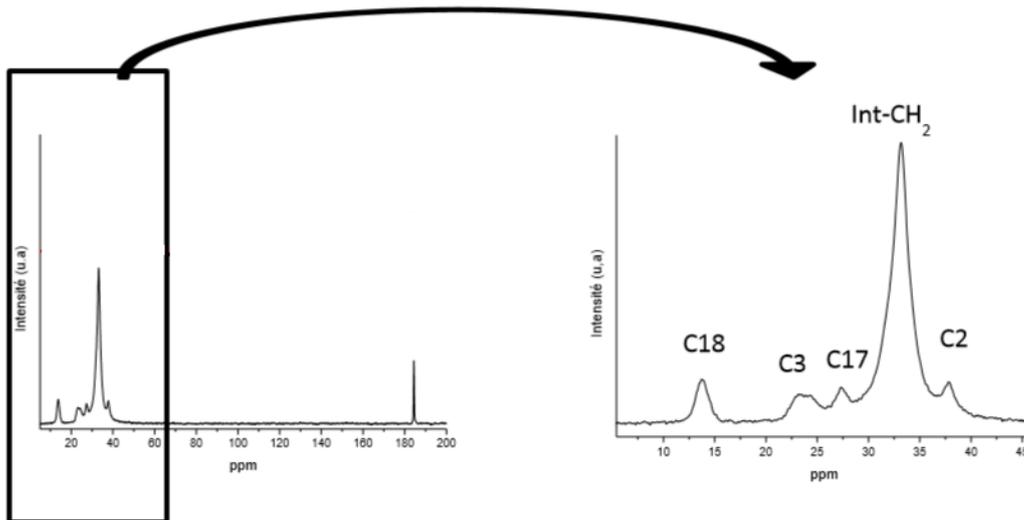


Figure 15: RMN  $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$  du stéarate de zinc Alfa Aesar avec détail de la zone 0-45 ppm

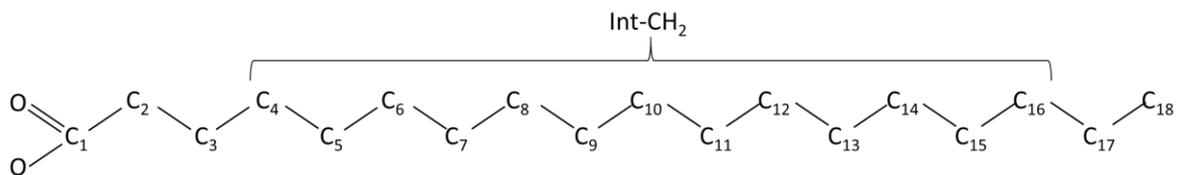


Figure 16: Numérotation des atomes de carbone de la chaîne stéarate

**Ces premières caractérisations de la structure chimique du stéarate de zinc confirment que le matériau fourni par Alfa Aesar correspond à du stéarate de zinc.**

### 2.3. Composition chimique

Dans une démarche de caractérisation fine du matériau pour une comparaison avant/après vieillissement thermique et irradiation, des analyses chimiques qualitatives ont été réalisées au LRMO par chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse à temps de vol (GC-MS) et par spectrométrie de masse après ionisation dans une source DART (Direct Analysis in Real Time). Les détails expérimentaux de ces techniques sont reportés en Annexe 1.

Préalablement à l'analyse par GC-MS, le stéarate, insoluble dans l'eau et peu soluble dans les solvants organiques, est traité par une étape de dérivation (estérification) pour augmenter sa volatilité. Le chromatogramme obtenu est présenté Figure 17.

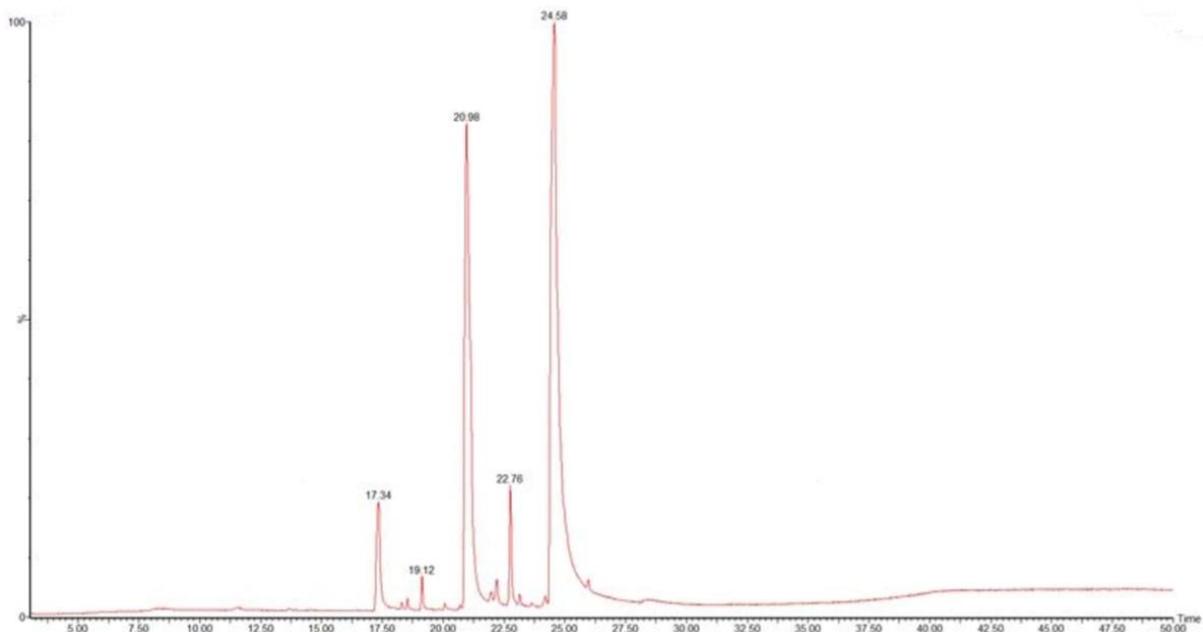


Figure 17: Chromatogramme gaz du stéarate de zinc Alfa Aesar

Le produit commercial apparaît ne pas être pur. Le stéarate est bien présent (24,58 min), mais des carboxylates à chaînes plus courtes sont également observés, tels que le myristate ( $C_{14}$  à 17,34 min), le pentadécanoate ( $C_{15}$  à 19,12 min), le palmitate ( $C_{16}$  à 20,96 min) et l'heptadécanoate ( $C_{17}$  à 22,76 min).

Afin de confirmer ces résultats, et s'affranchir de l'étape d'estérification préalable, le stéarate de zinc a également été caractérisé par spectrométrie de masse couplée DART. La source DART permet l'ionisation des molécules sorbées en surface de l'échantillon ; les ions ainsi formés sont ensuite analysés par le spectromètre de masse.

Le spectre obtenu par analyse DART est présenté Figure 18.

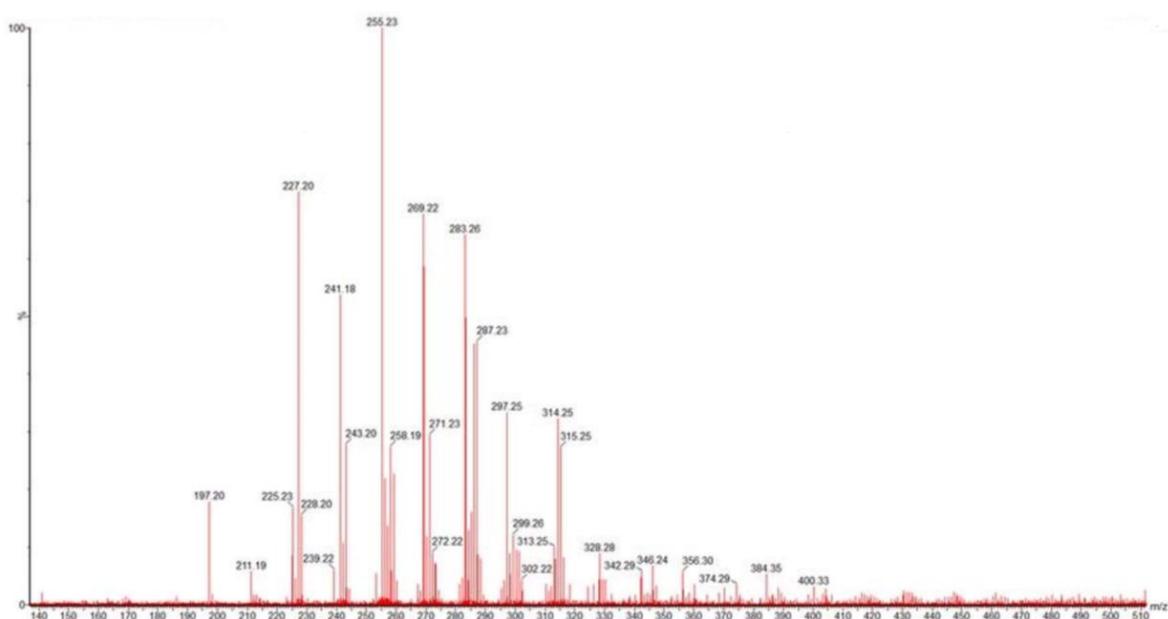
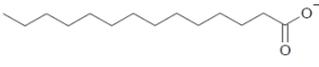
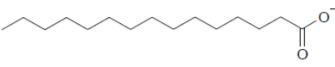
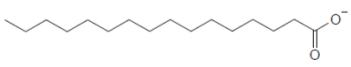
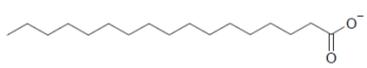
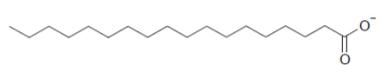
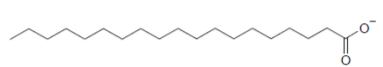


Figure 18: Spectre de masse obtenu par DART du stéarate de zinc Alfa Aesar

Les résultats de la spectrométrie de masse couplée au DART confirment le fait que le stéarate de zinc commercial n'est pas pur. Les mêmes molécules de carboxylates que celles observées par chromatographie gazeuse sont mises en évidence avec, en plus, la présence de nonadécanoate ( $C_{19}$  à  $m/z = 297,2$ ).

Le Tableau 4 regroupe les principales molécules observées dans le stéarate de zinc Alfa Aesar lors de l'analyse GC-MS et DART-MS.

Tableau 4 : Attribution des pics du stéarate de zinc Alfa Aesar [19]

Nom de molécule	Formule brute	Formule développée	Méthodes d'identification
Myristate	$C_{14}H_{27}O_2^-$		DART ( $m/z$ 227,2) GC/MS ( $t_r = 17,3$ min)
Pentadécanoate	$C_{15}H_{29}O_2^-$		DART ( $m/z$ 241,2) GC/MS ( $t_r = 19,1$ min)
Palmitate	$C_{16}H_{31}O_2^-$		DART ( $m/z$ 255,2) GC/MS ( $t_r = 21,0$ min)
Heptadécanoate	$C_{17}H_{33}O_2^-$		DART ( $m/z$ 269,2) GC/MS ( $t_r = 22,8$ min)
Stéarate	$C_{18}H_{35}O_2^-$		DART ( $m/z$ 283,3) GC/MS ( $t_r = 24,6$ min)
Nonadécanoate	$C_{19}H_{37}O_2^-$		DART ( $m/z$ 297,2 et 314,2*)

Le principe de fonctionnement du DART, avec ionisation du matériau cible pour arracher les molécules, peut éventuellement entraîner des modifications dans la composition initiale du matériau, surtout pour un produit organique sensible à l'ionisation. Toutefois, les résultats obtenus grâce à cette technique sont cohérents avec les résultats de chromatographie gazeuse, et sont donc jugés fiables.

**L'ensemble de ces résultats montre que le stéarate de zinc n'est pas pur, sans permettre la quantification des impuretés. Les analyses précédentes (cristallographiques, spectroscopiques et RMN) n'ayant révélé aucune autre structure que le stéarate, on fait l'hypothèse que ces impuretés sont présentes en très faible quantité.**

## 2.4. Comportement en température

Des analyses thermo-gravimétriques ont été réalisées pour étudier le comportement du stéarate de zinc Alfa Aesar en température. L'analyse est faite sous atmosphère inerte (hélium) avec une rampe de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  (Figure 19).

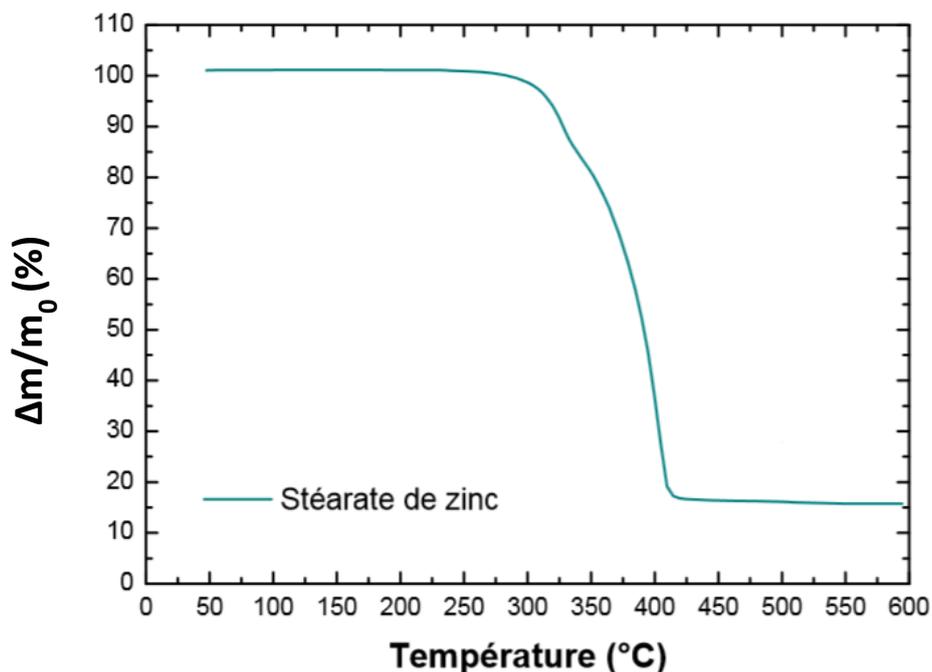
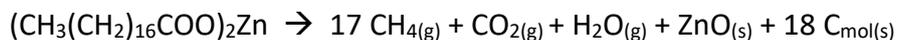


Figure 19: Thermogramme du stéarate de zinc Alfa Aesar

Le thermogramme du stéarate de zinc montre une perte de masse de 85% entre 300 et 400°C. La perte de masse correspond à la décomposition du stéarate de zinc avec production d'eau, de CO<sub>2</sub> (fonction carboxylate) et de méthane (chaîne carbonée). Une masse résiduelle de 15% est présente au-delà de 450°C, qui correspond à la présence d'oxyde de zinc (ZnO) et de carbone moléculaire.



L'absence de perte de masse avant 300°C confirme le caractère anhydre du stéarate de zinc.

### 3. Effet de la température sur le stéarate de zinc

#### 3.1. Température de fusion

La température de fusion du stéarate de zinc Alfa Aesar a été mise en évidence par analyse calorimétrique (Figure 20). L'analyse DSC, réalisée au laboratoire PIMM (Arts et Métiers Paris), a été faite sous balayage d'azote avec une rampe de 30°C/min sur l'intervalle -50/+150°C.

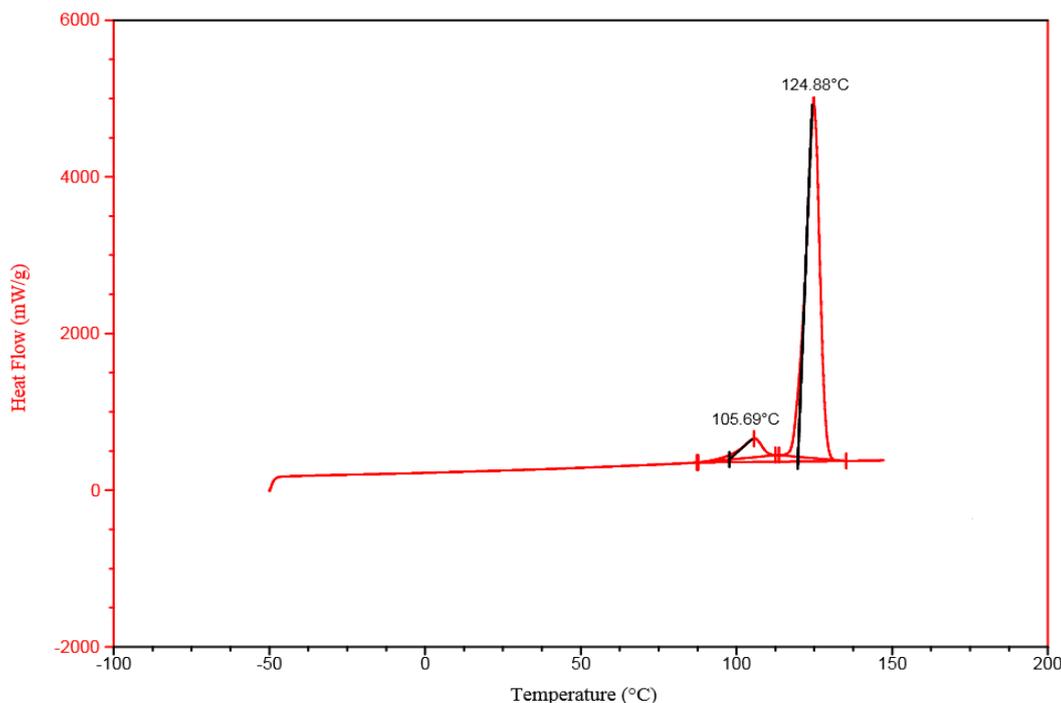


Figure 20: Thermogramme DSC du stéarate de zinc Alfa Aesar

Deux pics apparaissent : un premier pic faible à 106°C et un second, beaucoup plus important, à 125°C.

Le pic à 125°C peut être attribué à la fusion du stéarate de zinc, en accord avec les données de la littérature.

La présence du premier pic n'est pas attendue car d'après la littérature le stéarate de zinc ne présente pas de polymorphisme.

Pour déterminer l'origine de ce pic, des analyses de la structure cristalline et chimique en température ont été réalisées sur le stéarate de zinc à des températures inférieures à la fusion et proches de 106°C.

#### 3.2. Etude de l'origine du pic endothermique à 106°C

L'évolution en température de la structure cristallographique du stéarate de zinc Alfa Aesar a été étudiée par diffraction des rayons X. Des diffractogrammes ont été réalisés avant traitement thermique (départ RT (température ambiante)), en palier de température (105°C)

et après traitement thermique (retour RT). Les analyses in-situ montrent une légère amorphisation du matériau à 105°C (élargissement des raies), et un retour à une structure cristalline similaire au matériau initial après redescente à température ambiante (Figure 21).

Des montées en température ont également été réalisées en étuve (110°C / 2 heures). Les échantillons ne montrent pas d'évolution entre les analyses pré- et post-traitement. Il est possible que la température à l'intérieur de l'étuve ne soit pas aussi précise que dans le diffractomètre et que la température vue par l'échantillon soit inférieure à la valeur de consigne. Il est également envisageable que le composé se soit légèrement transformé à 110°C, mais de manière réversible comme observé par diffraction des rayons X in-situ.

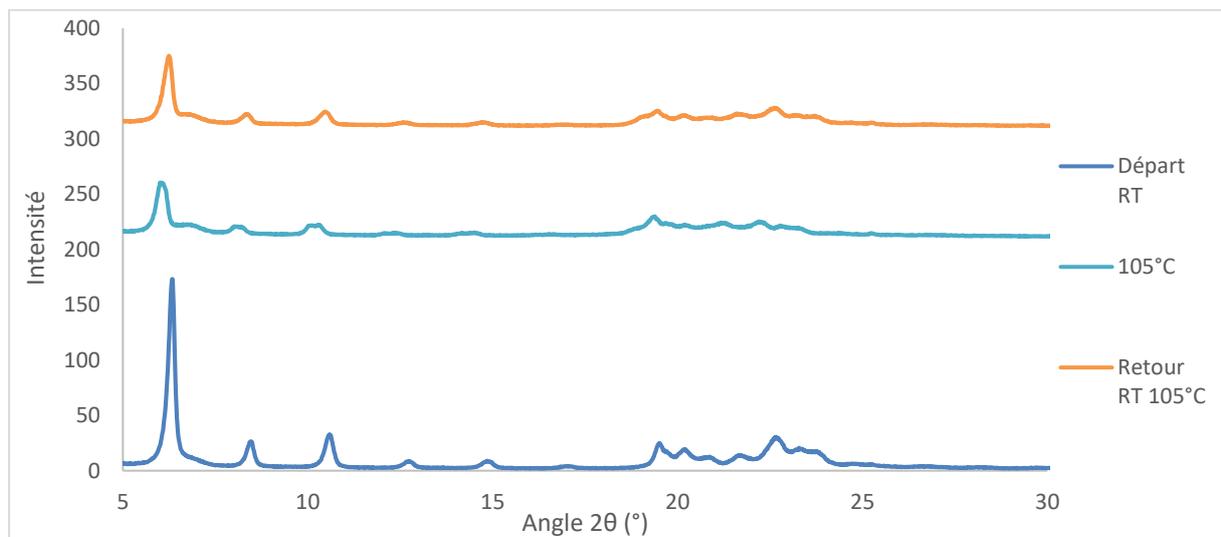


Figure 21: Diffractogrammes RX in-situ du stéarate de zinc Alfa Aesar en température

Pour affiner l'analyse autour de 106°C, une étude DRX en température a été menée en réalisant une analyse tous les 10°C entre 30°C et 140°C. Cette méthodologie revient à réaliser une montée en température très lente. Quelques diffractogrammes obtenus sont présentés Figure 22.

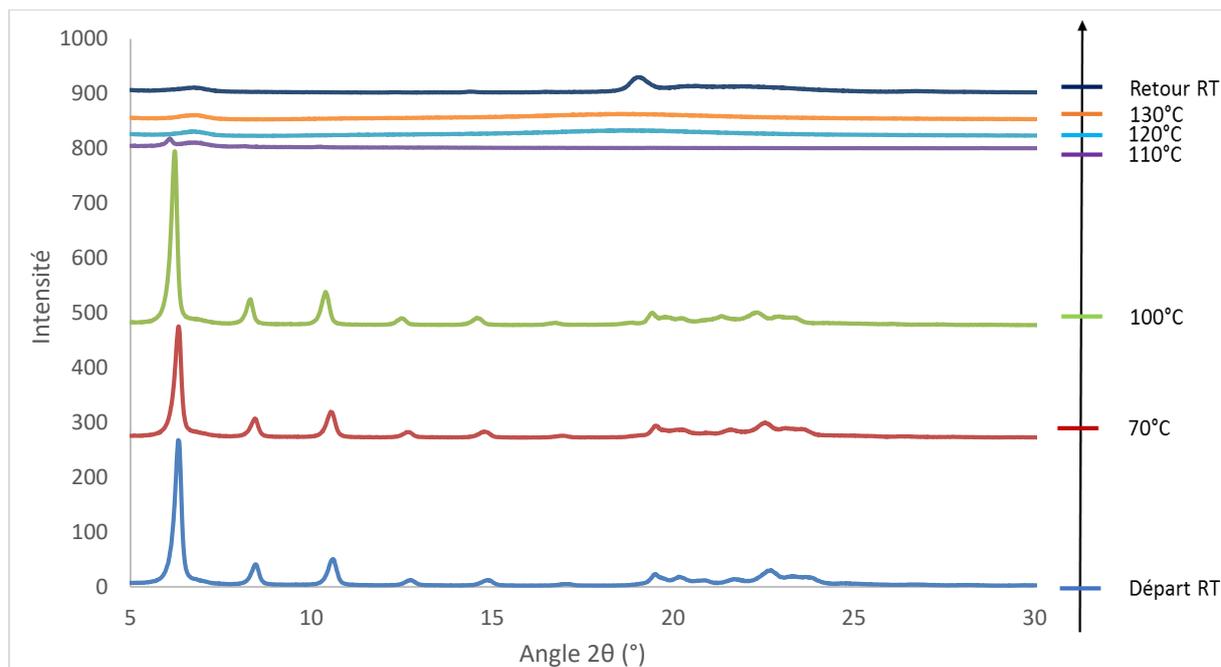


Figure 22: Diffractogrammes RX in-situ du stéarate de zinc Alfa Aesar réalisés tous les 10°C entre la température ambiante et 130°C

Dans ces conditions, l'analyse in-situ montre très clairement une perte de la structure en feuillets du stéarate entre 100 et 110°C et qui persiste lors de la redescente à température ambiante (retour RT). Ce dernier résultat diffère des analyses DRX précédentes effectuées lors de montées rapides en température. En effet, il est possible qu'un effet cinétique de la montée en température sur le comportement en température de la structure cristalline du composé existe. Par ailleurs, le fait d'avoir chauffé l'échantillon jusqu'à la fusion peut justifier l'absence de recristallisation au refroidissement.

Cette analyse confirme que le matériau est modifié à une température inférieure à la température de fusion. La perte de structure des feuillets débute entre 100 et 110°C, c'est-à-dire dans la zone du premier pic observé en DSC. Ce pic serait caractéristique d'une modification de l'ordre dans la structure du matériau : changement de conformation des chaînes carbonées. Ce résultat est en accord avec la littérature qui révèle un désordre de la chaîne carbonée trans (probablement une fusion locale) avant la fusion et l'amorphisation totale du matériau (perte des feuillets).

Afin de vérifier la structure cristalline du stéarate après fusion et retour à température ambiante, une analyse DRX a été réalisée sur du stéarate de zinc traité en étuve pendant 2 heures à 130°C (Figure 24).

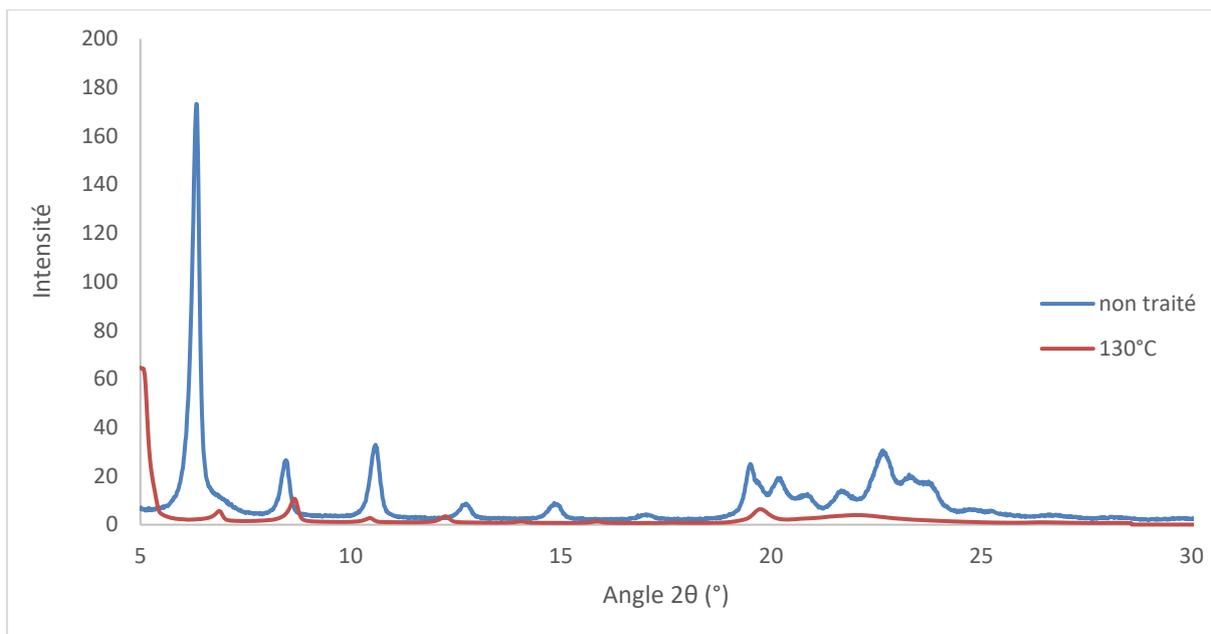


Figure 23: Diffractogrammes aux rayons X du stéarate de zinc Alfa Aesar après 2 heures de traitement à 130°C en étuve

Au retour à température ambiante, le matériau possède toujours une structure en feuillets mais avec un désordre important au niveau des chaînes carbonées (entre 18 et 25°). Comme indiqué précédemment, il est vraisemblable que la température au sein de l'étuve soit inférieure à la température demandée, et que la poudre n'ait été chauffée qu'à une température autour de 110°C. L'observation au MEB des grains après ce traitement indique pourtant un début de fusion du matériau puisque les grains ont perdu leur aspect facetté et présentent une surface lisse (Figure 24).

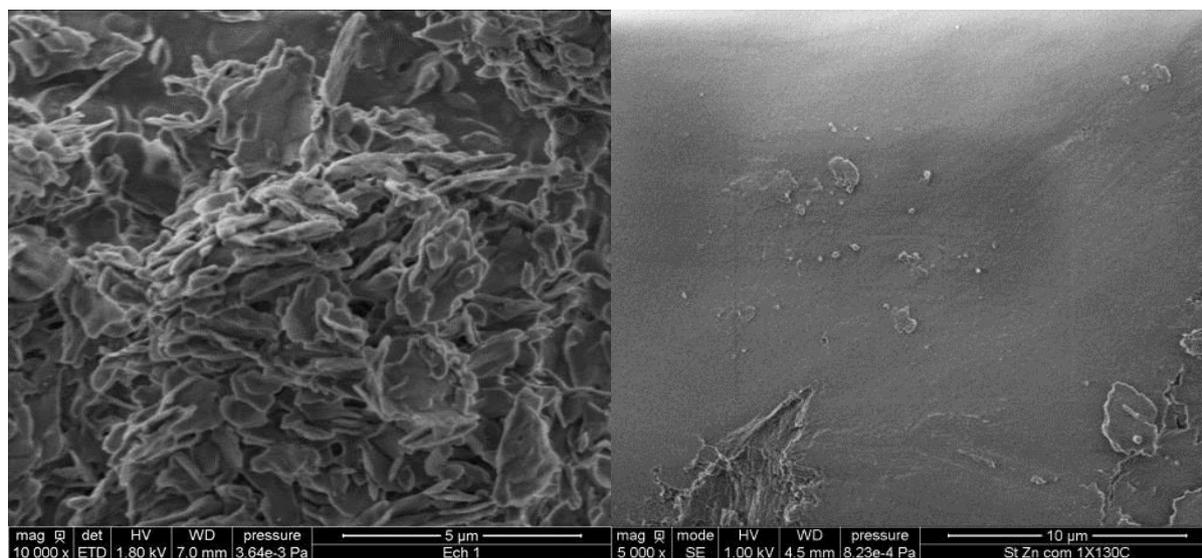


Figure 24: Images MEB du stéarate de zinc Alfa Aesar initial (gauche) et après 2 heures sous air à 130°C (droite)

Le caractère irréversible de la transformation à 106°C lorsque le matériau a fondu a été étudié en réalisant des analyses DSC après traitement thermique à une température supérieure à la température de fusion, c'est-à-dire après amorphisation totale du stéarate (Figure 22). Ainsi,

des analyses DSC ont été réalisées sur le stéarate de zinc Alfa Aesar en effectuant plusieurs cycles de montée/descente en température jusqu'à 200°C (Figure 25).

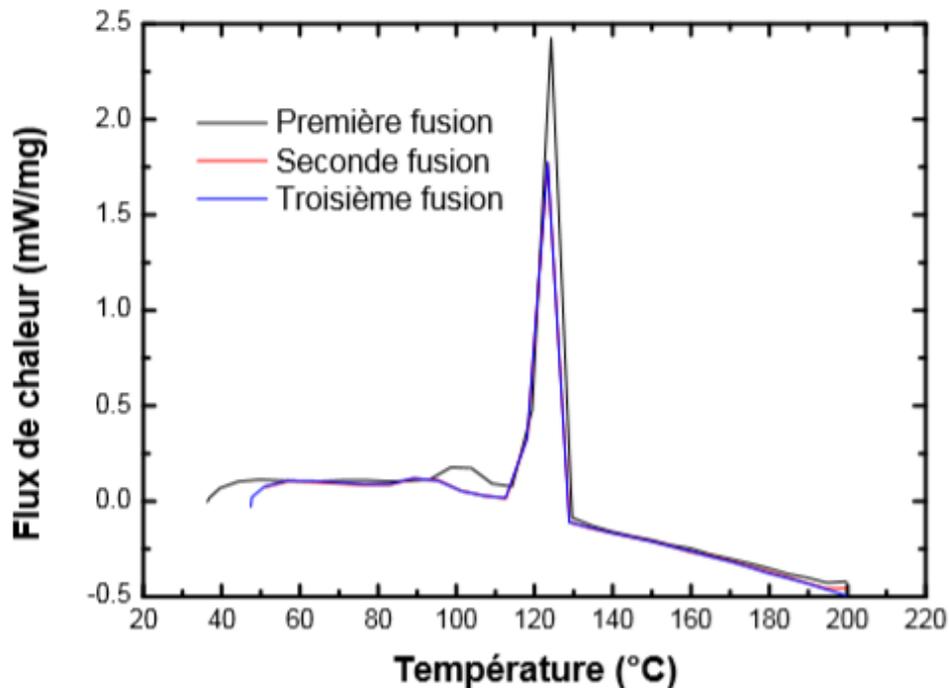


Figure 25: Thermogrammes DSC du stéarate de zinc Alfa Aesar après plusieurs cycles de fusion

Un premier pic à 106°C est observé, possiblement dû à un défaut d'arrangement des chaînes lors de la synthèse du matériau, et le second pic à 125°C représente la fusion des feuillets et donc la fusion totale du stéarate de zinc.

La répétition des cycles de fusion montre un déplacement de la position du premier pic vers les basses températures (de 106°C à 92°C) accompagné d'une diminution des aires des pics de fusion des chaînes carbonées et des feuillets. On assiste à une amorphisation progressive du stéarate de zinc.

Des changements cristallographiques avant fusion ayant été mis en évidence, il est proposé d'étudier la cinétique de transformation et d'amorphisation du matériau.

### 3.3. Vieillessement à 110°C

Des études de vieillissement du stéarate de zinc Alfa Aesar ont été effectuées à 110°C, de manière à se placer en-dessous du pic de fusion des feuillets, mais au-delà du premier pic à 106°C. Cette température de vieillissement a également été sélectionnée pour les traitements thermiques avant essais de passage afin d'étudier la variation de propriétés lubrifiantes en fonction de la température (Chapitre III).

Les études de vieillissement ont été menées à l'aide d'analyses DSC et de caractérisations chimiques par spectroscopie d'absorption IR et par spectrométrie de masse. Différentes atmosphères ont été testées pour vérifier un éventuel effet d'oxydation.

Une étude de vieillissement a été réalisée sous air (étuve ventilée) pendant plusieurs heures. Des analyses d'absorption infra-rouge ont été effectuées à intervalles de temps réguliers afin de déterminer si le matériau évolue (Figure 26).

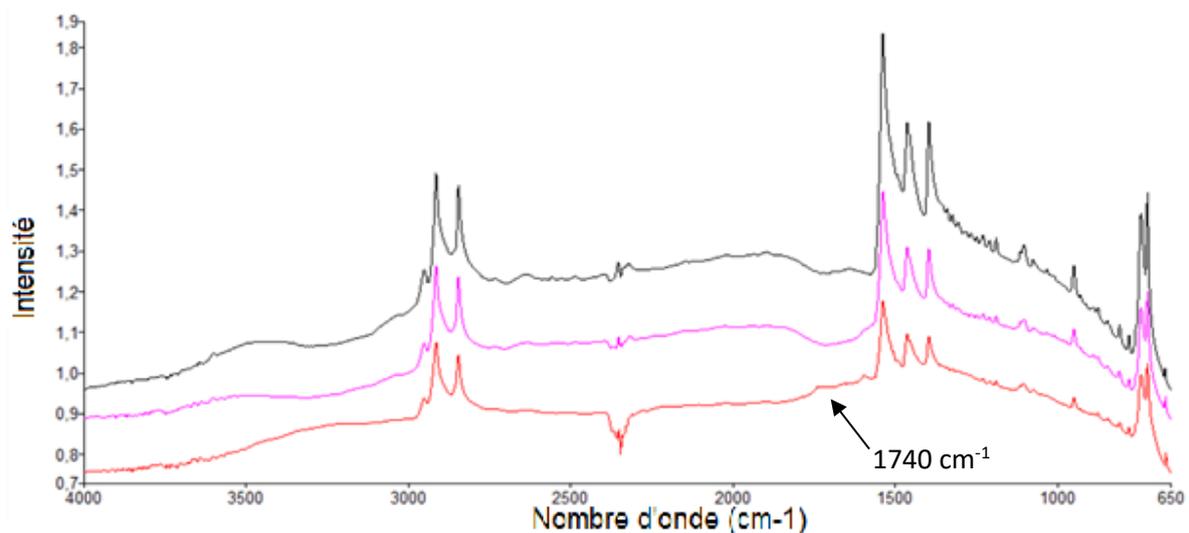


Figure 26: Spectres IRTF du stéarate de zinc Alfa Aesar initial (noir), après 6 heures (rose) et après 11 heures (rouge) à 110°C sous air

Le stéarate de zinc vieilli 6 h ne présente aucune modification, mais à partir de 11 heures de vieillissement, des signes d'oxydation de la chaîne carbonée sont visibles : il se forme une nouvelle bande à 1740 cm<sup>-1</sup> caractéristique d'une fonction carbonyle C=O.

Des analyses DART-MS, faites au LRMO (CEA Saclay) sur la même poudre vieillie 5 heures à 110°C sous air, ont été réalisées afin de vérifier si de nouvelles molécules sont formées par oxydation (Figure 27).

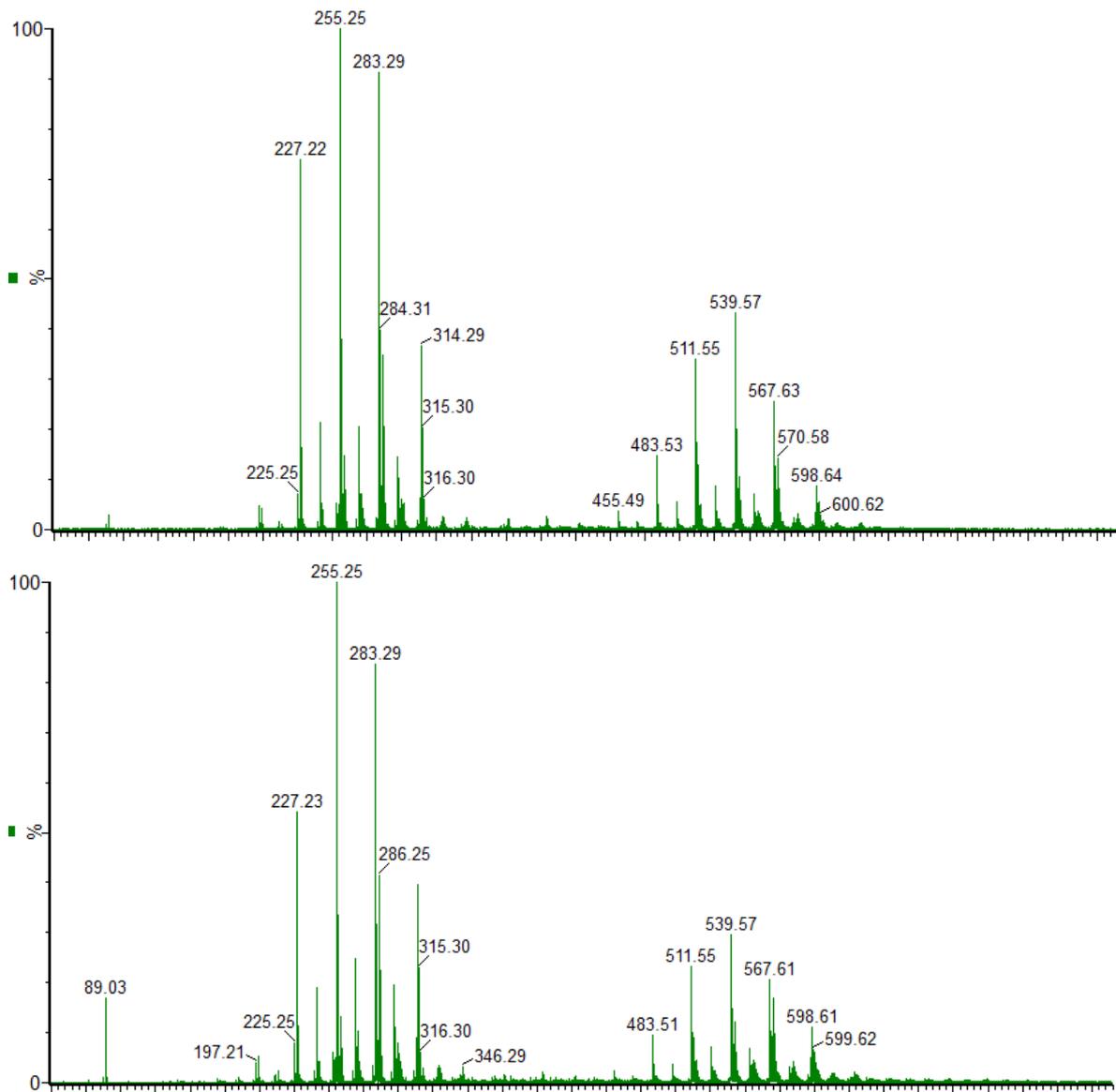


Figure 27: Spectres de masse après ionisation DART du stéarate de zinc Alfa Aesar avant (haut) et après traitement de 5 heures à 110°C sous air (bas)

Les analyses DART-MS ne montrent pas d'évolution de la composition chimique du composé après 5 heures de vieillissement, ce qui conforte le spectre IRTF obtenu après 6 heures de vieillissement. Ces mêmes analyses auraient dû être réalisées après un vieillissement plus long de 11 heures minimum.

Parallèlement, des analyses DSC ont été réalisées après différents temps de traitement (Figure 28). Après 4 heures et 11 heures à 110°C sous air, les thermogrammes sont légèrement modifiés avec déplacement de la position du premier pic vers les hautes températures (de 106 à 112 et 114°C) et diminution de son aire avec le temps de traitement. Dans le même temps, des petits pics à des températures inférieures apparaissent.

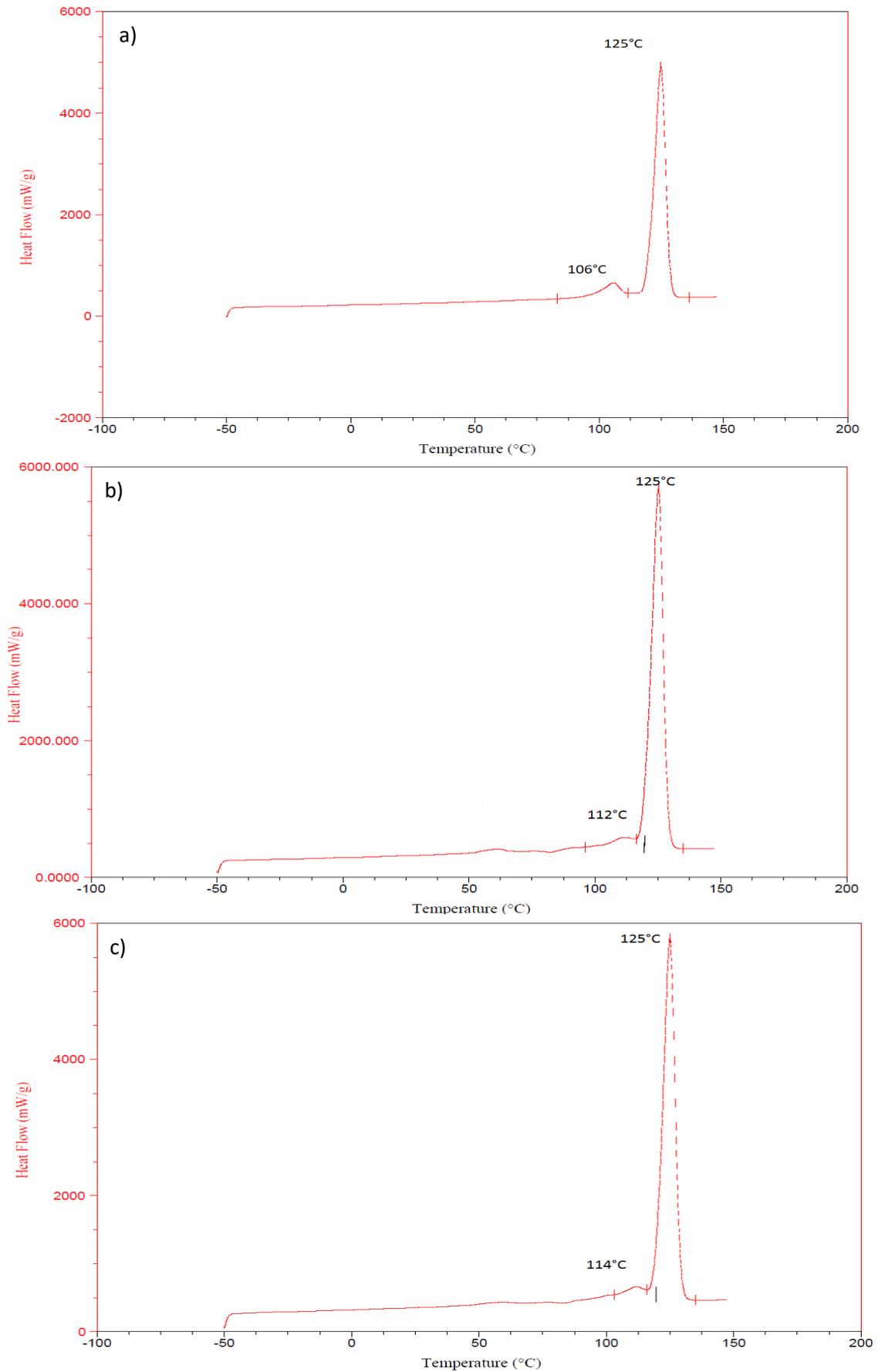


Figure 28: Thermogrammes DSC du stéarate de zinc Alfa Aesar brut (a), vieilli à 110°C sous air pendant 4 heures (b) et 11 heures (c)

L'augmentation de la température du pic à 106°C peut s'expliquer par un meilleur arrangement local des chaînes formant de « petits cristaux ». Cependant, comme l'aire de ce pic diminue également, on peut en déduire que leur nombre diminue. On peut donc envisager deux mécanismes d'épaississement de ces petits cristaux : la coalescence entre les cristaux plus petits (souvent décrit comme un processus de cannibalisation pour les polymères dans la littérature), mais aussi une chimicristallisation. En effet, la présence de très petits pics endothermiques à plus basse température (entre 50 et 100°C) indique l'apparition de nouveaux cristaux de plus petite taille. Ces derniers sont souvent révélateurs de l'existence de coupures de la chaîne carbonée [20]. Ces coupures de chaîne libèrent des fragments de la chaîne carbonée qui, à l'état liquide, peuvent facilement migrer jusqu'à la surface des cristaux pré-existants pour venir se réarranger et ainsi, conduire à leur épaississement. Ainsi, avec le temps de traitement l'épaisseur des cristaux devient de plus en plus importante.

Une étude DSC similaire a été réalisée sous vide et sous argon avec des temps de vieillissement allant de 2 heures à 24 heures. Les résultats sont similaires, avec diminution de l'aire et déplacement de la position du pic à 106°C vers les plus hautes températures avec le temps de traitement. Pour un temps de traitement de 24h, ce pic disparaît totalement car il est intégré dans le pic de fusion des feuillets. Dans le même temps, de nouveaux petits pics apparaissent à plus basse température (entre 50 et 100°C), puis s'épaississent et coalescent pour finalement, au bout de 24h, s'intégrer au pic de fusion feuillets (125°C).

Les analyses DART-MS ne montrent encore une fois aucune modification de la composition chimique après 5h de traitement à 110°C sous argon, hormis des traces de composés à masse plus faible ( $m/z < 200$ ) (Figure 29).

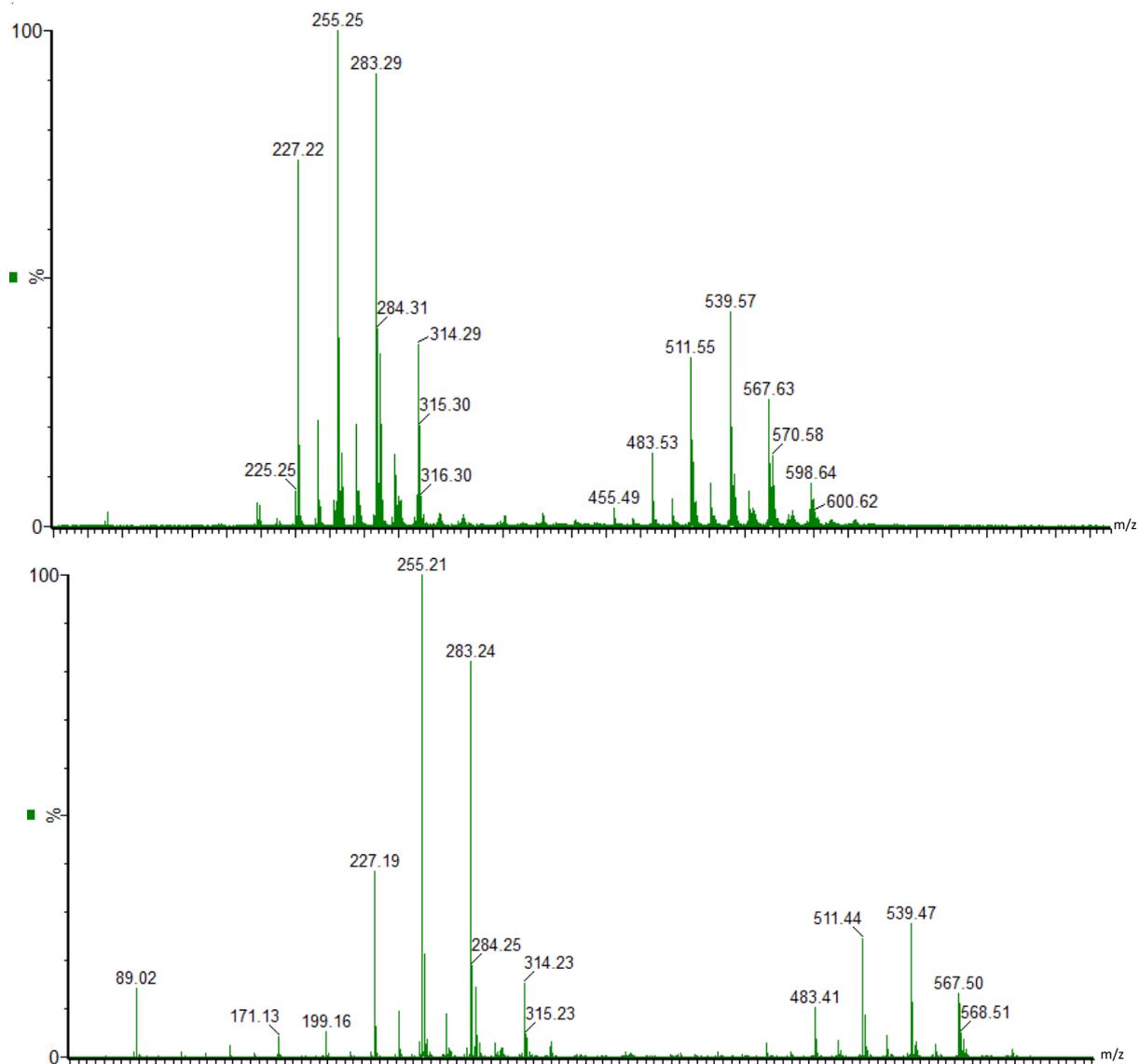


Figure 29: Spectres de masse après ionisation DART du stéarate de zinc Alfa Aesar avant (haut) et après 5 heures de traitement à 110°C sous argon (bas)

Les traitements sous air ont révélé une oxydation de la chaîne carbonée du stéarate de zinc après une dizaine d'heures de traitement. En deçà, la composition chimique du produit reste inchangée. Par ailleurs, la chimie du composé semble très stable sous atmosphère inerte.

**Les différentes caractérisations ont montré que des modifications de la morphologie cristalline apparaissent autour de 110°C. Ces modifications sont caractérisées par un désordre que l'on peut associer soit à un réarrangement des chaînes, soit à des coupures de chaînes carbonées par analogie avec le polyéthylène [20], dont les chaînes carbonées peuvent s'apparenter à celles du stéarate de zinc.**

## 4. Conclusions

Les caractérisations réalisées sur le stéarate de zinc Alfa Aesar ont révélé que le produit n'est pas totalement pur. Les impuretés présentes sont d'autres carboxylates de zinc avec des longueurs de chaînes carbonées variant entre 14 et 19 atomes de carbone. Ces impuretés semblent toutefois être présentes en très faible quantité et n'ont pas été mises en évidence par d'autres techniques que DART-MS et GC-MS.

L'étude par diffraction des rayons X révèle une structure en feuillets, arrangée suivant deux dimensions, définie par les atomes de zinc. L'arrangement des feuillets est de type II avec des tétraèdres formés par les atomes d'oxygène autour des atomes de zinc. Chaque oxygène provient d'un carboxylate différent et tous les tétraèdres sont orientés de la même manière (Figure 6). La distance inter-feuillets et les paramètres de maille ont été déterminés et sont en accord avec la littérature.

La température n'a pas d'effet sur la composition chimique du stéarate de zinc (stéarate et impuretés). En revanche, la structure cristalline est affectée par un traitement thermique dès 110°C. La température aurait pour effet de créer du désordre dans les chaînes carbonées inter-feuillets en modifiant la conformation des méthylènes et donc les interactions entre les chaînes. Les analyses DSC ont montré une modification de l'arrangement spatial des chaînes carbonées lors du traitement thermique en absence d'oxygène, se traduisant par une amorphisation.

Cette perte de cristallinité peut être préjudiciable aux propriétés de lubrification du stéarate de zinc. En effet, l'arrangement en feuillets semble être à l'origine des capacités lubrifiantes de ce composé. Les conséquences sur la lubrification seront présentées dans le chapitre III.



## CHAPITRE II

### Résistance radiolytique du stéarate de zinc - Mécanisme de radiolyse

L'étude du comportement à la radiolyse sous irradiation alpha du stéarate de zinc a été réalisée à partir de deux types de rayonnements alpha : l'un issu d'une poudre de dioxyde de plutonium (PuO<sub>2</sub>) et l'autre généré par un accélérateur de particules.

L'étude de la radiolyse du stéarate de zinc au contact du PuO<sub>2</sub> permet de déterminer la dégradation engendrée par la mise en œuvre du lubrifiant lors de l'étape de fabrication du combustible, avec des particules alpha ayant des énergies semblables à celles présentes dans le combustible ASTRID.

Pour réaliser ces irradiations, de la poudre de stéarate de zinc a été mise en contact avec de la poudre de PuO<sub>2</sub> suivant deux configurations : en pastilles (empilements alternés de lubrifiant et de PuO<sub>2</sub> en configuration plan/plan), et en mélange (mélange de poudres de stéarate et de PuO<sub>2</sub>). Les gaz de radiolyse ont été analysés par  $\mu$ -chromatographie gazeuse ( $\mu$ -GC).

Les irradiations externes par faisceau de particules d'hélium ont été réalisées sur l'installation du CEMHTI (Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiations) (CNRS/Orléans) sur des pastilles de lubrifiant. Une cellule spécifique a permis de récolter les gaz de radiolyse pour les analyser par  $\mu$ -GC comme dans le cas de la radiolyse induite par PuO<sub>2</sub>.

Les rendements des gaz de radiolyse sont définis par le nombre de molécules de gaz émises pour 100eV d'énergie absorbée  $G_{(gaz)} = \frac{\text{molécules gaz}}{100 \text{ eV}}$ .

Les irradiations alpha étant des irradiations de surface (les rayonnements ne pénétrant que sur quelques dizaines de micromètres), la caractérisation du composé irradié a été limitée à des techniques de surface uniquement sur les pastilles de stéarate de zinc irradiées par faisceau d'hélium.

Après une partie bibliographique ayant permis de faire un état de la connaissance sur le comportement à la radiolyse des acides carboxyliques, des polymères et des stéarates, les essais ainsi que les équipements et méthodes utilisés pour cette étude sont décrits, puis les résultats de production de gaz de radiolyse et de caractérisation du solide irradié sont présentés. Enfin, l'ensemble des résultats est discuté et comparé à la littérature, et un mécanisme de dégradation radiolytique du stéarate de zinc est proposé.

# 1. Etat de l'art

## 1.1. Les interactions rayonnement/matière

Le plutonium qui sera mis en jeu dans ASTRID contient tous les isotopes du plutonium de 238 à 242, ainsi que  $^{241}\text{Am}$ . Ces isotopes, exceptés  $^{241}\text{Pu}$ , sont émetteurs de particules  $\alpha$ . Le tableau en Annexe 2 présente les différents modes de désintégration de ces isotopes et l'énergie associée à ces émissions.  $^{238}\text{Pu}$  émet des particules alpha de haute énergie avec une activité spécifique ( $633 \text{ GBq.g}^{-1}$ ) bien supérieure aux autres isotopes du plutonium.  $^{241}\text{Pu}$  donne  $^{241}\text{Am}$  par désintégration bêta, qui est lui aussi un émetteur alpha avec une activité spécifique significative ( $127 \text{ GBq.g}^{-1}$ ).

L'irradiation alpha et l'irradiation par faisceau d'ions sont du même type : interaction ion-matière. Cette particule très énergétique peut interagir de plusieurs manières avec le matériau qu'elle traverse (Figure 30) [20]. Ces interactions se déclinent selon deux processus :

- Les chocs élastiques : les collisions élastiques avec les électrons se font pour des énergies de particule incidente très faibles ( $<100 \text{ eV}$ ). Les collisions avec les noyaux du matériau cible sont des processus importants de la perte d'énergie en fin de parcours de la particule incidente (diffusion de Rutherford).
- Les chocs inélastiques : ils conduisent à l'excitation et/ou l'ionisation des particules en contact par chocs avec les électrons des atomes constituant la matière. Les interactions avec les noyaux mènent à l'émission du rayonnement de freinage (bremsstrahlung) et à l'excitation du noyau. Ce dernier processus est toutefois négligeable dans la perte d'énergie de la particule incidente.

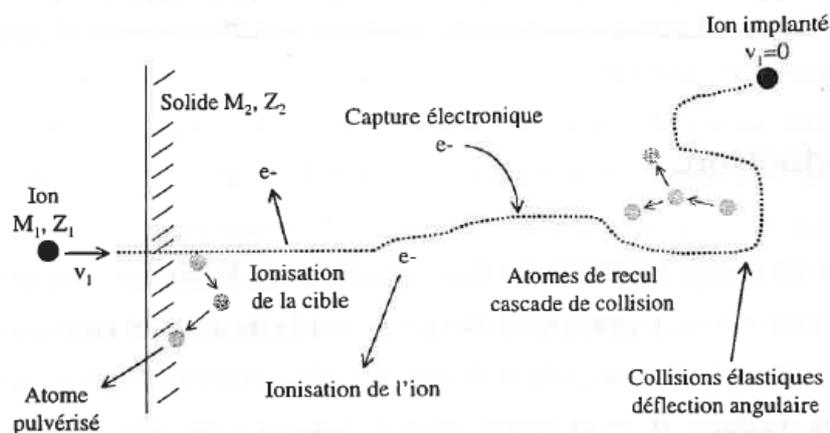


Figure 30 : Processus d'interaction entre l'ion incident ( $M_1, Z_1, v_1$ ) et le matériau cible ( $M_2, Z_2$ ) [20]

La dose déposée dans le matériau est l'énergie absorbée (J) par unité de masse (kg) lors du passage de la particule. L'unité utilisée pour quantifier l'effet d'un rayonnement ionisant est le Gray (Gy).

$$1 \text{ Gy} = 1 \text{ J.kg}^{-1}$$

Au cours de ces différentes collisions, la particule alpha cède une partie de son énergie et ralentit jusqu'à être totalement arrêtée si l'épaisseur de la cible est suffisante. Ce transfert d'énergie linéique (TEL) est défini par la quantité d'énergie transférée à la cible par unité de longueur parcourue dans cette dernière,  $dE/dx$ . Ce pouvoir d'arrêt possède trois composantes [21] :

- les particules interagissent avec les électrons liés aux atomes du matériau cible par ionisation (arrachement d'un électron) ou excitation (changement d'état d'énergie de l'électron). C'est le phénomène majoritaire, noté  $(dE/dx)_{el}$ .
- les particules peuvent être freinées par déviation au voisinage du noyau des atomes, ce phénomène est noté  $(dE/dx)_{rad}$ .
- les particules interagissent directement avec les noyaux des atomes de la matière. Ces mécanismes deviennent prépondérants pour de très faibles énergies, proches de l'agitation thermique, ils sont notés  $(dE/dx)_n$ .

Il vient donc :

$$\frac{dE}{dx} = \left(\frac{dE}{dx}\right)_{el} + \left(\frac{dE}{dx}\right)_{rad} + \left(\frac{dE}{dx}\right)_n$$

Le logiciel SRIM est classiquement utilisé pour simuler le parcours d'une particule lourde traversant divers matériaux. Ce logiciel permet de calculer différents paramètres (TEL, énergie résiduelle, longueur de parcours des particules...) en tenant compte des effets relativistes.

La Figure 31 illustre la part des composantes électroniques et nucléaires en fonction de l'énergie d'un ion hélium pénétrant le stéarate de zinc. La dernière composante  $((dE/dx)_{rad})$  est trop faible et n'est pas présentée.

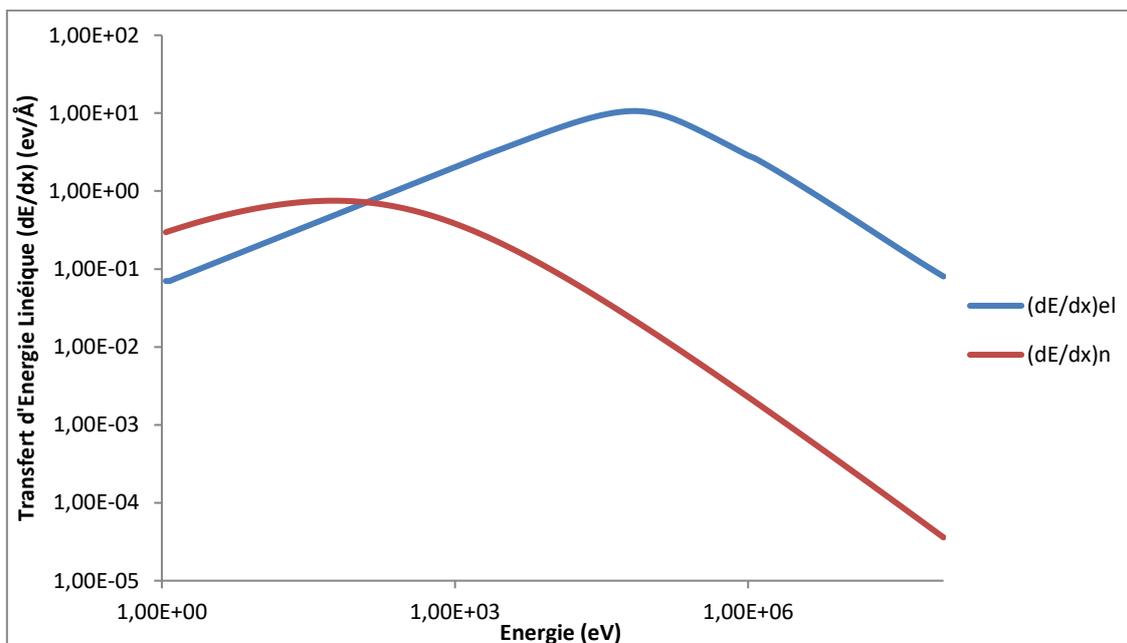


Figure 31 : Contribution des pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire en fonction de l'énergie dans le cas d'un ion d'hélium dans le stéarate de zinc (SRIM2008) [20]

Il existe plusieurs relations permettant de déterminer le transfert d'énergie linéique. Dans le cas des particules chargées lourdes, l'équation de Bethe-Bloch est communément admise. Cette relation traduit les interactions entre les particules chargées et les électrons de la matière, phénomène prépondérant, et prend en considération les effets relativistes des particules par un terme  $\beta = v/c$  [21].

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{el} = \frac{4\pi z^2 e^4}{m_e v^2} Z^2 B$$

$$\text{avec } B = \left[ \ln\left(\frac{2m_e v^2}{\langle I \rangle}\right) - \ln(1 - \beta^2) - \beta^2 + \psi(Z) \right]$$

$v$  est la vitesse de la particule chargée de charge  $z$ , pénétrant dans un matériau de numéro atomique  $Z$ ,  $c$  correspond à la célérité de la lumière dans le vide,  $m_e$  représente la masse de l'électron et  $\langle I \rangle$  le potentiel moyen d'excitation de l'électron du matériau. Le terme  $\psi(Z)$  représente les corrections pour les faibles et les très grandes énergies (Shell Correction, Barkas Correction...).

La formule de Bethe-Bloch montre que le TEL est proportionnel au carré de la charge de la particule et à l'inverse du carré de la vitesse de la particule. Ainsi, le TEL est d'autant plus élevé que la charge de la particule est importante et que l'énergie initiale est faible. Pour une particule chargée donnée, le TEL correspondant sera inversement proportionnel à la vitesse, donc à l'énergie incidente, de cette particule reçue par le matériau cible.

Lors de sa progression dans la matière, la particule incidente cède de l'énergie au milieu et sa vitesse diminue. La diminution de l'énergie cinétique entraîne une augmentation du TEL jusqu'à atteindre une valeur maximale au proche arrêt de la particule dans la matière. Il s'ensuit une diminution brutale du TEL qui correspond à la capture des électrons du milieu par la particule. La diminution de la charge effective engendre une diminution du TEL, en accord avec la formule de Bethe-Bloch. La variation du TEL en fonction du parcours de la particule chargée dans la matière présente ainsi un pic caractéristique appelé pic de Bragg (Figure 32).

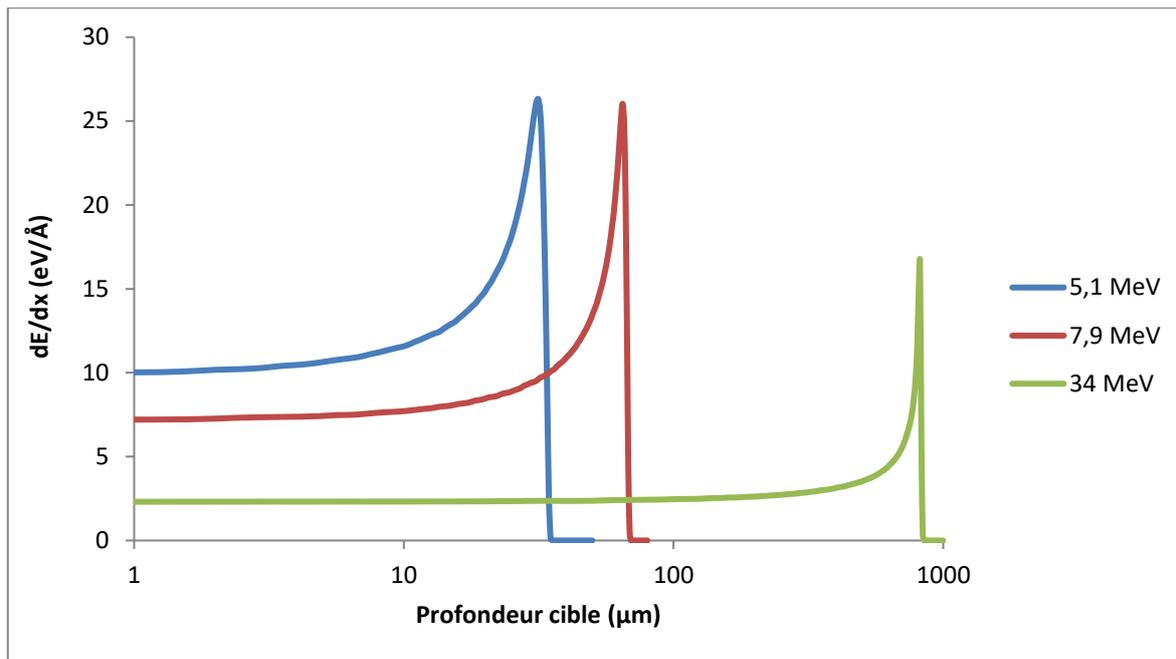


Figure 32: Evolution du TEL d'hélium de différentes énergies initiales dans le stéarate de zinc

L'énergie déposée par une particule n'est pas constante. Le pic de Bragg représente à lui seul environ 1/3 de l'énergie totale cédée à la matière. La notion de TEL moyen est utilisée pour pouvoir traduire simplement l'énergie cédée par une particule incidente. Le TEL moyen correspond à l'énergie moyenne que dépose une particule incidente tout au long de son parcours dans la matière. Cette notion de TEL moyen sera utilisée pour quantifier les interactions entre les particules chargées et la matière. Les valeurs de TEL sont très différentes selon le type d'irradiation utilisée (Tableau 5).

Tableau 5: Valeurs approchées des TEL moyens pour différents types d'irradiation

Type d'irradiation	e <sup>-</sup>	γ	α	ions
TEL moyen (eV/Å)	0,01-0,02	0,02	15	20 – (n x 100)

Le passage d'une particule chargée dans la matière produit des phénomènes d'excitation-ionisation des espèces constituant la matière. Il est possible de discriminer deux zones dans cette structure (Figure 33) [21] :

- le cœur, qui représente la zone où les densités d'excitation-ionisation sont les plus denses.
- la pénombre, qui représente la zone où les densités d'excitation-ionisation sont plus diffuses. Cette zone correspond à l'interaction des électrons secondaires énergétiques (rayonnements δ) arrachés aux atomes de la matière ionisée.

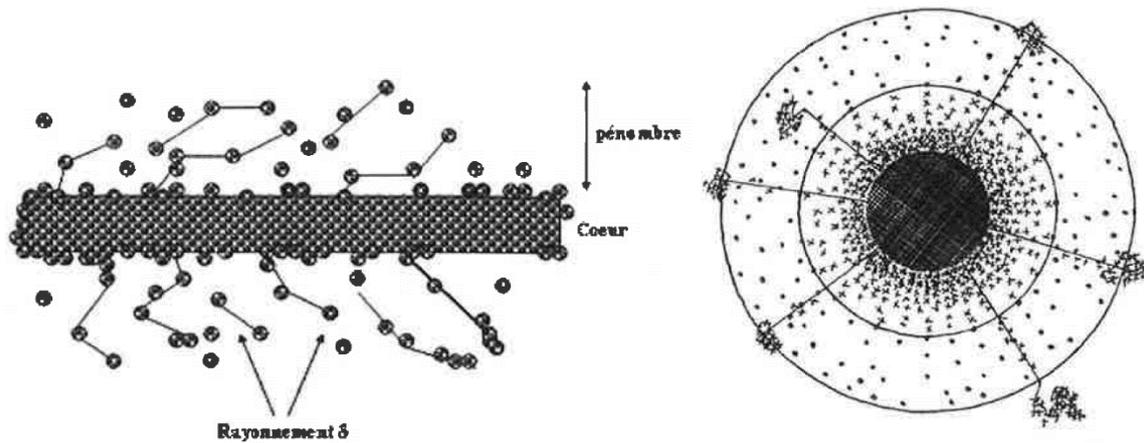


Figure 33: Schéma d'une trace d'excitation-ionisation faite par le passage d'une particule lourde chargée [21]

Le passage d'une particule chargée dans la matière produit dans les premiers temps une trace de paires cation-électron. Le dépôt d'énergie engendré par le passage d'un ion lourd est très hétérogène car la dose déposée est très forte au contact du cœur puis diminue rapidement en s'en éloignant (Figure 34). La structure des traces dépend fortement du TEL de la particule incidente. La Figure 35 tirée de la thèse de G. Garaix [21], d'après Paretzke [22], montre les traces de particules alpha d'énergie initiale allant de 1 à 8 MeV dans l'eau (simulation Monte Carlo). L'augmentation de l'énergie de la particule alpha (se traduisant par la diminution de son TEL) indique une diminution de la densité du phénomène d'excitation-ionisation dans la zone cœur, et une diminution du rayon de cette zone. Cette évolution de la structure des traces en fonction du TEL va conditionner les phénomènes radiolytiques impliqués dans la formation des espèces radiolytiques.

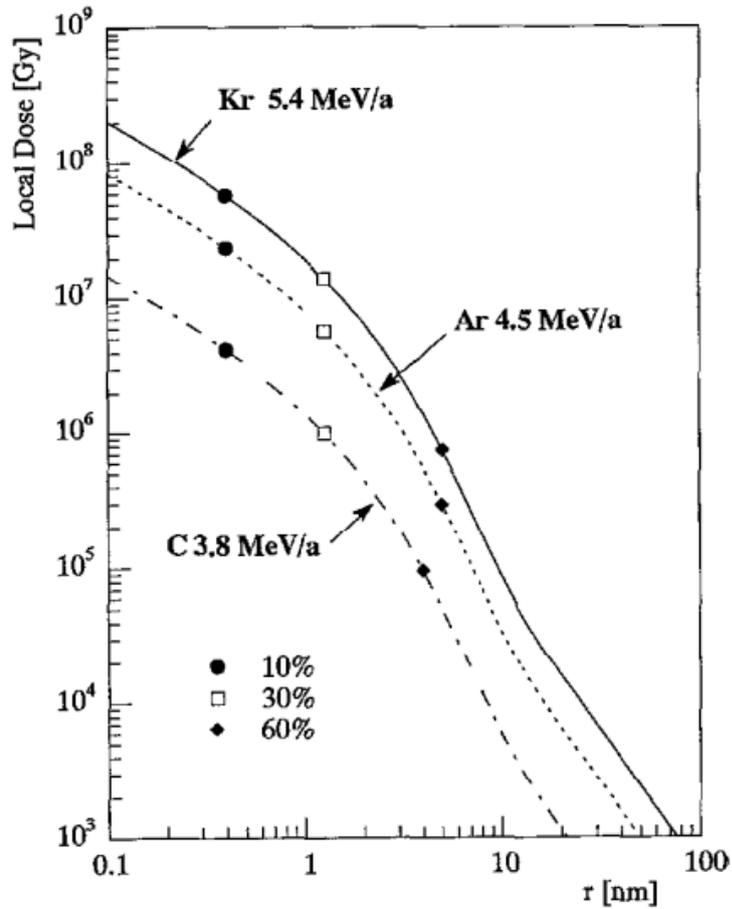


Figure 34: Prédiction de la distribution radiale de la dose déposée dans le PVDF (polyfluorure de vinylidène) par différents ions lourds à différentes énergies incidentes. Les points représentent les valeurs de rayons des cylindres de traces pour lesquels 10, 30 et 60 % de l'énergie totale est déposée [21]

$E_\alpha$  particule incidente (MeV)

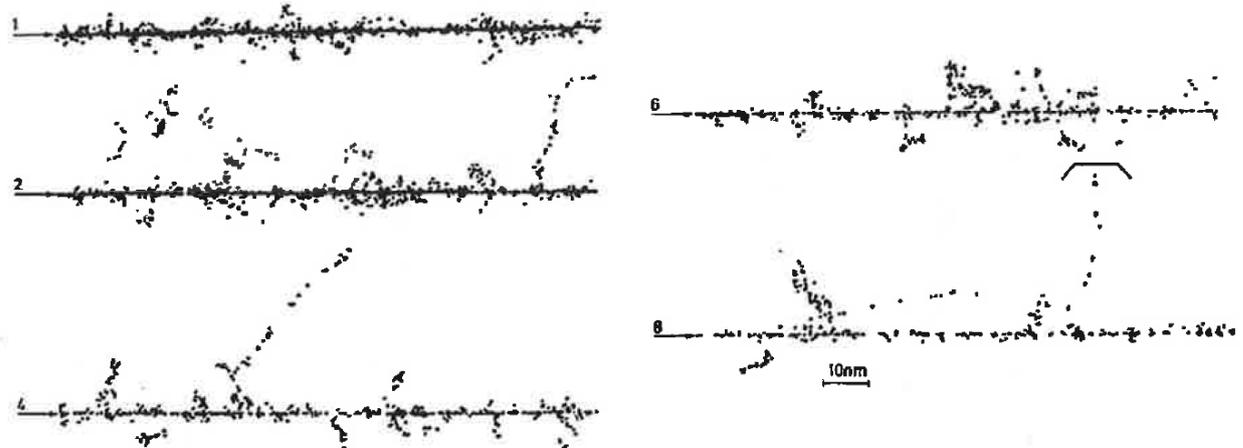


Figure 35: Simulation Monte Carlo de segments de traces formées par le passage de particules alpha dans l'eau en fonction de  $E_\alpha$  [21], [22]

L'augmentation du TEL des particules augmente la densité d'énergie déposée au sein de la trace et augmente par conséquent la concentration d'espèces réactives (espèces ionisées, excitées, radicaux...). Cette forte augmentation a pour effet de favoriser les réactions entre espèces radicalaires, c'est-à-dire les réactions du second ordre.

De manière à quantifier l'impact des irradiations sur un composé, des rendements de production ou destruction de molécules sont calculés. Le rendement est défini comme la quantité de produit formé (ou détruit) pour 100 eV d'énergie déposée. Il existe trois types de rendement (Figure 36) :

- Le rendement instantané ( $G$ ), qui est défini par la quantité de produit formé (ou détruit) à une dose déterminée. Il est calculé en un point, souvent en post-irradiation. Après avoir irradié un matériau à une certaine dose, une légère irradiation est à nouveau réalisée avec quantification du produit ciblé.
- Le rendement cumulé ( $G_T$ ) représente la quantité totale de produit formé (ou détruit) à une certaine dose. Cette analyse est souvent réalisée en post-irradiation en cumulant les produits générés et consommés dans une enceinte avant analyse.
- Le rendement extrapolé à dose nulle ( $G_0$ ) est le rendement chimique souvent utilisé dans la littérature. Il est calculé à partir de la courbe de variation de la production (ou destruction) d'un produit en fonction de la dose. La valeur du rendement  $G_0$  est défini comme la valeur de la pente de la tangente à l'origine.

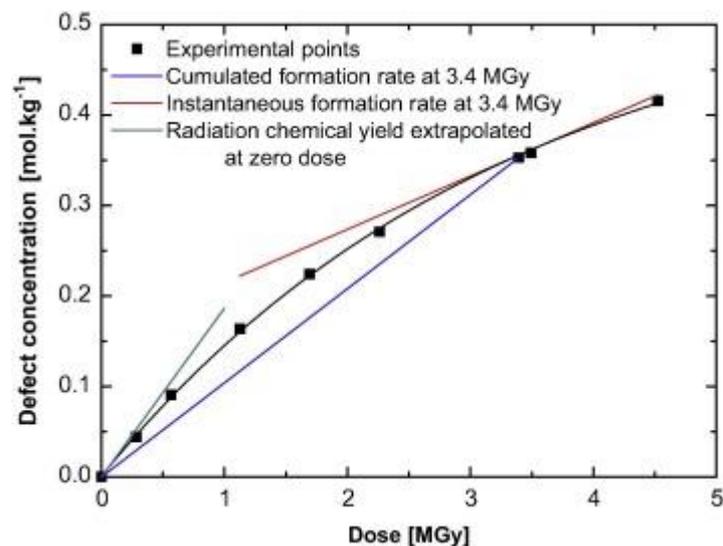


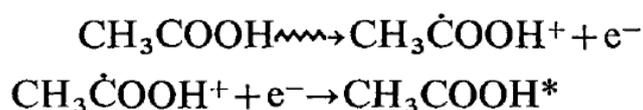
Figure 36: Comparaison entre les méthodes de détermination d'une vitesse de formation cumulée, une vitesse instantanée de formation et un rendement radiolytique [23]

## 1.2. Etat de l'art sur l'irradiation des composés organiques

### 1.2.1. Acides carboxyliques

Il est nécessaire de s'intéresser à la radiolyse des acides carboxyliques car l'acide stéarique représente la molécule de base du stéarate de zinc. La connaissance du mécanisme de dégradation radiolytique d'acides carboxyliques saturés, mais aussi du rôle de la fonction carboxylate peut aider à la compréhension de la radiolyse du stéarate.

Une revue sur les mécanismes de radiolyse des acides carboxyliques a été faite par W. Nawar [24]. Dans le cas d'acides gras saturés (sans double liaison), l'excitation-ionisation provoquée par le passage de la particule chargée se fait préférentiellement sur la fonction carboxylique, provoquant par la suite un transfert d'hydrogène (départ du H acide) et la production de H<sub>2</sub>. Ceci peut s'expliquer par la réaction d'ionisation primaire suivie de l'excitation de l'acide due au passage de la particule ionisante, selon les réactions ci-dessous :



Cette excitation se fait plus facilement sur la fonction carboxylate du fait de la présence des atomes d'oxygène, qui possèdent un fort effet électro-attracteur. La majeure partie des réactions radiolytiques se fait donc autour de la fonction carboxyle de l'acide, notamment à partir du radical RCOO<sup>•</sup>. Une des réactions prépondérantes est la décarboxylation, qui mène au radical R<sup>•</sup> et au dégagement de CO<sub>2</sub>. Il est également possible de produire le monoxyde de carbone CO à partir du radical RCH<sub>2</sub>-<sup>•</sup>C=O, obtenu par décroissance du radical anion RC<sup>•</sup>(O<sup>-</sup>)OH. Ce mode de dégradation reste minoritaire, ce qui implique une quantité de monoxyde de carbone formée beaucoup plus faible que la quantité de dioxyde de carbone. Ces réactions forment aussi des alcanes radicaux terminaux RC<sup>•</sup>H<sub>2</sub> pouvant ensuite donner des alcanes par capture de H<sup>•</sup>, des insaturations terminales (groupe vinyle) ou encore des couplages intermoléculaires. Le radical RC<sup>•</sup>HCOOH est également observé, et proviendrait aussi du radical anion RC<sup>•</sup>(O<sup>-</sup>)OH. Ce radical peut conduire à des diacides carboxyliques par réticulation (recombinaison) ou à la formation d'acide formique. En plus de ces radicaux, d'autres réactions radicalaires peuvent se faire par coupures homolytiques de chaînes de manière aléatoire. Du fait du caractère aléatoire de la formation de ces radicaux, la probabilité d'en produire est moindre : ils sont minoritaires par rapport aux radicaux produits au voisinage de la fonction carboxyle.

### 1.2.2. Polymères

Une grande partie des études de radiolyse sur les composés organiques concerne les polymères. Les polymères sont des matériaux très largement utilisés dans la vie quotidienne, et sont donc très utilisés dans le domaine nucléaire (gants et manches de boîte à gants...). Un grand nombre de travaux porte sur l'étude des polymères sous irradiation afin de tester leur résistance et l'évolution des propriétés physico-chimiques lors de leur utilisation en milieu nucléaire [25].

L'état de l'art sur la radiolyse des polymères est intéressante dans le cas de l'étude du stéarate de zinc car sa composition peut être comparée à celle du polyéthylène (longue chaîne carbonée) et à celle du poly(méthacrylate de méthyle) (fonction ester). Le comportement de ces deux composés sous irradiation ionisante peut aider à la compréhension du mécanisme de dégradation radiolytique du stéarate de zinc.

Dans un temps très court ( $10^{-13}$  s), l'énergie de l'ion incident est transférée aux électrons de la chaîne polymérique au cœur d'un très petit volume autour de la trace de l'ion. Le pic énergétique est très intense, atteignant des valeurs de l'ordre de 100 eV/atome pour la trace d'un ion. Pour les ions dont l'énergie est de l'ordre du MeV/masse, le transfert d'énergie se produit seulement à travers des ionisations et excitations électroniques, jusqu'à une distance d'une centaine d'angströms pour les électrons secondaires énergétiques. La perte d'énergie de ces électrons secondaires produit des espèces intermédiaires (espèces ionisées, radicaux...) qui peuvent se recombinaison ou réagir dans un volume plus étendu que celui de la trace de l'ion suite à leur diffusion. Etant donné que les réactions mettent en œuvre des espèces produites dans une même trace, la distance moyenne d'ionisation autour de chaque trace est un paramètre important. Même pour les particules avec une forte perte d'énergie (haut TEL), cette distance est très petite et des réactions de sous-ionisations peuvent produire des effets non linéaires. Ces détails suggèrent que les interactions rayonnement-polymère sont des processus complexes où beaucoup d'effets primaires et secondaires sont impliqués. En général, l'énergie déposée par la particule pénétrant le film de polymère donne lieu à une réticulation ou une coupure de chaîne carbonée.

#### 1.2.2.1. Cas du polyéthylène (PE)

Le polyéthylène est le polymère le plus simple et l'un des plus couramment utilisés. Beaucoup d'études sur sa tenue à la radiolyse sont rapportées dans la littérature et son processus de dégradation sous rayonnement ionisant a été abondamment décrit. Le cas du polyéthylène est particulièrement intéressant pour cette étude car la longue chaîne carbonée stéarate ( $C_{18}$ ) peut éventuellement être assimilée à une chaîne polyéthylène  $-(-CH_2-CH_2)-$ . L'étude de la dégradation radiolytique du polyéthylène peut aider à comprendre le processus de dégradation du stéarate de zinc sous rayonnement alpha de plutonium.

Balanzat et al. [26], [27] ont étudié l'effet des irradiations aux ions lourds sur les différents polymères à travers des analyses par spectroscopie d'absorption infrarouge du solide. Les matériaux sont irradiés au cyclotron du GANIL (Caen) (sous forme de films fins de polymères) avec des ions lourds (carbone, oxygène, argon, krypton) sous balayage d'hélium à température ambiante et sous pression atmosphérique. Une analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est effectuée en mode transmission directement en bout de ligne d'irradiation à la suite des tirs en mode pseudo-continu, sans avoir à manipuler l'échantillon pour éviter tout contact avec l'air (oxydation). L'étude du PE par spectroscopie IRTF est relativement simple car le spectre de ce polymère contient peu de bandes. L'utilisation de plusieurs ions de différentes énergies pour irradier les échantillons permet de déterminer l'effet du TEL sur la dégradation radiolytique. Les TEL sont

généralement plus élevés que ceux des particules alpha issues de la décroissance du plutonium, mais le mécanisme de dégradation est relativement proche de celui de la radiolyse alpha, et diffère de ce qu'ils appellent les irradiations « classiques » que sont les irradiations aux électrons et les irradiations gamma. Ces dernières ionisent le matériau lorsqu'elles le traversent, mais elles ont des TEL beaucoup plus faibles (facteur  $10^3$ - $10^4$ ) et engendrent une irradiation homogène au sein du matériau. Les effets de deux types d'irradiation (ions lourds et électrons) sur la composition chimique du polyéthylène sont comparés.

Balanzat et al. distinguent trois grands phénomènes :

- la modification générale du polymère et son amorphisation
- la création d'insaturations
- la coupure de chaîne

La modification générale du polymère signifie la dégradation du monomère méthylène. Cette destruction se traduit par une modification du spectre IR (Figure 37) : diminution des bandes caractéristiques entre  $2800$  et  $3100\text{ cm}^{-1}$ , mais aussi la bande de vibration à  $720\text{ cm}^{-1}$  (rotation méthylène). Les bandes à  $1472$  et  $730\text{ cm}^{-1}$  sont générées par la fraction cristalline du polymère ( $\delta$ -CH<sub>2</sub> et r-CH<sub>2</sub> respectivement [27]). Il est malheureusement difficile de suivre l'évolution de l'intensité de ces bandes avec la dose ou le TEL car elles se superposent à d'autres bandes (à  $1460$  et  $720\text{ cm}^{-1}$  respectivement), caractéristiques de la phase amorphe. La proximité de ces pics caractéristiques empêche de déterminer des rendements d'amorphisation, mais la diminution de ces pics après irradiation est nettement visible sur les spectres IRTF, même pour des irradiations aux électrons. Ces phénomènes de destruction et d'amorphisation sont très peu sensibles au TEL dans le polyéthylène, comme dans les molécules aliphatiques en général. En effet, les molécules à chaîne linéaire sont facilement dégradées par irradiation, mais leur rendement de destruction est peu sensible aux variations de TEL, contrairement aux molécules et polymères aromatiques, qui sont plus radio-résistants mais fortement sensibles aux variations de TEL [28]. Les molécules aromatiques sont protégées par leur cycle qui se comporte comme un puits d'énergie, mais avec l'augmentation du TEL et des réactions du second ordre, le rendement de destruction augmente.

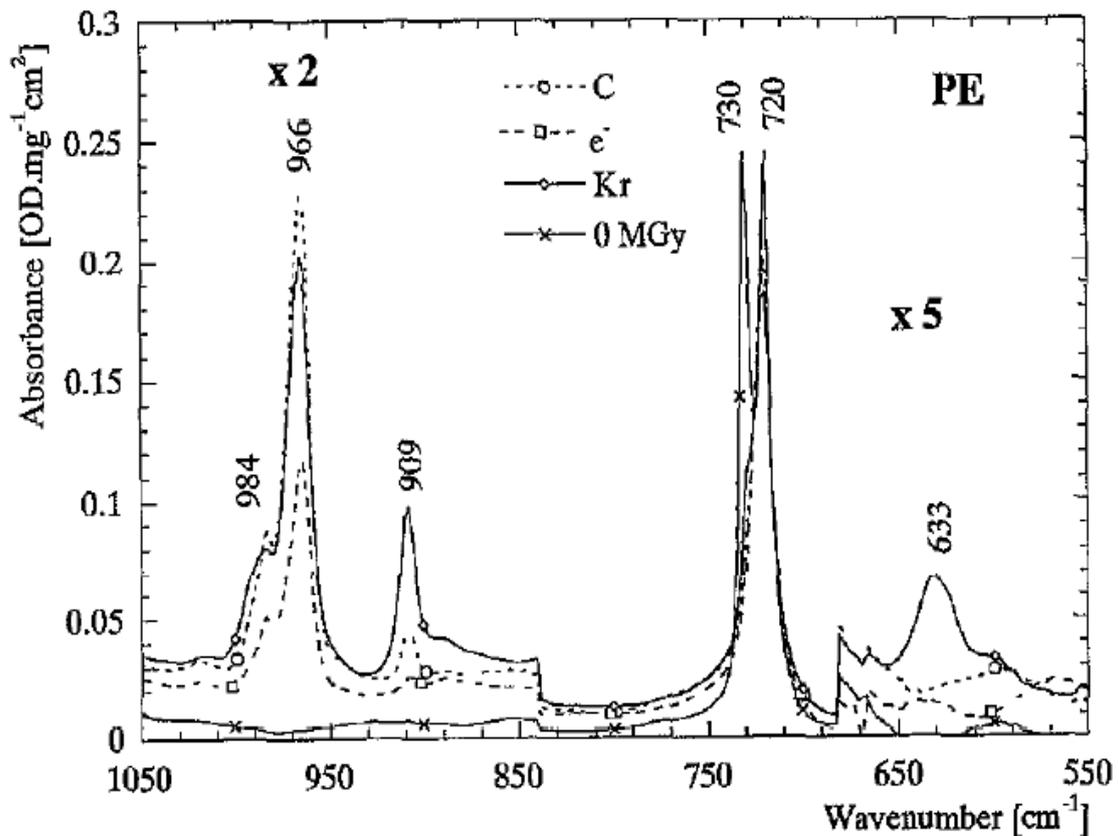


Figure 37: Spectres IRTF (zone 1050-550  $\text{cm}^{-1}$ ) du polyéthylène non irradié, irradié aux électrons à 12,3 MGy et irradié aux ions (C et Kr) à 10 MGy [26]

Les insaturations présentes au sein de la chaîne aliphatique sont des doubles liaisons, qui peuvent être conjuguées ou non. La quantité de doubles liaisons isolées (trans-vinylène) et de doubles liaisons conjuguées (trans-trans diène) augmente avec le TEL. Le rapport entre les bandes caractéristiques ( $966 \text{ cm}^{-1}$  pour  $-\text{HC}=\text{CH}-$  et  $984 \text{ cm}^{-1}$  pour  $-\text{HC}=\text{CH}-\text{HC}=\text{CH}-$ ) de ces deux types d'insaturations reste constant en augmentant la dose et le TEL. L'intensité de ces bandes augmente linéairement avec la dose reçue, mais la quantité formée atteint un seuil de saturation pour une certaine dose reçue (Figure 38). La quantité atteinte à saturation est plus grande sous irradiation aux ions lourds que sous irradiation aux électrons. Cette différence est expliquée par le fait que, même si le mécanisme de formation est le même, le mécanisme de destruction est différent. Dans le cas des électrons, la destruction de la double liaison est due à sa re-excitation et non à l'addition d'hydrogène. Pour des irradiations aux ions lourds, ce phénomène de re-excitation est beaucoup moins probable car la dose déposée par les particules chargées est très hétérogène. Les différences de rendements observées sur la Figure 38 sont dues à la différence d'efficacité à détruire les insaturations lorsque le TEL augmente (électrons vs ions), mais le rendement initial de création est probablement le même et indépendant du TEL. Cette interprétation est confortée par les résultats obtenus par Charlesby et al. [29] après comparaison entre des irradiations alpha et gamma sur le PE. Cette étude montre que le rendement de formation des doubles liaisons est peu influencé par la différence de pouvoir d'arrêt. Des différences sont notées sur la quantité totale

d'insaturations créées, qui est 4 fois plus importante pour les irradiations alpha, et sur la vitesse de dégradation de ces insaturations qui est 5 fois plus rapide pour les irradiations gamma.

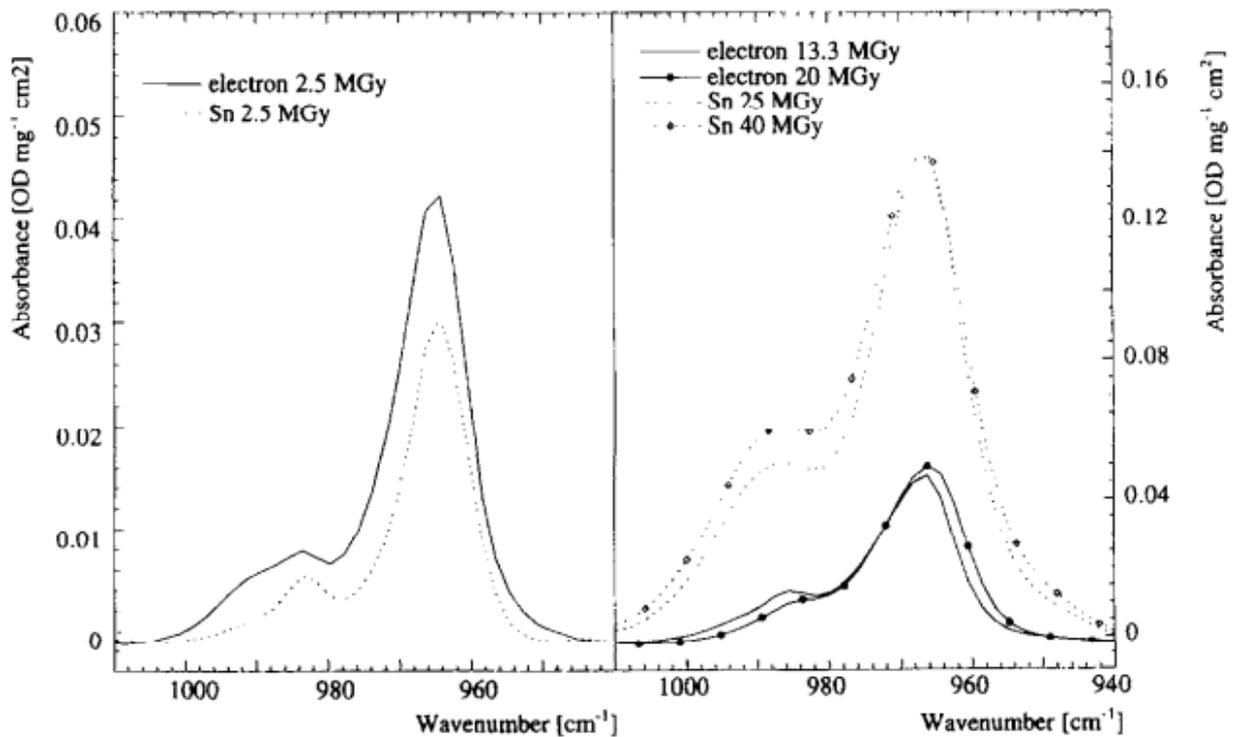


Figure 38: Spectres IRTF du polyéthylène irradié aux électrons et aux ions étain à différentes doses [27]

Balanzat et al. [27] distinguent deux types de coupure :

- les coupures avec un groupement méthyle terminal (vibration de déformation symétrique de  $\text{CH}_3$  à  $1378 \text{ cm}^{-1}$ )
- les coupures avec insaturations en bout de chaînes nouvellement créées. Le groupement vinyle ( $-\text{HC}=\text{CH}_2$ ) est observé à  $909, 990$  et  $1641 \text{ cm}^{-1}$ , le groupement allène ( $-\text{HC}=\text{C}=\text{CH}_2$ ) à  $845, 1942$  et  $1955 \text{ cm}^{-1}$ , et le groupement alkyle ( $-\text{C}\equiv\text{CH}$ ) à  $633$  et  $2119 \text{ cm}^{-1}$ .

Il est difficile de déterminer la quantité exacte de groupements méthyle terminaux créés par irradiation car la bande à  $1378 \text{ cm}^{-1}$  subit quelques interférences avec d'autres bandes. C'est le principal défaut de cette technique d'analyse, il est difficile d'être précis sur des valeurs d'intensité et de surface de pics du fait que, lorsqu'il y a beaucoup de nouvelles liaisons, les pics ont tendance à se superposer, comme le montre la Figure 39. Même si le calcul du rendement est délicat, il semblerait que la création de groupements méthyle est peu sensible au TEL. Ce résultat est surprenant car l'augmentation de la température lors d'irradiation aux électrons augmente la création de groupements méthyle. Or, lors du passage d'une particule lourde chargée, une augmentation locale de la température est attendue le long de la trace (pointe thermique).

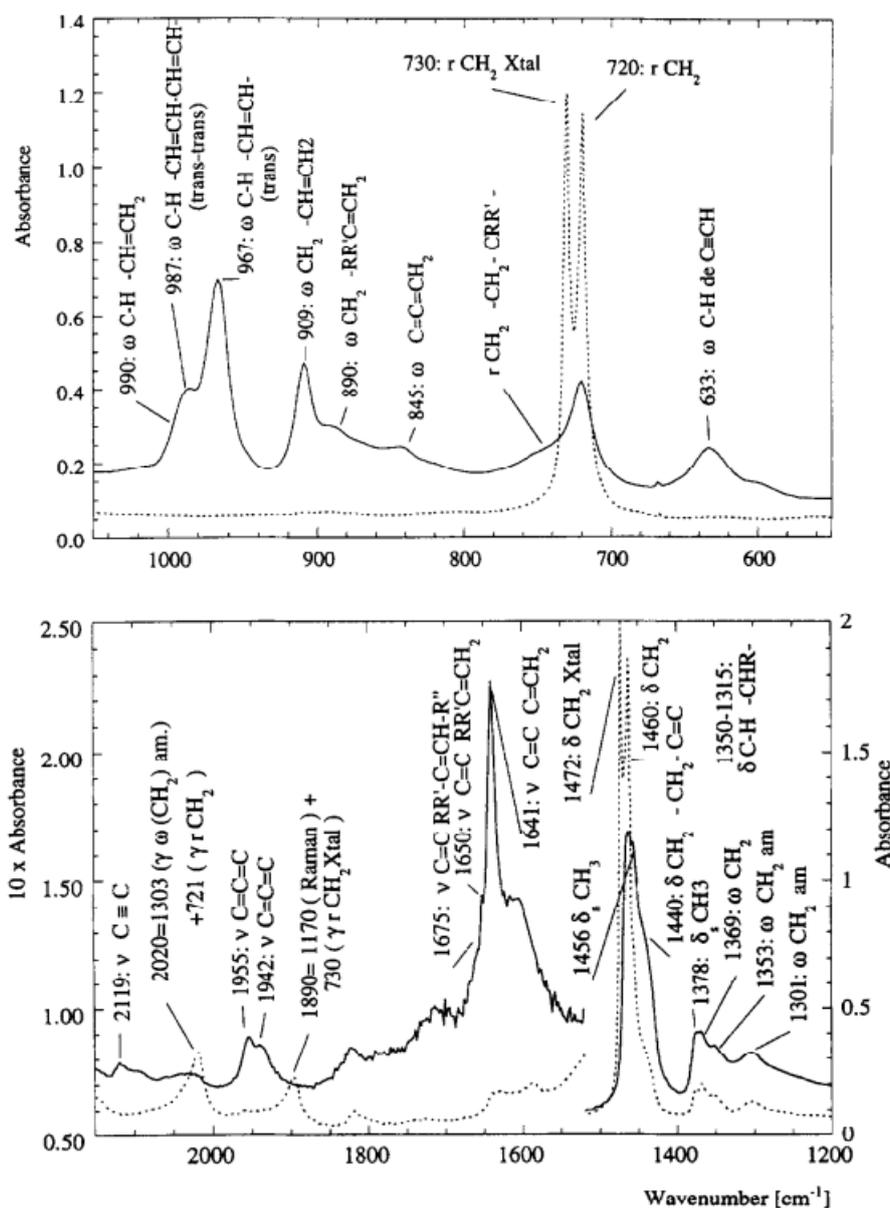


Figure 39: Spectres IRTF du polyéthylène non irradié (trait en pointillés) et irradié à 40 MGy avec des ions étain (trait plein) [27]

Les coupures avec formation d'insaturations terminales sont plus sensibles au TEL. Le mécanisme probable pour obtenir une insaturation (ou plusieurs) en même temps qu'une coupure résulte en fait de la rupture de plusieurs liaisons simultanément. La formation de groupes vinyles terminaux exige une forte densité d'énergie, ce qui n'est possible qu'avec des irradiations aux ions. Ceci explique la différence de rendement entre les irradiations aux électrons et aux ions (facteur 20 environ entre électrons et Pb, par exemple). Pour obtenir des allènes et des alcynes terminaux, il est nécessaire de rompre au moins quatre liaisons, ce qui n'est possible qu'à partir d'une énergie déposée très importante, et donc d'un TEL seuil très élevé (500 eV/nm).

Un dernier phénomène observé lors de la radiolyse du polyéthylène est la réticulation entre les chaînes carbonées, qui est prédominante sur la coupure dans le cas du polyéthylène.

Comme le montrent Calcagno et al. [30], lors de l'irradiation du polyéthylène avec des ions hélium à 1 MeV, le nombre d'atomes de carbone présent dans la structure reste le même quelle que soit la fluence (Figure 40).

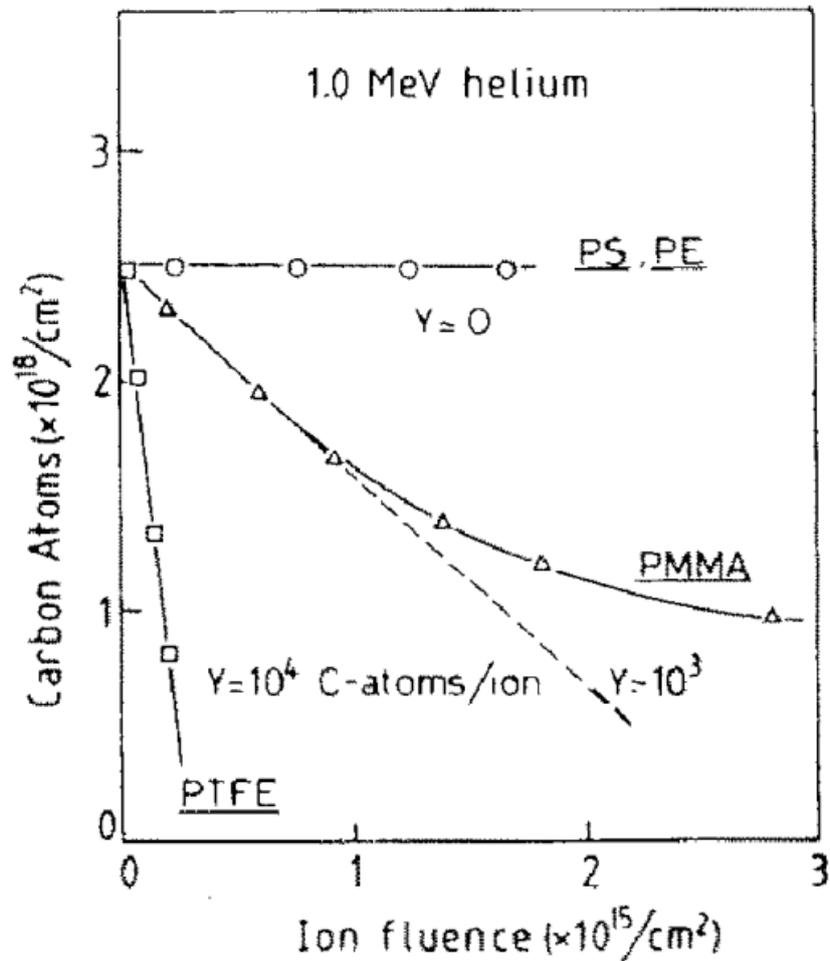
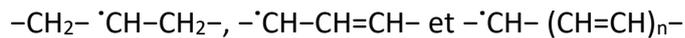


Figure 40: Nombre total d'atomes de carbone en fonction de la fluence pour des ions hélium à 1 MeV pour différents polymères [30]

Le nombre d'atomes de carbone reste le même au cours de l'irradiation mais une grande quantité de dihydrogène se dégage du polymère (produit gazeux principal). Cette élimination d'hydrogène entraîne entre autres la formation d'insaturations ou de réticulations intra- ou inter-chaînes. Calcagno et al. déterminent le nombre de doubles liaisons formées en calculant le nombre de carbones tétraédraux ( $sp^3$ ) devenus trigonaux ( $sp^2$ ). Ils admettent que la probabilité de créer une insaturation après un départ de  $H_2$  est de 65% contre 35% pour une réticulation. Lee et al. [31] ont démontré que le TEL joue un rôle sur la réticulation pour des matériaux plutôt sujets à la coupure, comme le PMMA. Pour des particules lourdes chargées de faible TEL, le TEL nucléaire  $\left(\frac{dE}{dx}\right)_n$  devient prépondérant et entraîne des chocs entre les noyaux des atomes. Il en résulte un mouvement des atomes et donc des coupures de chaînes. Au contraire, lorsque le TEL est élevé, la composante électronique du TEL  $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{el}$  devient

majoritaire. A partir d'une certaine valeur de TEL, la densité d'énergie déposée est assez importante et la trace assez large pour chevaucher les traces faites par le passage d'autres ions. Les radicaux créés par excitation sur différentes chaînes carbonées se rencontrent et permettent le couplage inter-moléculaire.

Dans une revue, Ungar [32] indique que la liaison C-H va se rompre préférentiellement avec la formation de H<sub>2</sub> et de trois types de radicaux, identifiés par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) :



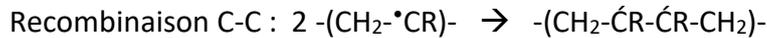
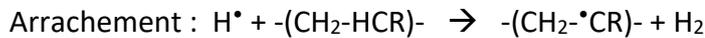
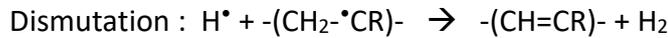
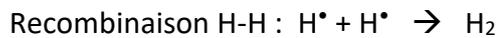
Ces radicaux ont la possibilité de migrer le long de la chaîne carbonée via le déplacement de l'électron célibataire. Cette migration va mener les radicaux vers une zone amorphe du matériau où la réticulation se fait préférentiellement car dans ces zones du fait d'une mobilité des chaînes plus importante et permet ainsi une recombinaison par formation d'une liaison C-C. Cette réticulation entraîne une diminution du taux de cristallinité pour les fortes doses en partant de la surface du cristal vers le cœur, mais aussi au sein même du cristal. Cette amorphisation progressive est plus rapide sur les cristaux les plus fins. L'amorphisation du polymère est constatée dans tous les cas pour le PE irradié aux ions, que ce soit par coupure, réticulation ou création de doubles liaisons.

Mélot et al. [33] ont montré que cette mobilité avait un impact sur les rendements des produits issus de réactions de second ordre. Pour des températures faibles (8 K), les rendements de formation de doubles et triples liaisons terminales sont supérieurs aux rendements à température ambiante. Ceci s'explique par le fait qu'à cette température la mobilité des radicaux intermédiaires est fortement réduite et ils réagissent alors dans la zone de leur création. Aux faibles températures, le temps de diffusion des radicaux devient plus grand que le temps de formation des espèces spécifiques aux irradiations aux ions (alcènes et alcynes terminaux).

Chang et LaVerne ont étudié la dégradation radiolytique du polyéthylène à travers l'analyse des gaz de radiolyse produits. Ils ont comparé les gaz produits par des irradiations gamma et des irradiations avec des ions hélium (héliions) [34] puis avec des ions lourds [35] sur des pastilles de polymère d'épaisseur 1 mm (pour minimiser les effets de diffusion des gaz). Les échantillons sont placés dans des cellules à température ambiante sous un flux d'azote ultra pur qui achemine les gaz formés jusqu'à un spectromètre de masse quadripôle.

Les études se penchent essentiellement sur l'étude du dihydrogène, qui est le principal gaz formé par la radiolyse du PE. La grande quantité de H<sub>2</sub> formé s'explique par le fait que la densité de liaison C-H est très importante dans le polyéthylène. Les coupures de liaisons se font donc en large majorité sur ces liaisons pour créer H<sub>2</sub> et donner lieu à des radicaux le long de la chaîne carbonée, qui vont ensuite se recombinaison (double liaison, réticulation ou coupure). Les valeurs de rendements de H<sub>2</sub> sont les plus élevées avec une valeur de 3,3 molécules/100eV pour les irradiations gamma et qui atteignent 4,6 molécules/100eV en

augmentant le TEL, pour des irradiations aux ions hélium. Cette dépendance au TEL peut être expliquée par différentes réactions mettant en œuvre les radicaux H<sup>•</sup>.



Dans le cas du PE, R est un atome d'hydrogène. Les réactions de recombinaison et de piégeage (self-scavenging) consomment les radicaux H<sup>•</sup> et ne permettent pas la formation de H<sub>2</sub>. La réaction d'arrachement qui consiste à arracher un second H<sup>•</sup> à partir de la chaîne carbonée est une réaction du premier ordre car elle ne met en jeu qu'un seul radical du côté des réactifs. Les trois autres réactions sont du second ordre, et sont donc TEL dépendantes car la densité de radicaux augmente avec l'énergie déposée, et la probabilité de rencontre et donc de réaction entre 2 radicaux augmente.

Il est difficile de savoir quel mécanisme est majoritaire par rapport aux autres car plusieurs réactions ont des effets antagonistes sur la production de H<sub>2</sub> :

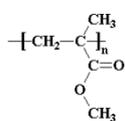
- L'arrachement et le piégeage mettent en jeu les mêmes réactifs, mais l'arrachement semble largement majoritaire car le polyéthylène n'a pas de fonction dite piègeuse d'énergie et de radicaux (comme C=O ou les cycles aromatiques), et à faible TEL la production de H<sub>2</sub> est favorisée.
- De la même manière, la dismutation et la recombinaison mettent en jeu les mêmes réactifs lors de réactions du second ordre.
- La réaction de combinaison C-C est favorisée à fort TEL, et engendre de la réticulation. Mais cette réaction consomme les radicaux nécessaires à la dismutation et diminue la production de H<sub>2</sub>. La consommation de ces radicaux entraîne également une diminution de la proportion de réactions de recombinaison qui consomment des H<sub>2</sub>.
- Dans le même temps, la réaction de combinaison H-H est TEL dépendante et permet l'augmentation de la production de H<sub>2</sub>, même si cette réaction est moins avantageuse que les autres, car elle nécessite la rencontre de 2 radicaux H<sup>•</sup>.

Une combinaison de ces réactions est responsable de l'augmentation de la production de H<sub>2</sub> avec le TEL, principalement du fait de la mise en jeu de réactions du second ordre.

Les irradiations réalisées avec des ions lourds (ions <sup>12</sup>C) [35] montrent que si le TEL continue à augmenter, le rendement de production G(H<sub>2</sub>) augmente dans une moindre proportion avec le TEL. Les auteurs expliquent ce ralentissement par le fait qu'en augmentant le TEL, la probabilité de combinaison H-H devient de plus en plus forte. Or, cette réaction ralentit la formation de H<sub>2</sub> car elle consomme deux radicaux H<sup>•</sup>.

Dans cette publication [35], les auteurs montrent également que l'hexane a un comportement très proche de celui du polyéthylène, avec des rendements équivalents et une dépendance au TEL similaire. Ce résultat appuie les valeurs données par A. Costagliola dans sa thèse [36], issue des résultats de Schoepfle et Fellows [37] et Burton [38], [39], qui indique qu'à partir du pentane, les valeurs de rendement  $G(H_2)$  varient peu en augmentant la longueur de la chaîne. Ceci s'explique par le fait qu'à partir d'une certaine longueur, la concentration de liaisons C-H varie très peu. La probabilité de rompre ces liaisons est donc la même. En revanche, le rendement de production de méthane diminue avec la longueur de la chaîne carbonée car la formation de méthane provient de la coupure de la liaison C-CH<sub>3</sub>. Avec l'augmentation de la longueur de chaîne, la probabilité de rencontrer ce type de liaison diminue.

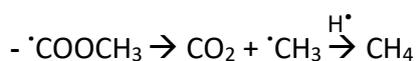
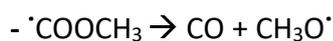
#### 1.2.2.2. Cas du poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA)



Le cas du PMMA ( ) peut être intéressant dans l'étude de la radiolyse du stéarate de zinc pour approcher sur le comportement de la fonction carboxylate sous rayonnement ionisant.

Le PMMA, contrairement au PE, a plutôt tendance à subir des coupures de chaîne qu'à conduire à de la réticulation sous l'effet de la radiolyse, de par la présence d'un carbone tétra-substitué. En augmentant fortement le TEL, il est possible d'augmenter la part de réticulation, mais cela nécessite l'utilisation de particules lourdes chargées avec un très fort TEL [31].

Chang et LaVerne, comme pour le cas du polyéthylène, ont étudié le PMMA en comparant des irradiations gamma et aux hélions [34] puis des irradiations gamma et aux ions lourds [40]. Les irradiations sont menées de la même manière que pour le PE. Les principaux gaz formés par irradiation du PMMA sont CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> (d'autres gaz, avec des masses plus importantes, sont observés par spectrométrie de masse mais les pics sont très faibles et correspondent à des structures très complexes issues de fragmentations moléculaires). En comparant les résultats de rendements de formation des quatre gaz principaux dans différentes études à plusieurs températures, il est noté que la production de H<sub>2</sub> est indépendante de la température, contrairement aux trois autres gaz. Le dihydrogène possède un mécanisme particulier, similaire à celui développé sur d'autres polymères. Pour expliquer la dépendance en température des rendements de production de CO, CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>, les auteurs suggèrent dans un premier temps deux mécanismes de formation :



Dans les deux cas, les molécules sont formées à partir du radical  $\cdot\text{COOCH}_3$ , issu d'une première coupure. Ce radical est instable et la température peut accélérer sa dégradation, ce qui

expliquerait la dépendance en température des rendements de méthane, monoxyde et dioxyde de carbone.

Les rendements gazeux augmentent pour tous les gaz avec l'augmentation du TEL. En revanche, les variations relatives de ces rendements avec le TEL diffèrent en fonction du gaz. H<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> ont des variations similaires, ce qui peut s'expliquer par leur mécanisme de production, qui nécessite pour chacun une coupure de chaîne (C-H et C-CH<sub>3</sub> ou O-CH<sub>3</sub> respectivement) puis l'arrachement d'un atome d'hydrogène. La variation du rendement relatif de CO et CO<sub>2</sub> est différente, la quantité relative de CO<sub>2</sub> diminue dans un premier temps avant de se stabiliser, alors que celle de CO augmente avant de diminuer. Ceci provient du fait que leurs précurseurs ne sont pas les mêmes, ou alors que la décomposition du radical  $\dot{\text{C}}\text{OOCH}_3$  est TEL dépendante, et qu'un des deux mécanismes proposés est favorisé en fonction du TEL. Les différences à TEL élevé peuvent également venir du fait que la réticulation devient plus importante lorsque les densités de dépôt d'énergie sont assez importantes [31].

### 1.2.3. Bilan

L'irradiation de produits organiques va engendrer la formation d'espèces réactives par excitation-ionisation après le passage d'un rayonnement ionisant, quel que soit le type de rayonnement (électrons, gamma, alpha, ions lourds). Ces espèces réactives (ions, radicaux) vont induire des réactions complexes. Le radical formé en majorité pour des alcanes à longue chaîne est H<sup>•</sup> qui donne par la suite une molécule de dihydrogène suivant différents mécanismes. La formation de radicaux le long de la chaîne carbonée donne lieu à trois types de réactions principales : la formation d'insaturations, de la réticulation intra- ou inter-molécules et des coupures de chaînes. La prédominance d'un type de réaction par rapport à un autre dépend principalement du type de polymère et du pouvoir d'arrêt de la particule incidente. L'électron célibataire peut se déplacer le long de la chaîne carbonée, ce qui favorise préférentiellement la réticulation, facilitée par un désordre plus grand et des chaînes carbonées plus proches les unes des autres dans le cas du polyéthylène. Les irradiations ont tendance à détruire la structure initiale du polymère, à la réticuler et à l'amorphiser. Lee et al. [31] ont également montré que la dureté du matériau évolue en fonction du TEL de la particule et de la fluence. Plus le polymère réticule, plus celui-ci va être résistant. Il devient également moins soluble. Les propriétés optiques peuvent également être impactées par la radiolyse, et évoluer de manière différente si le matériau réticule ou se fractionne [41].

Le TEL a une grande importance dans les irradiations des polymères et des molécules organiques, notamment pour les alcanes, qui ont un comportement proche de celui du PE. Avec le TEL élevé des ions (hélium ou ions plus lourds), les réactions dites de second ordre entrent en jeu (réactions entre plusieurs radicaux) et complexifient grandement les mécanismes de dégradation radiolytique. Ces nouvelles réactions sont rendues possibles par le fait que la quantité d'énergie déposée par le passage d'une particule lourde chargée est très importante et permet la rencontre entre plusieurs radicaux le long de la trace et dans un périmètre restreint. Le dégagement de gaz devient plus important en passant du

rayonnement gamma au rayonnement aux ions (mécanisme de destruction différent), ce qui coïncide avec différents phénomènes :

- la quantité d'insaturations le long de la chaîne est plus importante
- la réticulation est plus probable car la densité de radicaux est plus grande (moins de recombinaisons)
- la quantité de rupture de chaîne est plus importante également (observation de groupements méthyle plus nombreux et d'insaturations terminales)

Toutes ces réactions vont détruire progressivement le composé de base et engendrer une grande variété de nouvelles molécules.

### **1.3. Etat de l'art sur la radiolyse des stéarates**

La radiolyse du stéarate de zinc, ou des stéarates en général a été très peu étudiée. Les seules études rapportées dans la littérature ont été réalisées au CEA de Saclay et portent sur l'irradiation gamma des stéarates.

Une étude préliminaire [42] a permis de déterminer le rendement de H<sub>2</sub> pour plusieurs stéarates métalliques. Une tendance semble se dégager en fonction du type de cation : les alcalins et alcalino-terreux avec des rendements proches de  $2 \cdot 10^{-7}$  mol/J, et les métaux de transition avec des rendements plus faibles situés entre 0,9 et  $1,6 \cdot 10^{-7}$  mol/J. Le rendement calculé pour le stéarate de zinc est de  $1,6 \cdot 10^{-7}$  mol/J. Cette différence est expliquée par les différences de propriétés oxydo-réductives des espèces. Les métaux de transition sont plus susceptibles de faciliter les recombinaisons de charges ou les recombinaisons radicalaires, inhibant la production de H<sub>2</sub>. Les résultats sur l'impact de la longueur de la chaîne carbonée montrent que le rendement de production en dihydrogène augmente avec la longueur de la chaîne, ce qui correspond à ce qui a été rapporté par Costagliola [36]. En revanche pour une même longueur de chaîne, la présence d'une insaturation diminue de manière conséquente le rendement de production de dihydrogène par addition radicalaire de H<sup>•</sup> sur la double liaison. Les analyses faites sur le stéarate d'argent irradié montrent que l'irradiation peut avoir pour effet de réduire le cation métallique (passage de Ag(I) à Ag(0)) et détériorer la partie carboxylate du stéarate.

Une seconde étude d'irradiation gamma a été menée sous air sur du stéarate de magnésium [23]. En analysant les valeurs de rendements instantanés de production des gaz, il apparaît que la production de dihydrogène diminue sous atmosphère oxydante (Tableau 6). Les radicaux vont réagir préférentiellement avec l'oxygène de l'air plutôt qu'avec le radical H<sup>•</sup>. Ainsi la formation des oxydes de carbone est plus importante sous air que sous atmosphère inerte (facteur 10) jusqu'à devenir supérieure à celle du dihydrogène.

Tableau 6: Rendements instantanés de production de gaz (en  $10^{-7}$  mol/J) par radiolyse gamma du stéarate de magnésium [23]

Atmosphère	G(H <sub>2</sub> )	G(-O <sub>2</sub> )	G(CO <sub>2</sub> )	G(CO)	G(CH <sub>4</sub> )
Hélium	0,24	-	0,075	0,02	0,0013
Air reconstitué	0,17	3,9	0,86	0,12	0,0033

Ces valeurs de rendements instantanés sont difficiles à utiliser car elles ne sont pas calculées de la même manière que les rendements radiolytiques habituels, qui sont déterminés à partir des vitesses de production extrapolées à dose nulle, et qui sont généralement utilisés dans la littérature (Figure 36).

Les analyses chimiques faites sur le stéarate de magnésium irradié sous faisceau gamma à différentes doses montrent la formation de nouvelles molécules comportant de nouvelles fonctions chimiques. La chaîne carboxylate peut former des doubles liaisons, se rompre pour former des alcanes et des carboxylates à chaîne plus courte, ou comporter de nouvelles fonctions chimiques (alcool et cétone). Le mécanisme de dégradation radiolytique du stéarate de magnésium proposé par Lebeau et al. [23] passe par des intermédiaires peroxydés pour arriver à la formation de ces nouvelles fonctions (Figure 41). A forte dose, la formation de diacides carboxyliques est observée.

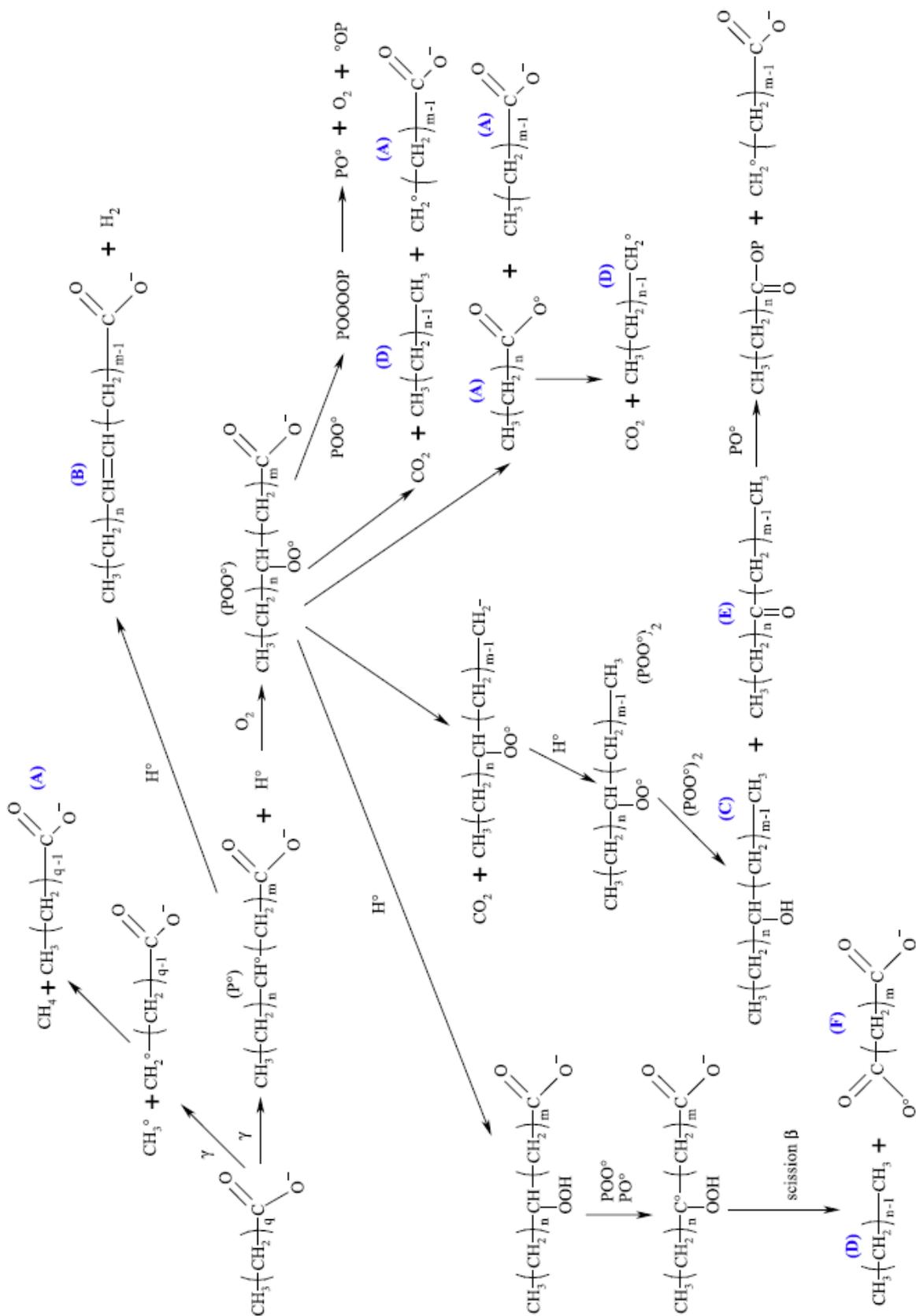


Figure 41: Proposition de mécanisme de dégradation du stéarate de magnésium sous irradiation gamma, à température ambiante et sous air [23]

Ces dégradations radiolytiques engendrent une dégradation de la tenue thermique du matériau. Plus le stéarate de magnésium est irradié, plus sa température de décomposition est faible.

## 1.4. Conclusion

La radiolyse du stéarate de zinc par radiolyse alpha est difficile à prédire. Les études faites par Lebeau et al. [23], [43] donne des premières indications concernant les produits de radiolyse qui vont être générés par ces composés, et les effets sur certaines caractéristiques physico-chimiques (comme, par exemple, la tenue en température).

Il est reconnu que les fonctions carbonyle, tout comme les cycles aromatiques, jouent le rôle de puits d'énergie et vont protéger le reste du composé, et notamment la chaîne carbonée. Cet effet est encore plus présent pour les particules à faible TEL ( $\gamma$ ) comme le montre la courbe d'évolution du rendement de  $H_2$  avec le TEL pour le PMMA (Figure 42), qui subit une forte augmentation en passant des rayonnements gamma aux hélions. Ce phénomène n'est pas encore bien décrit, mais il semblerait qu'en augmentant l'énergie déposée, une valeur seuil est dépassée et permet la formation d'espèces réactives plus facilement ailleurs que sur la fonction carbonyle. Il est donc possible que ce phénomène ait lieu lors de la radiolyse du stéarate de zinc et que les rendements de production de gaz soient beaucoup plus importants sous radiolyse alpha que sous radiolyse gamma.

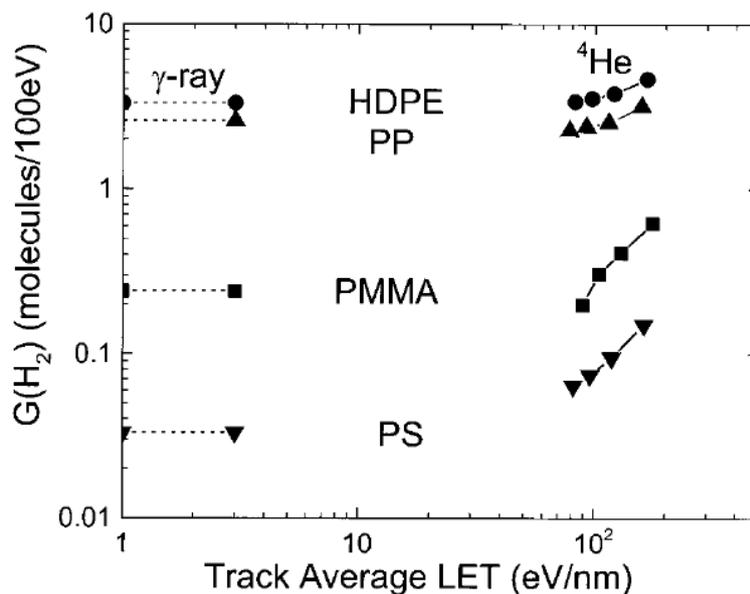


Figure 42: Evolution du rendement  $G(H_2)$  en fonction du TEL pour différents polymères [34]

La capacité de la fonction carboxylate à absorber l'énergie en fait la première espèce réactive produite, comme il a été vu lors de la radiolyse des acides carboxyliques [24]. A partir du radical  $RCOO^{\bullet}$ , la décarboxylation est facilitée. Elle peut également provenir d'un mécanisme similaire à celui du PMMA, avec le zinc à la place du groupement méthyle ( $^{\bullet}COOZn$ ) ; dans ce

cas la rupture C-COO n'est pas aussi facile que dans le PMMA car le carbone en alpha de la fonction carboxylate n'est pas substitué de la même manière dans le cas du stéarate de zinc. Ces réactions vont produire du monoxyde et du dioxyde de carbone et entraîner la perte de la structure en feuillets du stéarate de zinc par destruction de la liaison entre la chaîne carbonée et les atomes de zinc. La perte de la structure en feuillets du stéarate de zinc peut conduire à une dégradation des propriétés de lubrification qui semblent reposer sur cette configuration lamellaire.

La chaîne carbonée du stéarate (C<sub>18</sub>) va se comporter préférentiellement comme le polyéthylène ou un alcane. Le passage de particules alpha va donc conduire à la rupture aléatoire de liaisons le long de cette chaîne. Les coupures se font plus largement sur les liaisons C-H car plus nombreuses en proportion et d'énergie peu élevée. Plusieurs mécanismes réactionnels peuvent se dérouler le long de la chaîne pour former du dihydrogène, des doubles liaisons, du méthane et d'autres alcanes à chaîne plus courte que le stéarate, par coupure de liaisons et réticulation entre les chaînes adjacentes. Comme le polyéthylène, la chaîne aliphatique du stéarate va de manière prédominante donner lieu à des insaturations et des réticulations. La réticulation ne pourra se faire préférentiellement de façon inter-moléculaire (à cause de la structure zig-zag des chaînes stéarates limitant la réticulation intra-moléculaire) et va donc entraîner une rigidité entre les chaînes qui ne pourront plus glisser les unes par rapport aux autres. La réticulation est donc aussi un facteur affectant les propriétés de lubrification du stéarate de zinc, tout comme la décarboxylation. Il est vraisemblable que le stéarate de zinc suive un mécanisme de dégradation similaire à celui du stéarate de magnésium présenté par Lebeau et al. [23].

Dans le cas de la fabrication du combustible, la radiolyse du stéarate de zinc va s'opérer sous atmosphère inerte (les boîtes à gants sont généralement sous gaz inerte). Ainsi, les essais d'irradiations seront principalement réalisés sous atmosphère inerte dans cette étude, de manière à se placer dans des conditions les plus proches possible de celles du procédé industriel. La radiolyse du stéarate de zinc va être étudiée à travers l'analyse des gaz produits, et la caractérisation du solide irradié. Les gaz produits par dégradation radiolytique seront probablement semblables à ceux observés sous radiolyse gamma et aux ions [43], c'est-à-dire H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>. En revanche, les conditions d'environnement étant différentes (radiolyse sous atmosphère oxydante pour le stéarate de magnésium [23]) le mécanisme de dégradation radiolytique déterminés et les phases formées seront vraisemblablement différents. Sachant que plus le TEL de la particule incidente est élevé, plus la zone d'excitation-ionisation est importante, plus la probabilité de rencontre entre deux radicaux est forte, il est proposé la comparaison de plusieurs types d'irradiation pour étudier la radiolyse du stéarate de zinc et déterminer le mécanisme de dégradation radiolytique de ce composé.

## 2. Essais d'irradiation au contact des poudres d'oxyde de plutonium

### 2.1. Démarche expérimentale

Pour étudier la dégradation radiolytique de composés organiques en présence de poudre de dioxyde de plutonium, un dispositif expérimental permettant de collecter et d'analyser les gaz de radiolyse a été installé à Atalante (ATelier Alpha et Laboratoires pour ANalyses Transuraniens et Etudes de retraitement, installation nucléaire de base située au CEA Marcoule). Le composé organique est placé au contact de  $\text{PuO}_2$  dans une cellule de radiolyse qui est reliée à un équipement d'analyse par  $\mu\text{-GC}$  (Figure 45). L'analyse et la quantification des gaz produits par radiolyse permettent de déterminer les rendements de production de chaque gaz.

Le contact entre le stéarate de zinc et le  $\text{PuO}_2$  a été réalisé selon deux configurations.

- Une configuration « plan/plan », qui consiste à superposer des pastilles de  $\text{PuO}_2$  et des pastilles de stéarate de zinc. Cette configuration permet d'avoir une géométrie d'irradiation contrôlée avec des interfaces organique/ $\text{PuO}_2$  maîtrisées et assez nombreuses pour produire une quantité assez importante de gaz (limite détection  $\mu\text{-GC}$ ). Ce système permet de calculer facilement la dose et l'énergie reçue par le composé organique pour déterminer les rendements de production des gaz. Cette configuration a également l'avantage de permettre l'analyse du matériau après irradiation.
- Une configuration « mélange » constituée de poudre de stéarate de zinc diluée dans de la poudre de  $\text{PuO}_2$ . Cette configuration est plus représentative des conditions réelles de répartition aléatoire des grains de stéarate de zinc au sein de l'oxyde lors de la fabrication du combustible. Dans ce cas, une méthode de calcul a dû être mise en place pour déterminer les rendements de production de gaz.

Un bilan est ensuite fait pour comparer les résultats obtenus par ces deux configurations et déterminer les limites de chaque configuration.

Plusieurs lots de  $\text{PuO}_2$  avec des isotopies différentes ont été utilisés afin de déterminer l'impact du débit de dose sur les rendements des gaz de radiolyse (Tableau 7).

Tableau 7: Composition isotopique des différents lots de PuO<sub>2</sub> utilisés lors de cette étude (en % isotopique)

Lot de Pu	<sup>238</sup> Pu	<sup>239</sup> Pu	<sup>240</sup> Pu	<sup>241</sup> Pu	<sup>242</sup> Pu
1	0,04 %	95,77 %	3,70 %	0,14 %	0,35 %
2	1,18 %	0,65 %	14,38 %	0,99 %	82,80 %
3	0,05 %	87,86 %	11,61 %	0,21 %	0,27 %
4	0,78 %	13,98 %	12,95 %	0,50 %	71,79 %
5	2,89 %	68,75 %	22,14 %	2,33 %	3,89 %

L'acide stéarique a également été testé pour comparer son comportement avec celui du stéarate de zinc et déterminer l'impact du cation sur les rendements radiolytiques et le mécanisme de radiolyse.

Dans le cas de la configuration plan/plan, le matériau irradié a pu être caractérisé. Rappelons que les dommages alpha vont se situer sur une très faible profondeur dans le composé. Les pastilles organiques ont été analysées avec des techniques de surface telles que la spectroscopie vibrationnelle (Raman et absorption infra-rouge).

## 2.2. Description des équipements

### 2.2.1. Cellule de radiolyse en boîte à gants

Les expériences de radiolyse des composés organiques au contact de PuO<sub>2</sub> ont été effectuées dans des cellules spécifiques développées au laboratoire dans le cadre d'autres études (Figure 43). Elles permettent de maintenir les échantillons à analyser sous atmosphère contrôlée et de récupérer les gaz de radiolyse. Dans le cas de cette étude, le système de contrôle de l'humidité n'est pas utilisé.

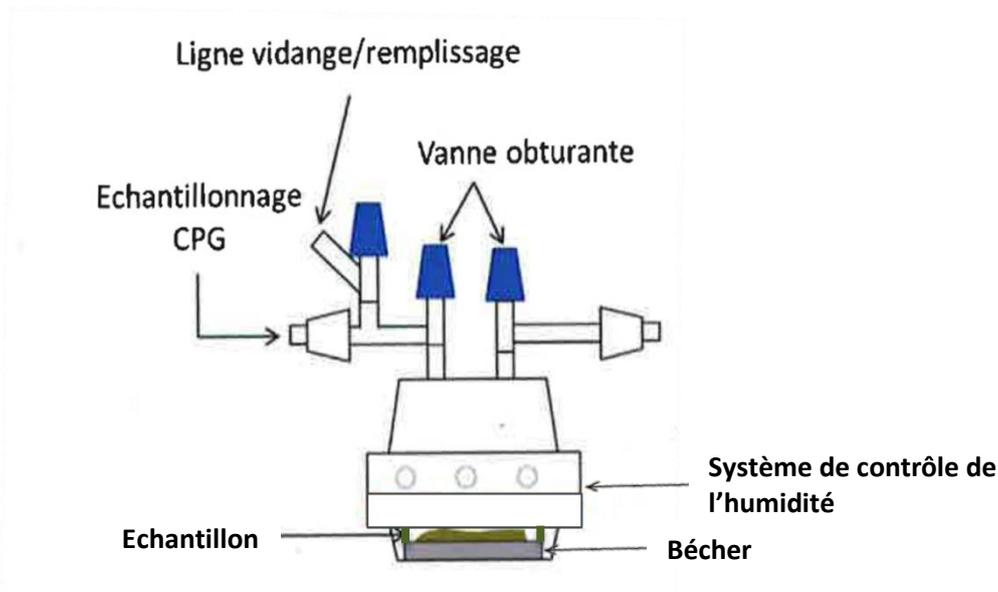


Figure 43: Schéma de la cellule de radiolyse (ici avec un mélange de poudres)

La cellule est en verre borosilicaté et les bouchons et embouts sont en PTFE (polytétrafluoroéthylène).

### 2.2.2. Micro-chromatographie en phase gazeuse nucléarisée

La phase gazeuse contenue dans la cellule de radiolyse est analysée grâce à un micro-chromatographe en phase gazeuse ( $\mu$ -CPG ou  $\mu$ -GC) acquis auprès de SRA Instruments. La  $\mu$ -GC a été spécifiquement développée pour fonctionner en boîte à gants (nucléarisation) : seuls les modules analytiques sont présents en boîte, l'électronique (commande et traitement des données) est externalisée. Ceci permet une minimisation maximale de la taille et du nombre de constituants de l'appareil (gain de place et limitation des déchets) tout en conservant ses performances. Le chromatographe utilisé est constitué de deux modules indépendants. Le premier module est équipé d'une colonne de type tamis moléculaire 5 Å. Cette colonne permet d'analyser l'hélium, le néon, le dihydrogène, le dioxygène, le diazote, le méthane et le monoxyde de carbone (gaz vecteur : argon). Le second module est équipé d'une colonne de type PoraPlot Q permettant d'analyser notamment le dioxyde de carbone, l'éthane et l'eau (gaz vecteur : hélium). Cette colonne de type Plot est constituée d'un capillaire en polyimide recouvert de verre de silice sur lequel est déposé le matériau poreux (phase stationnaire) interagissant avec les gaz (Figure 44). Le détecteur est de type microcatharomètre. La détection est fondée sur le différentiel de conductivité thermique entre le gaz vecteur et le gaz sortant de la colonne (gaz vecteur et gaz d'analyse).

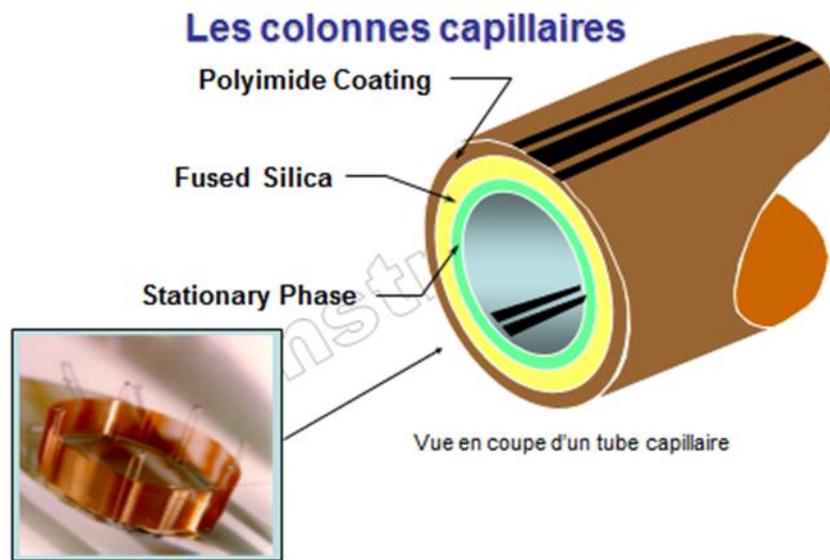


Figure 44: Vue en coupe d'une colonne capillaire de type Plot fournie par SRA Instruments

Pendant les analyses, les colonnes sont maintenues à 45°C. Cette température est choisie comme compromis entre une bonne séparation des pics et des temps de rétention courts. Les colonnes sont régulièrement reconditionnées à 180°C pour éliminer toutes les impuretés adsorbées irréversiblement à basse température. L'injection est réalisée via une boucle d'injection d'un volume de 17  $\mu\text{L}$ . Le dispositif complet d'analyse (cellule et les 2 modules de  $\mu\text{-GC}$ ) est représenté sur la Figure 45.

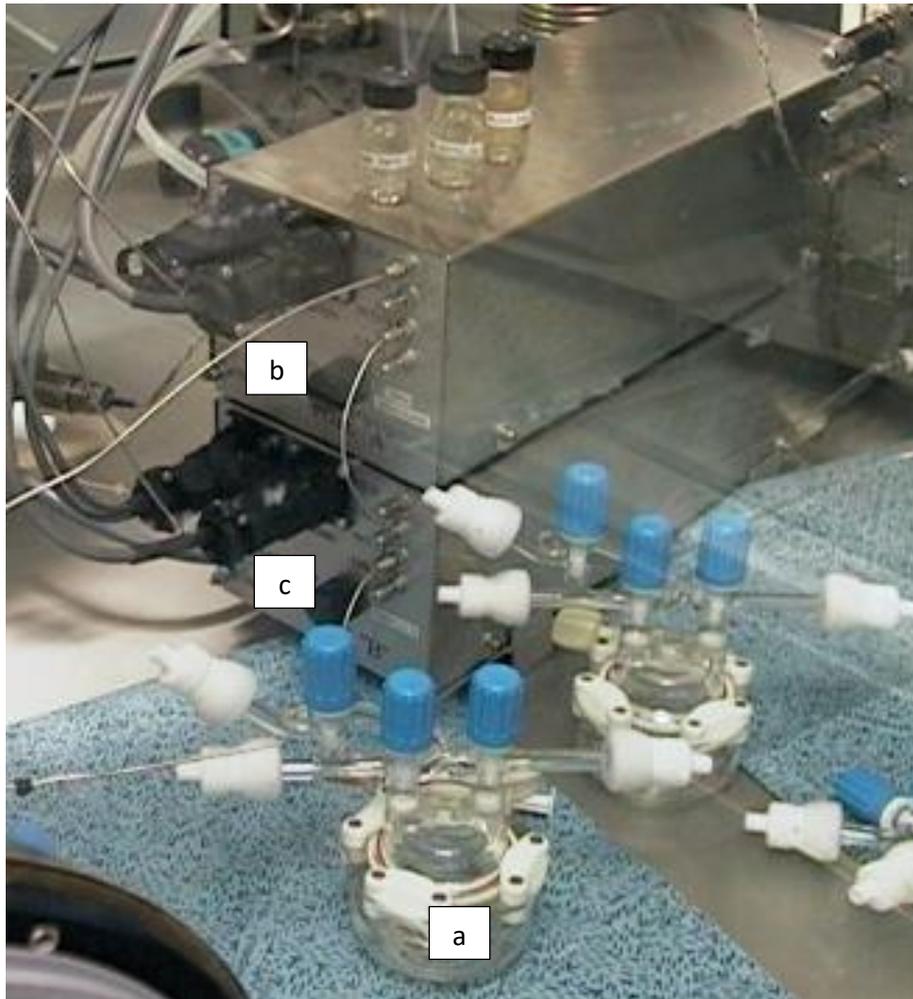


Figure 45: Dispositif d'analyse des gaz de radiolyse mis en place au L18 avec a) la cellule de radiolyse, b) le tamis moléculaire de 5 Å (Voie A) et c) le module PoraPlot Q (Voie B)

Pour déterminer les quantités de gaz produits, un étalonnage de la  $\mu$ -GC a été réalisé avant de faire les expériences d'irradiation. Pour cet étalonnage, des bouteilles de gaz étalon contenant des teneurs en gaz variées et connues précisément ont été utilisées. Les analyses permettent de déterminer l'aire du pic sur le chromatogramme en fonction du pourcentage de gaz injecté. Une droite d'étalonnage est tracée en reliant l'aire du pic à la teneur en gaz de la bouteille.

A titre d'exemple, pour le dihydrogène, quatre bouteilles de gaz contenant un mélange avec quatre teneurs de  $H_2$  différentes (1000, 2500, 5000 et 10000 ppm) ont été analysées. L'aire sous le pic est déterminée à l'aide du logiciel Soprane pour tracer la droite d'étalonnage (Figure 46). La valeur de la pente permettra lors des analyses de déterminer le pourcentage volumique de gaz présent dans la cellule.

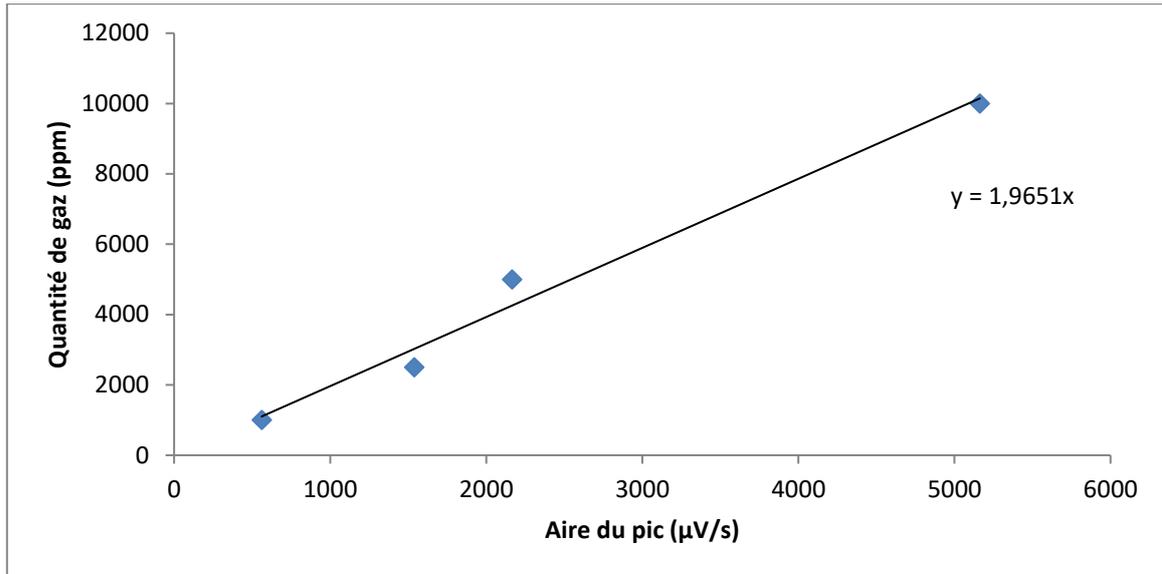


Figure 46: Courbe d'étalonnage du dihydrogène sur le tamis moléculaire de la  $\mu$ -GC

## 2.3. Méthodologie

### 2.3.1. Préparation des essais

Les poudres d'oxyde de plutonium employées lors des expériences d'irradiation sont issues de purifications effectuées au laboratoire (Annexe 3). Un lot de poudre différent a été retraité avant chaque campagne d'irradiation. Chaque lot possède une isotopie différente, ce qui entraîne une variation du débit de dose (Tableau 8). Le débit de dose moyen délivré par un gramme de plutonium est calculé avec la formule définie par Vladimirova et Kulikov [44] :

$$\dot{D}_{Pu} = 3,7.1010 (\sum_i f_{i,\alpha} E_{i,\alpha} A_{i,\alpha} + \sum_i f_{i,\beta} E_{i,\beta} A_{i,\beta})$$

Avec  $f_{i,\alpha}$  : Fraction massique de l'isotope  $i$  pour les irradiations  $\alpha$

$f_{i,\beta}$  : Fraction massique de l'isotope  $i$  pour les irradiations  $\beta$

$E_{i,\alpha}$  : Energie de la particule  $\alpha$  émise par l'isotope  $i$  (eV)

$E_{i,\beta}$  : Energie de la particule  $\beta$  émise par l'isotope  $i$  (eV)

$A_{i,\alpha}$  : Activité spécifique  $\alpha$  de l'isotope  $i$  (Ci/g)

$A_{i,\beta}$  : Activité spécifique  $\beta$  de l'isotope  $i$  (Ci/g).

Le débit de dose moyen ainsi obtenu est défini par gramme de Pu ( $\text{MeV} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Pour cette étude, seule la participation des particules alpha est prise en compte car elle est prépondérante (seulement 2 à 4 % du débit de dose total proviennent des particules  $\beta$  produites par le  $^{241}\text{Pu}$ ).

Pour obtenir le débit de dose moyen par gramme de  $\text{PuO}_2$  ( $\text{MeV} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ), il faut multiplier le débit de dose moyen de Pu par 0,88, qui est le rapport des masses molaires  $M_{Pu}/M_{PuO_2}$  :

$$\dot{D}_{PuO_2} = 0,88 \times \dot{D}_{Pu}$$

Les débits de dose alpha ainsi calculés sont ensuite convertis en  $\text{J.kg}^{-1}.\text{s}^{-1}$  pour se placer dans le système d'unités internationales.

La mise en œuvre de ces différents lots permet d'étudier l'impact potentiel du débit de dose sur les rendements de dégagements gazeux et d'extrapoler les résultats à d'autres lots de Pu présentant d'autres isotopies, comme le Pu ASTRID qui sera très riche en  $^{238}\text{Pu}$  et avec un fort débit de dose. La valeur référence utilisée pour l'isotopie du futur combustible ASTRID est celle d'un Pu issu du retraitement d'un combustible EPR-UOX ayant vieilli 3 ans avant fabrication [45].

Tableau 8: Isotopies et débits de dose alpha des différents lots de plutonium utilisés pour cette étude, la dernière ligne donne la valeur référence utilisée pour le Pu ASTRID

Lot de Pu	$^{238}\text{Pu}$	$^{239}\text{Pu}$	$^{240}\text{Pu}$	$^{241}\text{Pu}$	$^{242}\text{Pu}$	Débit de dose $\alpha$ ( $\text{J.kg}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )
1	0,04	95,77	3,70	0,14	0,35	2,02
2	1,18	0,65	14,38	0,99	82,80	4,88
3	0,05	87,86	11,61	0,21	0,27	2,40
4	0,78	13,98	12,95	0,50	71,79	6,75
5	2,89	68,75	22,14	2,33	3,89	17,0
ASTRID	4,20	49,10	25,30	10,50	9,20	25,9

Les pastilles nécessaires pour **les empilements plan/plan** ont été obtenues en pressant la poudre (de composé organique ou d'oxyde de plutonium) à l'aide d'une presse manuelle avec une matrice de 13 mm de diamètre (Figure 47). Les poudres ont été pressées sous une pression maximale de 55 MPa. Les caractéristiques moyennes des différentes pastilles obtenues en fonction de la poudre utilisée sont répertoriées dans le Tableau 9. Le nombre de pastilles est limité par la quantité de  $\text{PuO}_2$  obtenue après purification des poudres (Annexe 3).



Figure 47: Presse manuelle utilisée au L18 sur Atalante pour le pressage des poudres de stéarate de zinc et d'acide stéarique

La même presse a été nucléarisée (mise en boîte à gants) pour presser les pastilles de  $\text{PuO}_2$ .

Tableau 9: Caractéristiques moyennes des pastilles utilisées pour les irradiations en configuration plan/plan

Poudre	Masse (mg)	Diamètre (mm)	Epaisseur (mm)
Stéarate de zinc	150	13	1
Acide stéarique	300	13	2
Dioxyde de plutonium	350	13	0,2-0,3

Les pastilles de stéarate de zinc (ou acide stéarique) et de  $\text{PuO}_2$  sont empilées alternativement, comme le montre la Figure 48, avec des pastilles de composé organique systématiquement placées aux extrémités pour irradier le maximum de matière et exploiter au mieux les particules alpha libérées. Les pastilles de  $\text{PuO}_2$  sont très fragiles et doivent être manipulées avec beaucoup de précaution afin de réaliser l'empilement. Ces empilements sont ensuite placés dans un bécher qui est introduit dans une cellule de radiolyse (140 mL).

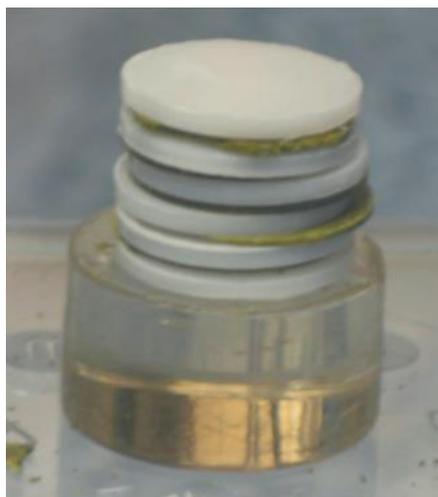


Figure 48: Empilement alternatif de pastilles de stéarate de zinc (blanc) et de disques de  $\text{PuO}_2$  (noir/jaune)

Dans le cas de la **configuration en mélange**, une faible quantité de stéarate de zinc (1 à 2% massique) est ajoutée à la poudre de  $\text{PuO}_2$ . Les quantités d'oxyde étant faibles (masse limitée de  $\text{PuO}_2$  au sein du laboratoire), le mélange se fait par agitation à la main pendant 5 minutes pour limiter les pertes lors d'un transfert dans un mélangeur. Le mélange est ensuite placé dans un bécher, qui est introduit dans une cellule de radiolyse.

Après fermeture des cellules de radiolyse, l'étanchéité des joints et des raccords est testée par mise sous vide des cellules. Elles sont ensuite conditionnées sous un gaz inerte (Ar) pour être représentatif des conditions de fabrication des combustibles ASTRID. La pression dans la cellule en fin de conditionnement est d'environ 1,2 bar.

### 2.3.2. Mesures chromatographiques

Les mesures de gaz sont faites tous les jours ou tous les deux jours au cours du premier mois, pour déterminer la vitesse de production à faible dose, puis un suivi régulier est réalisé (2 à 3 analyses par semaine) jusqu'à l'arrêt de l'expérience. Les essais de radiolyse ont duré pour la plupart entre 12 et 18 mois.

Avant chaque analyse, les lignes de gaz entre la cellule et les modules de  $\mu$ -GC sont purgées par des cycles successifs de mise sous vide et sous argon. Pour chaque analyse, un temps d'injection de 30 secondes est sélectionné, ce qui correspond à une dizaine de microlitres de gaz. Lorsque la pression dans la cellule devient inférieure à 0,6 bar, la cellule est reconditionnée pour maintenir une pression suffisante à la circulation du gaz vers la  $\mu$ -GC. Lors du cycle d'analyse, quatre mesures sont réalisées et une moyenne est faite sur les trois dernières. La première mesure n'est pas retenue car le volume mort présent dans les lignes de transfert introduit un biais de mesure.

L'analyse chromatographique permet une quantification des gaz produits à partir de l'aire des pics obtenus (Figure 49). Un étalonnage a été réalisé au préalable afin de déterminer le temps de rétention de chaque gaz dans les conditions de pression et de température de la  $\mu$ -GC

appliquées. Cet étalonnage permet également d'établir une corrélation entre la quantité de gaz et l'aire du pic chromatographique correspondant. Un logiciel d'analyse est employé pour déterminer les aires des différents pics.

Les principaux gaz observés et quantifiés sont le dihydrogène ( $H_2$ ), le méthane ( $CH_4$ ), le monoxyde de carbone ( $CO$ ), le dioxyde de carbone ( $CO_2$ ) et l'éthane ( $C_2H_6$ ).

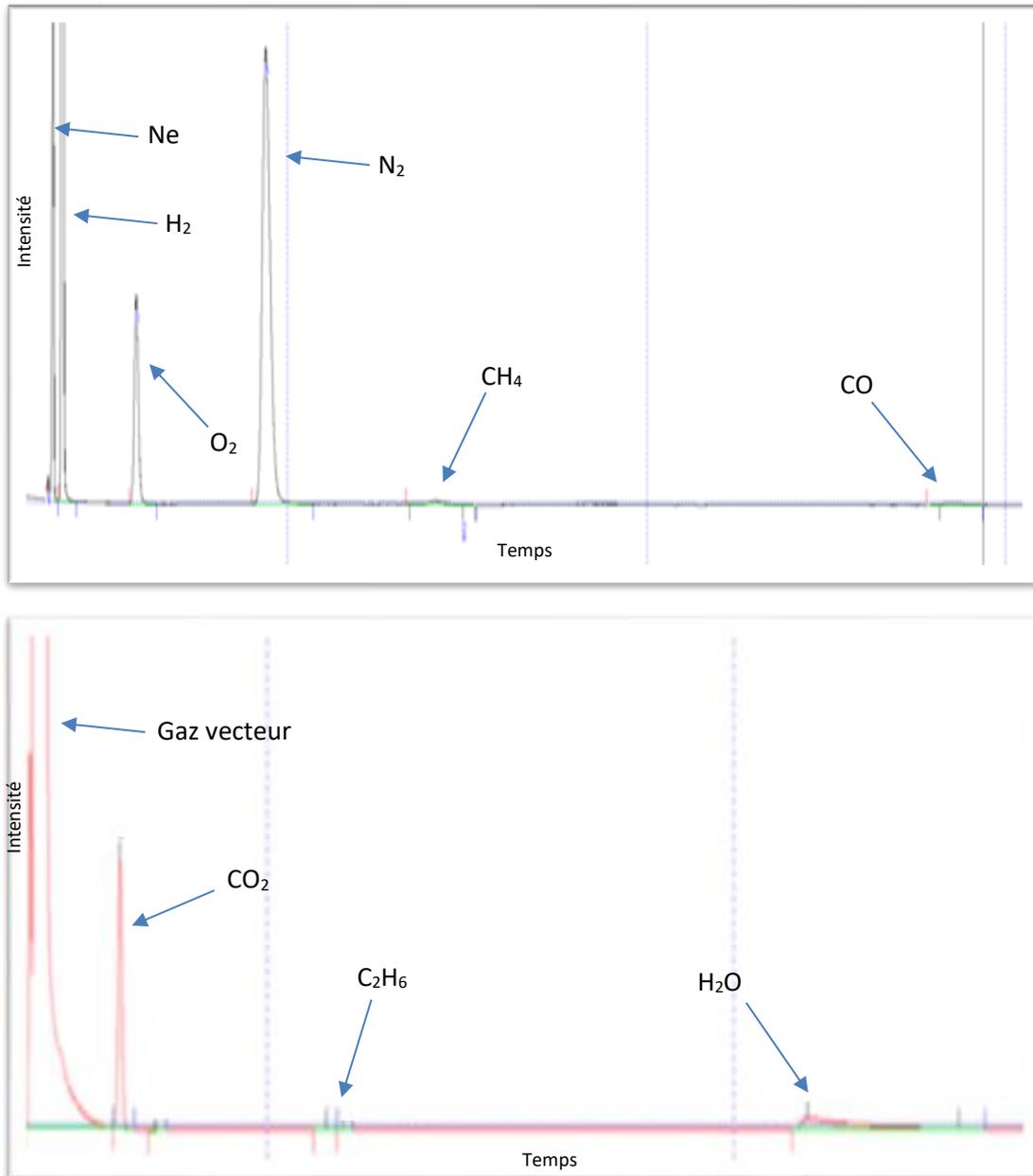


Figure 49: Exemples de chromatogramme obtenu pour l'analyse des gaz de radiolyse du stéarate de zinc sur le tamis moléculaire (haut) et le PoraPlot Q (bas)

### 2.3.3. Calcul des vitesses et des rendements de production des gaz

L'étalonnage des modules de  $\mu$ -GC a été fait pour chaque gaz ainsi que pour le néon, qui sert d'étalon de mesure.

$$C_{gaz} = a \cdot A_{gaz}$$

Avec  $C_{gaz}$  : Concentration volumique cumulée du gaz

$a$  : Valeur de la pente de la courbe d'étalonnage

$A_{gaz}$  : Aire sous le pic correspondant à ce gaz

Pour déterminer la quantité de gaz produite ( $n_{gaz}$ ), la loi des gaz parfaits est employée :

$$n_{gaz} = \frac{P \cdot (C_{gaz} \cdot V_{libre})}{RT}$$

Avec  $V_{libre}$  : Volume libre de la cellule de radiolyse

La pression au sein de la cellule est mesurée avant chaque analyse et la température utilisée est celle de la boîte à gants.

A partir de ces données, les courbes d'évolution du nombre de moles de gaz (ou de concentration volumique) sont tracées (Figure 50). Les vitesses initiales de production de gaz ( $v_{0(gaz)}$ ) sont déterminées en calculant la pente de la tangente à l'origine de ces courbes d'évolution.

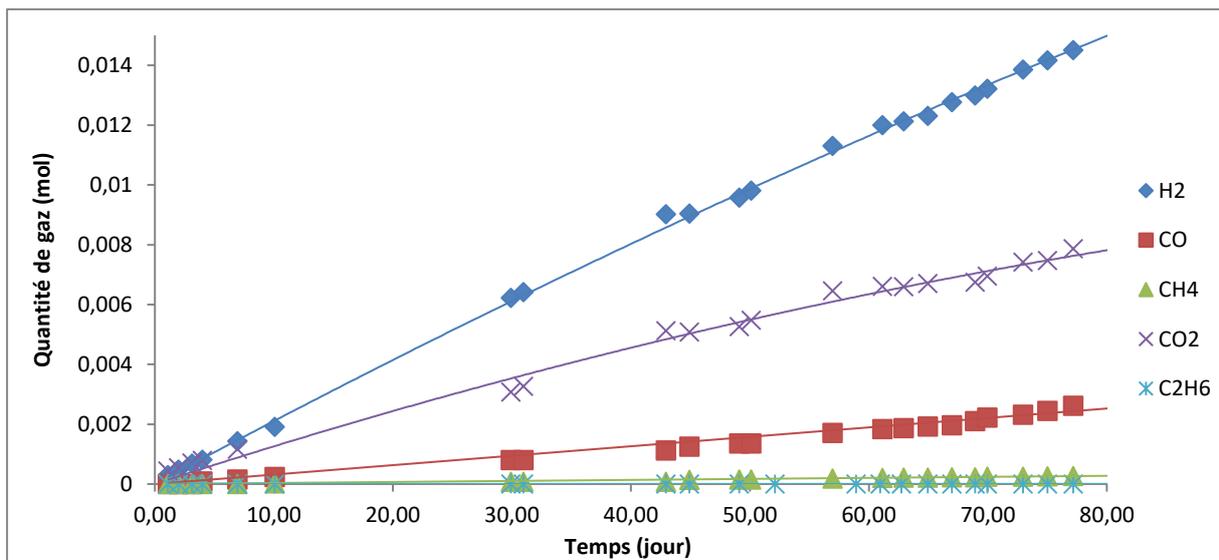


Figure 50: Evolution de la quantité de gaz produits par irradiation de l'acide stéarique par  $PuO_2$  (voir conditions des essais Tableau 12)

Les rendements de production des gaz ( $G_{0(gaz)}$ ), exprimés en mol/J, sont déterminés avec la formule suivante :

$$G_{0(gaz)} = \frac{v_{0(gaz)}}{\dot{E}_\alpha}$$

Avec  $\dot{E}_\alpha$  : Débit d'énergie alpha absorbé par le composé organique

Le débit d'énergie dépend de l'isotopie du plutonium utilisé et de la configuration employée.

## 2.4. Calcul du débit d'énergie reçu par le composé organique

### 2.4.1. Configuration plan/plan

La particule alpha, en raison de sa taille, sa masse et sa charge a un très faible parcours dans la matière. La distance parcourue par la particule, dépendant également de la densité de la matière cible, peut être calculée à l'aide du logiciel de calculs SRIM2008. Dans l'oxyde d'uranium, son parcours n'excède pas 15  $\mu\text{m}$  (Figure 51). Ce calcul est réalisé sur l'uranium car l'élément plutonium n'est pas inclus dans le logiciel, mais leurs densités sont très proche. Les particules produites par le plutonium ne traversent donc pas les disques de  $\text{PuO}_2$  (200  $\mu\text{m}$ ). Les particules alpha irradiant les pastilles de stéarate de zinc proviennent donc forcément de la surface des pastilles de  $\text{PuO}_2$  avec lesquelles elles sont en contact (Figure 52).

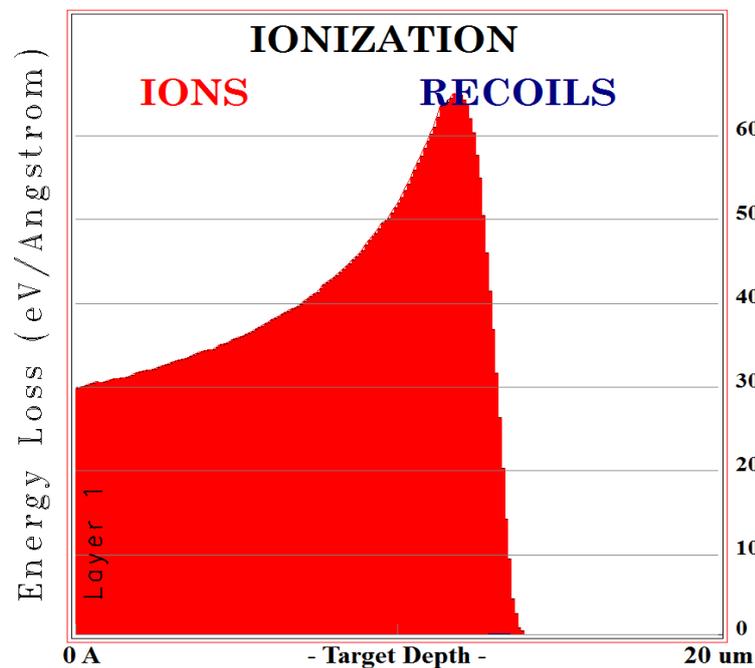


Figure 51: Energie déposée par une particule alpha d'énergie initiale de 5,5 MeV en fonction de la distance parcourue dans  $\text{UO}_2$  (calculs SRIM2008)

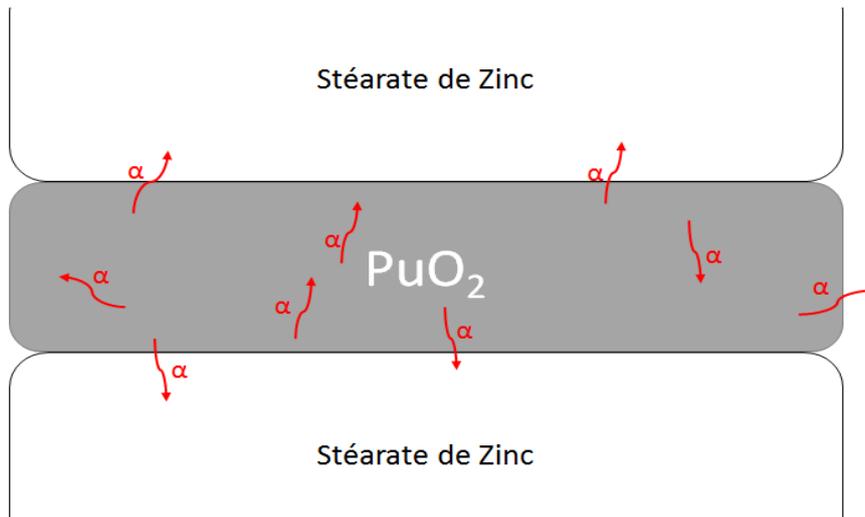


Figure 52: Schéma de différents parcours des particules alpha dans un disque de PuO<sub>2</sub> mis au contact de stéarate de zinc

Seule une partie des particules alpha générées par la décroissance radioactive de PuO<sub>2</sub> irradié le stéarate de zinc au contact des disques d'oxyde. Pour déterminer la quantité de particules atteignant le composé organique, et leur énergie, le logiciel 3DiP est utilisé. Ce logiciel 3DiP est un code de calcul développé par l'équipe de S. Bouffard (CEA) au GANIL (Grand Accélérateur National d'Ions Lourds) et amélioré au CEA Saclay (S. Esnouf et V. Martin). Ce code est un outil interne non commercialisé. Il permet de connaître le pourcentage de particules alpha auto-absorbées dans l'oxyde en fonction de la taille du grain ou du disque de PuO<sub>2</sub>, et de son énergie et son activité globales. La Figure 53 montre l'évolution de la quantité de particules alpha auto-absorbées en fonction de l'épaisseur de la pastille de PuO<sub>2</sub>.

Le parcours des particules alpha issues de PuO<sub>2</sub> dans le stéarate de zinc a une longueur maximale de 34 μm. Cette distance est plus importante que dans le PuO<sub>2</sub> car la densité du stéarate est beaucoup plus faible que celle de l'oxyde.

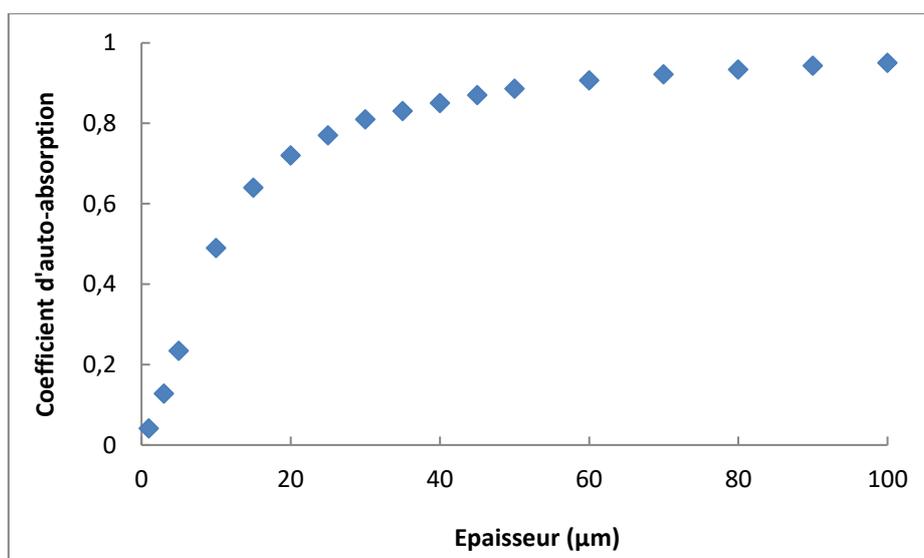


Figure 53: Coefficient d'auto-absorption des particules alpha en fonction de l'épaisseur de la pastille de PuO<sub>2</sub> pour une énergie alpha de 5,40 MeV et une activité de 8,83.10<sup>9</sup> Bq.g<sup>-1</sup>

Quel que soit le lot de plutonium utilisé dans cette étude, la variation du taux d'auto-absorption avec l'épaisseur est très faible. Une valeur fixe du taux d'auto-absorption ( $b$ ) égale à  $0,986 \pm 0,002$  a été retenue pour les calculs d'énergie absorbée. Les particules sortant sur les côtés des disques (tranches) sont négligées au vu des dimensions des disques de  $\text{PuO}_2$ . Le code de calcul tient compte du fait que toutes les particules ne sont pas émises avec la même énergie (provenance de différentes épaisseurs, avec différents parcours), et intègre ce paramètre dans la valeur du taux d'auto-absorption retenue.

Le débit d'énergie alpha libérée ( $\text{J}\cdot\text{s}^{-1}$ ) à chaque interface  $\text{PuO}_2$ /stéarate de zinc ( $\dot{E}_{\alpha\text{libérée par interface}}$ ) se calcule avec la formule ci-dessous :

$$\dot{E}_{\alpha\text{libérée par interface}} = \dot{D}_{\text{PuO}_2} \cdot \rho_{\text{PuO}_2} \cdot \frac{V_{\text{pastille}}}{2} \cdot (1 - b)$$

Avec  $\rho_{\text{PuO}_2}$  : Masse volumique de  $\text{PuO}_2$  ( $\text{kg}\cdot\text{cm}^{-3}$ )

$V_{\text{pastille}}$  : Volume d'une pastille de  $\text{PuO}_2$  ( $\text{cm}^3$ )

(1-b) : Facteur correctif de proportion de particules alpha sortant de la pastille de  $\text{PuO}_2$  et atteignant le stéarate de zinc.

En multipliant ce débit d'énergie par le nombre d'interfaces  $\text{PuO}_2$ /StZn présentes dans l'empilement, le débit d'énergie total est obtenu. Le nombre d'interfaces dépend du nombre de disques de  $\text{PuO}_2$  qu'il a été possible de faire avec les quantités de poudre à disposition après purification et calcination des lots. Le Tableau 10 fait l'inventaire des caractéristiques de chaque empilement étudié.

Tableau 10: Caractéristiques des empilements utilisés lors des expériences de radiolyse plan/plan

<b><math>\text{PuO}_2</math></b>	<b>Composé organique</b>	<b>Masse de poudre <math>\text{PuO}_2</math> (g)</b>	<b>Nombre de disques <math>\text{PuO}_2</math></b>	<b>Nombre d'interfaces</b>	<b>Débit d'énergie <math>\dot{E}_\alpha</math> (J/s)</b>
<b>Lot 1</b>	Stéarate de zinc	1,666	5	10	$4,09 \cdot 10^{-5}$
<b>Lot 2</b>	Stéarate de zinc	1,827	5	10	$1,25 \cdot 10^{-4}$
<b>Lot 3</b>	Stéarate de zinc	1,396	4	8	$3,89 \cdot 10^{-5}$
<b>Lot 4</b>	Acide stéarique	1,203	4	8	$7,33 \cdot 10^{-5}$
<b>Lot 5</b>	Stéarate de zinc	0,646	2	4	$1,31 \cdot 10^{-4}$

### 2.4.2. Configuration mélange

Pour calculer la dose reçue par le stéarate de zinc lorsqu'il est en mélange avec du dioxyde de plutonium, deux approches sont développées. Le premier calcul effectué, plus global, sert à déterminer un débit de dose alpha moyen au sein d'un mélange, alors que le second calcul sert à déterminer le débit de dose absorbé par chaque grain de stéarate individuellement en fonction de sa taille avant d'intégrer cette dose sur l'ensemble des grains.

#### Méthode 1

Le débit de dose est calculé grâce à la formule suivante, dérivée de la formule énoncée par P. Bouniol pour la radiolyse de l'eau dans les ciments [46] :

$$\dot{D} = \frac{P_{libérée}}{m_{mélange}} \cdot \delta$$

Avec  $P_{libérée}$  : Puissance alpha libérée par le  $\text{PuO}_2$  (W)

$m_{mélange}$  : Masse du mélange (kg)

$\delta$  : Facteur correctif pour tenir compte de l'effet du mélange.

La puissance libérée par la poudre est :

$$P_{libérée} = P_{émise} \cdot (1 - b)$$

Avec  $b$  le taux d'auto-absorption dans le cas d'un grain de  $\text{PuO}_2$  sphérique seul incrusté dans un matériau (Figure 54) et  $P_{émise}$  qui est la puissance totale délivrée par les particules alpha :

$$P_{émise} = \sum_i f_{i,\alpha} E_{i,\alpha} A_{i,\alpha}$$

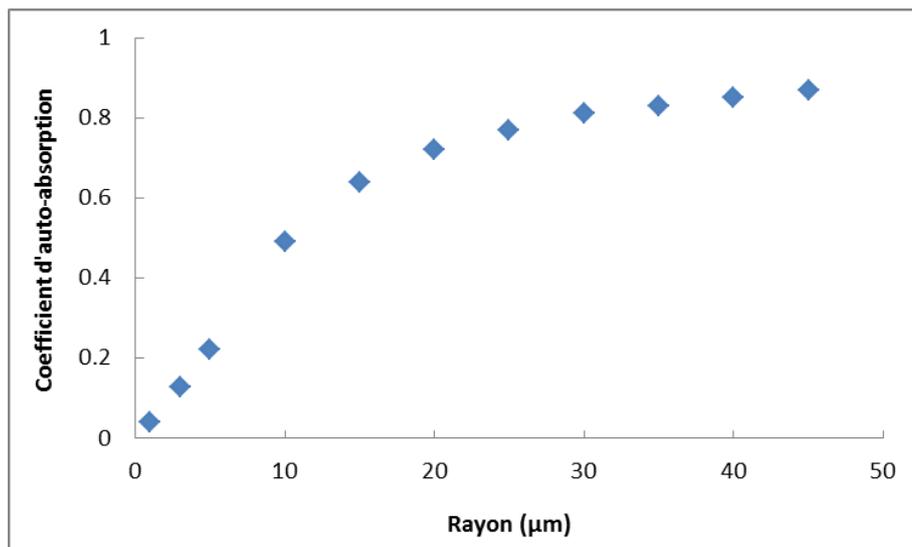


Figure 54: Coefficient d'auto-absorption des particules alpha en fonction du rayon du grain de  $\text{PuO}_2$  pour une poudre d'énergie alpha de 5,40 MeV et d'activité de  $8,83 \cdot 10^9 \text{ Bq} \cdot \text{g}^{-1}$

Le facteur correctif  $\delta$  peut être calculé selon

$$\delta = \frac{(R_p^{mélange})_{E=\bar{E}_{libérée}} \cdot \rho_{mélange}}{(R_p^{StZn})_{E=\bar{E}_{libérée}} \cdot \rho_{StZn}}$$

Avec  $\bar{E}_{libérée}$  : Energie moyenne des particules alpha libérées

$(R_p^k)_{E=E^*}$  : Parcours des particules alpha d'énergie  $E^*$  dans le matériau  $k$

$\rho_{mélange}$  : Masse volumique du mélange

$\rho_{StZn}$  : Masse volumique du stéarate

Pour calculer le facteur correctif  $\delta$ , le logiciel SRIM2008 est utilisé. Il donne accès aux valeurs du pouvoir d'arrêt et du parcours des particules alpha dans le dioxyde d'uranium (pas accès à l'élément plutonium) et dans le stéarate de zinc en fonction de l'énergie incidente.

Une fois tous ces éléments définis et calculés, les débits de dose pour les lots 4 et 5 utilisés en configuration mélange sont déterminés (Tableau 11).

## Méthode 2

Pour déterminer le débit de dose reçu par un grain de stéarate au contact d'un grain de  $\text{PuO}_2$ , le logiciel 3DiP est utilisé. Cette méthode de calcul permet de rendre compte de la répartition, à l'échelle locale, des énergies libérées dans le mélange. La simulation peut être adaptée en fonction de la forme (sphère ou plaquette) et de la taille des grains d'oxyde, et de la taille des grains de stéarate (quantité présente autour du grain d'oxyde). Pour ce calcul, la configuration « grain incrusté » est choisie dans le logiciel 3DiP. Le grain de  $\text{PuO}_2$  est incrusté dans une cible avec une formule proche du stéarate de zinc (élément Zn non présent dans le logiciel, remplacé par 2 éléments S) et de masse volumique  $1,1 \text{ g/cm}^3$ . Afin d'estimer le débit de dose moyen déposé dans le grain de stéarate, un calcul est réalisé en supposant que le stéarate est sous la forme d'une couche d'épaisseur  $2R_{StZn}$  (Figure 55). Tous les grains ( $\text{PuO}_2$  et stéarate de zinc) sont supposés sphériques.

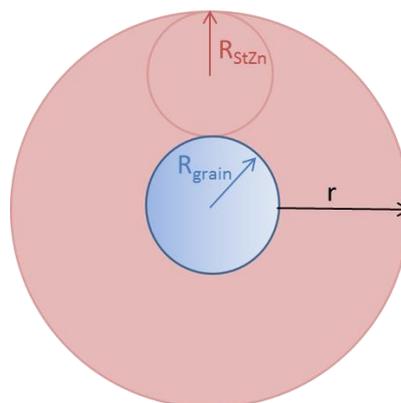


Figure 55: Configuration "grain incrusté" du logiciel 3DiP choisie pour calculer le débit de dose moyen déposé par un grain de  $\text{PuO}_2$  dans un grain de stéarate de zinc de rayon  $R_{StZn}$

Le logiciel 3DiP calcule le débit de dose en fonction de la distance  $r$  de la source ( $d(r)$ ). Le débit de dose moyen déposé par un grain de  $\text{PuO}_2$  ( $\dot{D}_{1\text{ grain}}$ ) représente l'énergie totale déposée dans une couche d'épaisseur  $2R_{StZn}$  divisée par la masse de cette couche :

$$\dot{D}_{1\text{ grain}}(R_{StZn}, R_{\text{grain}}) = \frac{\int_0^{2R_{StZn}} d(r) \cdot \frac{4 \cdot \pi}{3} \cdot \rho_{StZn} \cdot [(r + R_{\text{grain}})^3 - R_{\text{grain}}^3] \cdot dr}{\frac{4 \cdot \pi}{3} \cdot \rho_{ZnSt} \cdot [(2R_{StZn} + R_{\text{grain}})^3 - R_{\text{grain}}^3]}$$

Pour déterminer le débit de dose total déposé dans un grain de stéarate de zinc, il faut multiplier ce débit de dose moyen par le nombre de grains de PuO<sub>2</sub> en contact avec ce grain de stéarate. Pour déterminer ce nombre, il faut définir le nombre maximum de sphères de PuO<sub>2</sub> qu'il est possible de mettre autour d'un grain de stéarate de zinc. Les tailles des grains de stéarate et de PuO<sub>2</sub> ont été déterminées par mesures granulométriques. Quatre populations sont recensées pour le stéarate de zinc, avec des diamètres centrés respectivement à 4,5 μm, 11 μm, 20,5 μm et 30 μm (Figure 56). Le diamètre moyen des poudres d'oxyde de plutonium obtenues par la méthode de préparation utilisée est de 10 μm (Figure 57).

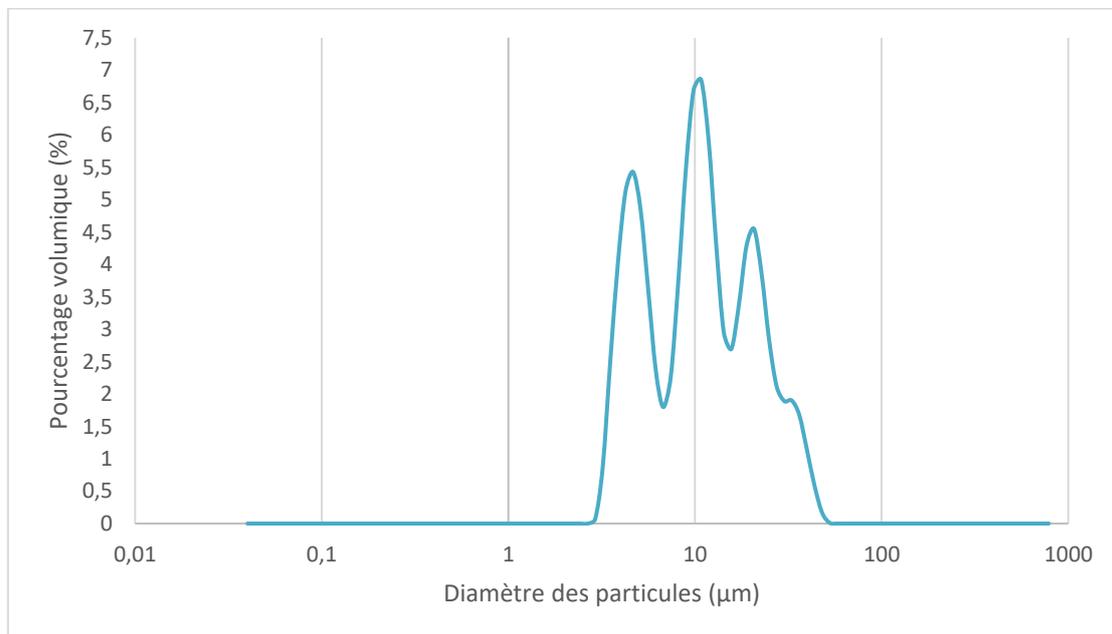


Figure 56: Distribution granulométrique du stéarate de zinc

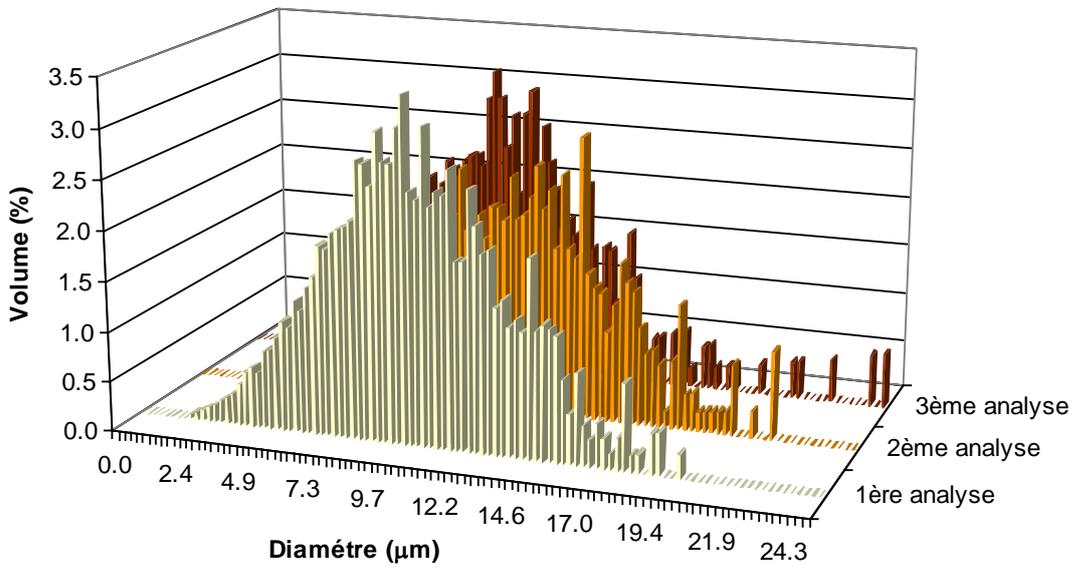


Figure 57: Distribution granulométrique d'une poudre de  $\text{PuO}_2$  préparée par précipitation oxalique

Le nombre de grains de  $\text{PuO}_2$  au contact avec le stéarate de zinc est déterminé avec la formule suivante :

$$N_{grains}(R_{StZn}, R_{grain}) = \frac{\frac{4 \cdot \pi}{3} \cdot [(R_{ZnSt} + 2R_{grain})^3 - R_{StZn}^3]}{\frac{4 \cdot \pi}{3} \cdot R_{grain}^3}$$

Pour chaque taille de grain de stéarate de zinc, la valeur  $N_{grains}$  doit être arrondie à la valeur inférieure car le nombre de grains de  $\text{PuO}_2$  doit être un nombre entier. Pour connaître le nombre de grains moyen ( $N_{moyen\ grains}$ ) en contact avec un grain de stéarate de zinc, la valeur de  $N_{grains}$  pour chaque taille de grains de stéarate de zinc est pondérée par la distribution volumique de chacun. Cette valeur est comparée au rapport du nombre de grains de  $\text{PuO}_2$  sur le nombre de grains de StZn, qui est calculé selon :

$$p(R_{StZn}, R_{grain}) = \frac{N_{grains\ PuO_2}}{N_{grains\ StZn}} = \frac{m_{PuO_2} \cdot \rho_{PuO_2} \cdot (\frac{4 \cdot \pi}{3} \cdot R_{grain}^3)}{m_{StZn} \cdot \rho_{StZn} \cdot (\frac{4 \cdot \pi}{3} \cdot \sum_i f_i R_i^3)}$$

Avec  $m_{PuO_2}$  : Masse de  $\text{PuO}_2$  mise en jeu (g)

$m_{StZn}$  : Masse de stéarate de zinc ajoutée au  $\text{PuO}_2$  (g)

$\rho_{PuO_2}$  : Masse volumique de  $\text{PuO}_2$  ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

$f_i$  : Pourcentage volumique du grain de stéarate de zinc de taille i

$R_i$  : Rayon du grain de stéarate de zinc de taille i ( $\text{cm}^3$ ).

Si la valeur de  $N_{moyen\ grains}$  déterminée est inférieure au rapport des nombres de grains  $p(R_{StZn}, R_{grain})$ , il faut calculer le débit de dose moyen pour le mélange avec l'équation suivante :

$$\dot{D}_{moyen\ total} = \dot{D}_{1\ grain} \cdot N_{moyen\ grains}$$

Si la valeur de  $N_{moyen\ grains}$  est supérieure au rapport  $p$ , alors le débit de dose moyen est calculé de cette manière :

$$\dot{D}_{moyen\ total} = \dot{D}_{1\ grain} \cdot p$$

## Résultats

Les deux méthodes de calcul utilisées donnent les débits de dose moyens rapportés dans le Tableau 11.

Tableau 11: Comparaison des débits de dose reçus par le stéarate de zinc en configuration mélange calculés par les méthodes 1 et 2

	$\dot{D}_{m\acute{e}thode\ 1}$ (Gy/s)	$\dot{D}_{m\acute{e}thode\ 2}$ (Gy/s)
Lot 4	13,3	13,0
Lot 5	46,5	43,9

Les résultats obtenus par les 2 méthodes sont proches. Ceci conforte la pertinence des différentes hypothèses de calcul (taille et forme des grains, facteur correctif...) utilisées. L'application de la méthode 1 ou de la méthode 2 aura donc peu d'impact sur les valeurs de rendements de gaz calculés. Dans la suite de l'étude, le débit de dose déterminé par la méthode 1 a été utilisé. Pour accéder au débit d'énergie, il suffit de multiplier le débit de dose par la masse de stéarate de zinc mise en œuvre dans le mélange.

## **2.5. Grille expérimentale des essais d'irradiation PuO<sub>2</sub>**

Plusieurs expériences sur le stéarate de zinc en configuration plan/plan et mélange ont été réalisées pour déterminer l'impact du débit de dose (Tableau 12). Une seule étude sur l'acide stéarique a été menée pour déterminer l'effet de la présence du cation métallique sur la dégradation radiolytique. Le lot 5, employé dans les deux configurations avec un même composé organique (stéarate de zinc), va servir de système de référence pour la comparaison entre les deux configurations. Les quantités de produits mises en œuvre ont été limitées par la quantité de PuO<sub>2</sub> à disposition après purification des lots de plutonium.

Tableau 12: Grille expérimentale des essais de radiolyse alpha avec PuO<sub>2</sub>

Lot de Pu	Configuration	Composé organique	Quantité PuO <sub>2</sub> (g)	Quantité composé organique (g)	Atmosphère d'irradiation
1	plan/plan	StZn	1,666 (5 pastilles)	0,914 (6 pastilles)	Ar/1%Ne
2	plan/plan	StZn	1,827 (5 pastilles)	0,906 (6 pastilles)	Ar/1%Ne
3	plan/plan	StZn	1,396 (4 pastilles)	0,834 (5 pastilles)	Ar/1%Ne
4	plan/plan	AcSt	1,203 (4 pastilles)	1,544 (5 pastilles)	Ar/1%Ne
	mélange	StZn	1,647	0,020 (1,2%)	
5	plan/plan	StZn	0,646 (2 pastilles)	0,428 (3 pastilles)	Ar/1%Ne
	mélange	StZn	0,526	0,011 (2,1%)	

Après arrêt des expériences de radiolyse plan/plan, les pastilles organiques sont récupérées et le solide irradié est analysé par spectroscopie d'absorption infra-rouge et par spectroscopie Raman. Ces analyses ont pour but de fournir des informations supplémentaires sur les produits formés par radiolyse alpha.

## 3. Essais d'irradiation externe aux hélions

### 3.1. Démarche expérimentale

L'objectif des irradiations externes est de reproduire les irradiations alpha du PuO<sub>2</sub> en irradiant avec des hélions (ions He<sup>2+</sup>) mais sans contaminer le matériau, ce qui permet une manipulation plus facile sans boîte à gants et l'accès à un plus grand champ de possibilités pour l'analyse du solide post-irradiation et à un plus large spectre de doses reçues. En revanche, ces irradiations présentent des limitations : les énergies des hélions utilisés sur le cyclotron sont très supérieures à celles des particules alpha issues de la décroissance radioactive du plutonium. Ces écarts entraînent des différences de TEL (Transfert d'Énergie Linéique) et donc de densité d'énergie déposée. Un changement de TEL important peut entraîner des mécanismes réactionnels différents, avec des rendements gazeux différents. Les rendements de production de gaz seront ainsi comparés à ceux obtenus lors des irradiations avec PuO<sub>2</sub>. Les expériences ont été réalisées sur le cyclotron du CEMHTI (CNRS/Orléans).

Outre l'effet du TEL, l'effet de l'atmosphère est également étudié en conditionnant la cellule de radiolyse sous atmosphère inerte ou oxydante. Une discussion sur ces résultats est ensuite faite par comparaison avec la littérature faisant état de l'effet de ces paramètres sur la radiolyse de matériaux organiques solides. L'effet du cation métallique a aussi été étudié en comparant les résultats de rendements gazeux obtenus lors de l'irradiation du stéarate de zinc et de l'acide stéarique.

### 3.2. Description des équipements

#### 3.2.1. Cellule de radiolyse

Afin d'irradier les poudres par voie externe, il est nécessaire de posséder une enceinte pouvant contenir le matériau cible et les gaz de radiolyse produits, tout en permettant le passage du faisceau de particules arrivant horizontalement. Une cellule de radiolyse, développée par l'équipe du laboratoire de radiolyse Subatech de l'École des Mines de Nantes et utilisée lors de précédents travaux [21], [36], a été reprise en y ajoutant un support pour pastille (diamètre 20 mm, épaisseur 5 mm). Ce support est nécessaire pour tenir la pastille dans une position verticale afin d'être perpendiculaire à l'axe du faisceau. Cette cellule et le support (Figure 58) sont réalisés dans un matériau relativement résistant et inerte vis-à-vis des irradiations, le PEEK (PolyEtherEtherKetone). Un disque de verre borosilicaté sert de fenêtre d'entrée au faisceau de particules (diamètre = 20 mm). L'épaisseur du disque de verre est de  $145 \pm 15 \mu\text{m}$  ( $38,7 \text{ mg/cm}^2$ ). La cellule est fermée hermétiquement par un bouchon à vis contenant un évent pouvant être ouvert à l'air ou relié à un analyseur de gaz, ou encore à un système permettant de conditionner la cellule sous atmosphère contrôlée.

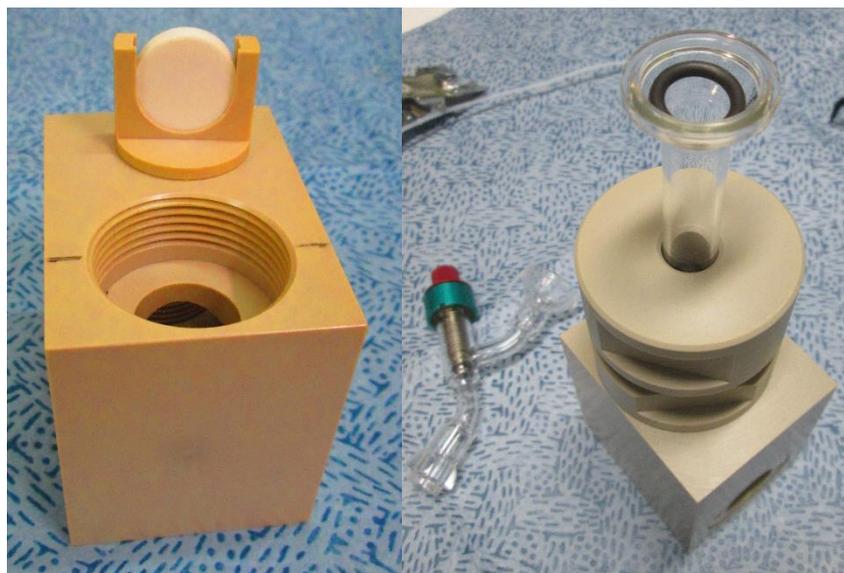


Figure 58: Cellule PEEK avec le support pour pastille et le système de récupération de gaz

### 3.2.2. Micro-chromatographie en phase gazeuse

Les analyses ont été réalisées avec un micro-chromatographe en phase gazeuse (SRA Instruments), couplé à un spectromètre de masse (Agilent). Le  $\mu$ -GC fonctionne de la même manière que celle présente en boîte à gants mais avec quatre colonnes. En plus du tamis moléculaire 5 Å (voie A) et de la colonne PoraPlot Q (voie C), une colonne PoraPlot U (voie B) et une colonne OV-1 (voie D) analysent les gaz en parallèle. La PoraPlot U permet de séparer et détecter l'éthane, l'éthylène et l'acétylène, alors que l'OV-1 permet d'analyser le butane et les alcènes et alcynes de C<sub>3</sub> à C<sub>4</sub>. Les colonnes sont stabilisées et maintenues à 45°C pour les voies A, B et C, et à 50°C pour la voie D, ce qui permet des analyses rapides de 180 s. Le spectromètre de masse peut être couplé à la suite de l'une des quatre voies du chromatographe en fonction des gaz à analyser.

L'étalonnage se fait de la même manière que sur la  $\mu$ -GC nucléarisée.

### 3.2.3. Faisceau d'hélions

Le cyclotron utilisé au CEMHTI (CNRS, Orléans) fournit des hélions à deux énergies différentes : 28 et 45 MeV en sortie d'accélérateur. Le cyclotron et son fonctionnement sont détaillés en Annexe 4.

Les faisceaux de particules sont alors extraits du cyclotron et sont acheminés vers la cellule de radiolyse via la ligne de faisceau (ligne 2 utilisée au CEMHTI). Dans cette ligne, le faisceau de particules rencontre plusieurs barrières successives (Figure 59) et cède une partie de son énergie. Cette énergie perdue est calculée au moyen du logiciel SRIM2008. Au final, l'énergie du faisceau de particules qui entre en contact avec la pastille peut être calculée. La Figure 60 présente un schéma de la ligne faisceau du CEMHTI où est représentée la perte d'énergie d'une particule alpha, initialement de 28 MeV, depuis la sortie du cyclotron jusqu'à la pastille.

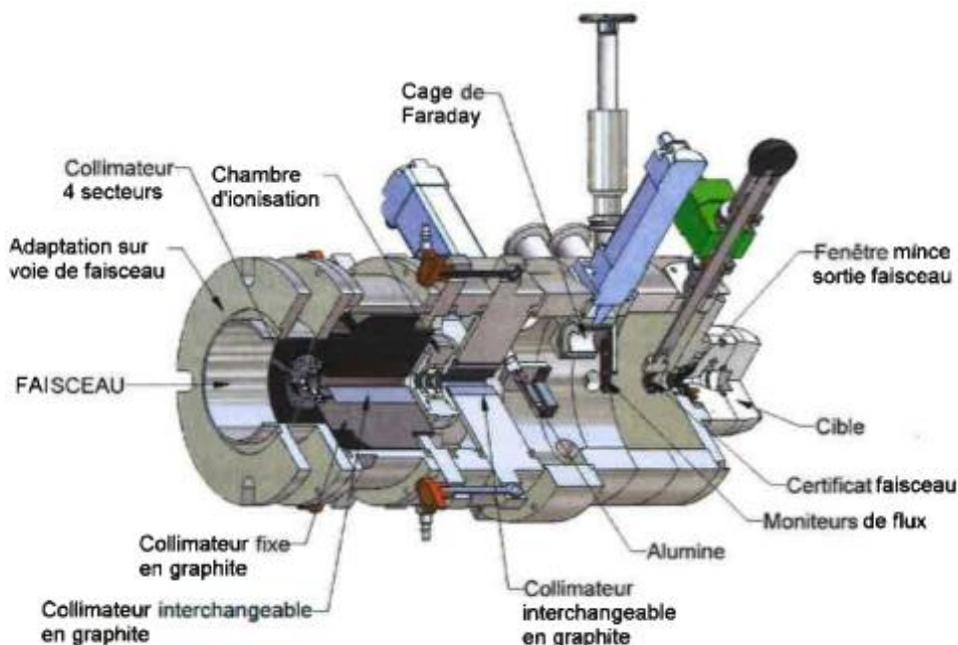


Figure 59: Schéma du module utilisé en extrémité de la ligne 2 du cyclotron du CEMHTI

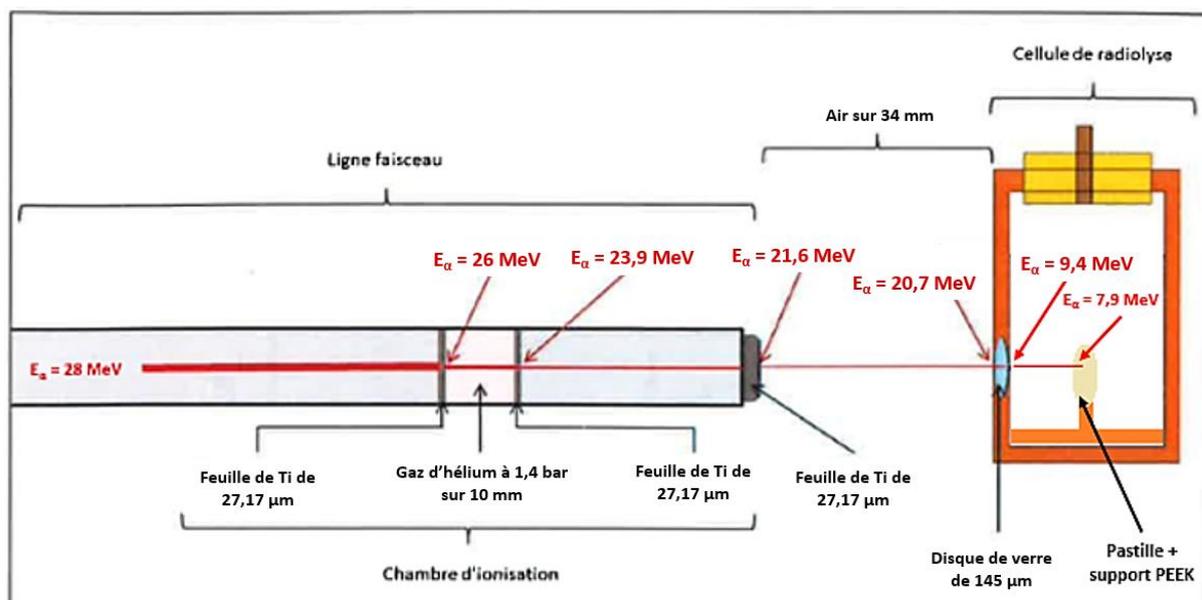


Figure 60: Schéma de la ligne faisceau du cyclotron du CEMHTI présentant la dégradation de l'énergie d'une particule alpha, depuis la sortie du cyclotron ( $E = 28$  MeV), jusqu'à la pastille ( $E = 7,9$  MeV)

Le logiciel SRIM2008 permet de déterminer le TEL dans le composé organique en fonction de l'énergie de la particule incidente au moment de son entrée en contact avec la pastille. Les calculs se basent sur la formule de Bethe-Bloch. Ces données sont rassemblées au Tableau 13.

Tableau 13: Données sur les faisceaux du cyclotron du CEMHTI utilisés pour les expériences d'irradiation des stéarates

Type de particule	Energie initiale (MeV)	Energie au contact de la pastille (MeV)	TEL moyen dans le stéarate de zinc (eV/Å)
${}^4_2\text{He}^{2+}$	28	$7,9 \pm 2,0$	$11,5 \pm 1,0$
${}^4_2\text{He}^{2+}$	45	$34,0 \pm 1,0$	$4,05 \pm 0,4$

L'incertitude sur l'énergie au contact de la particule incidente est liée aux incertitudes des épaisseurs des matériaux traversés par le faisceau (épaisseur de fenêtre comprise entre 0,13 et 0,16 mm), ce qui se traduit par une incertitude sur le TEL moyen.

Les faisceaux employés permettent de balayer une gamme de TEL dont les valeurs sont comprises entre 0,02 eV/Å (correspondant au domaine de la radiolyse gamma) et 15 eV/Å (correspondant au domaine de radiolyse alpha induit par des actinides).

### 3.3. Méthodologie

#### 3.3.1. Préparation des essais

Pour les essais d'irradiation externe, les poudres de matériaux organiques ont été pressées avec une presse manuelle similaire à celle utilisée pour les irradiations alpha (Figure 47), mais avec un outil de 20 mm de diamètre. Les dimensions des pastilles ont été ajustées à l'expérience. Un diamètre de 20 mm a été choisi pour être en accord avec le diamètre de la fenêtre d'entrée du faisceau de la cellule de radiolyse. Une épaisseur de 5 mm correspondant à une pression sous 20 MPa de 1,5 g de poudre est parue suffisante pour le transport et la manipulation des pastilles. Ces pastilles sont insérées dans l'encoche du support en PEEK (Figure 58) spécialement fabriqué pour ces expériences.

Le support est placé face au faisceau d'ions dans une cellule de radiolyse hermétique permettant de stocker les gaz pendant le temps de la radiolyse avant de les analyser grâce à une  $\mu$ -GC couplée à un spectromètre de masse. Les cellules de radiolyse ont été conditionnées sous deux atmosphères : Ar/1%Ne (atmosphère inerte) et air (atmosphère oxydante). Ces essais ont permis de déterminer l'effet de l'atmosphère sur la production de gaz et le mécanisme de radiolyse associé.

#### 3.3.2. Conditionnement des cellules

Pour conditionner les cellules PEEK sous atmosphère inerte, un dispositif spécial a été mis en œuvre pour pouvoir être utilisé sur place (Figure 61) avec une arrivée de gaz, une pompe à vide et un pot tampon. Ce montage permet de réaliser des cycles successifs de mise sous vide

et sous gaz (6 fois) afin de diminuer la quantité d'air dans la cellule. La pression finale au sein de la cellule est d'environ 1,2 bar.

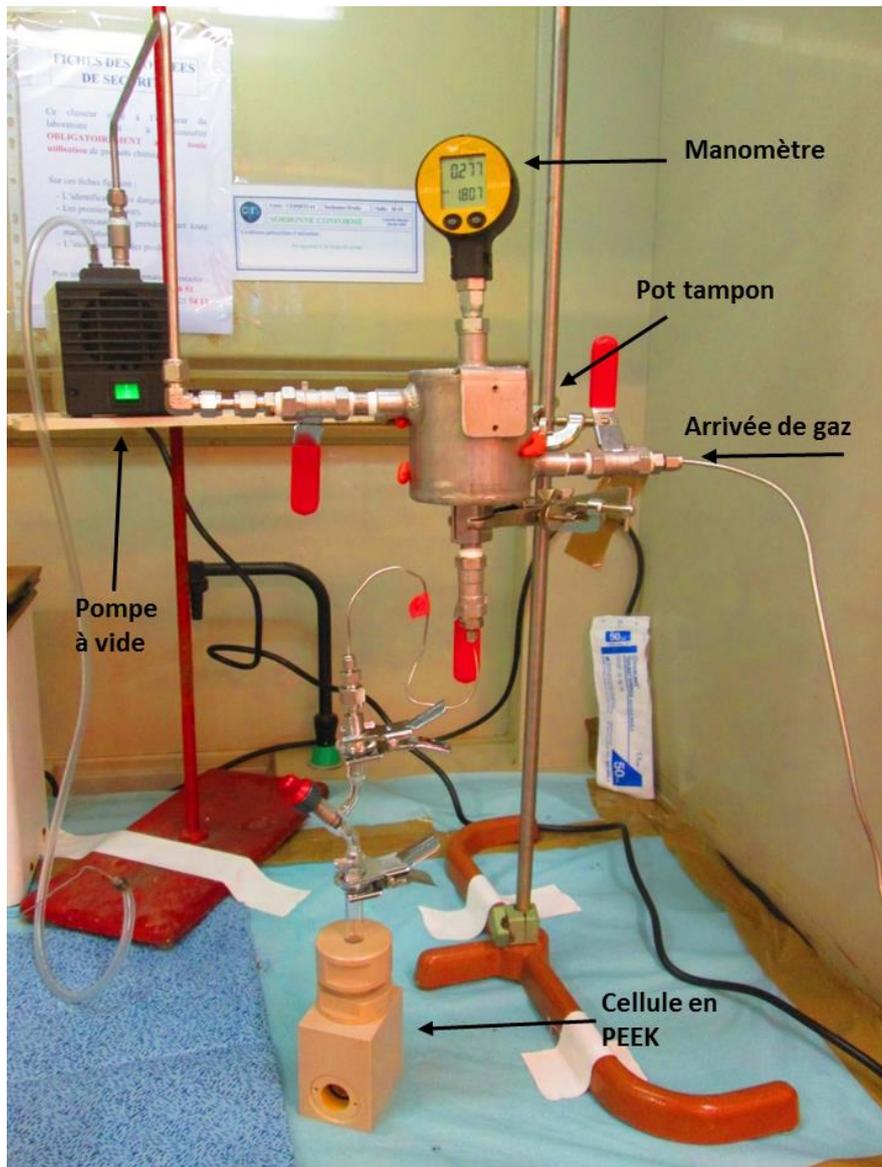


Figure 61: Dispositif de conditionnement de la cellule de radiolyse

Les cellules mises sous air n'ont pas besoin d'être conditionnées (air du laboratoire).

Des essais préliminaires d'irradiation de ces atmosphères d'irradiation ont été réalisés pour déterminer les quantités de gaz produits par radiolyse. L'atmosphère neutre produit moins d'1% de gaz d'intérêt et l'irradiation de l'air engendre moins de 3% de gaz d'intérêt (essentiellement du  $\text{CO}_2$ ). La contribution de ces atmosphères aux gaz de radiolyse est jugée négligeable sur les résultats de rendements gazeux et sera donc ignorée par la suite.

### 3.3.3. Etalonnage du faisceau d'hélions

La ligne 2 du cyclotron du CEMHTI comprend plusieurs outils permettant de contrôler le faisceau de particules. La ligne de sortie du faisceau possède une chambre d'ionisation pour quantifier la charge transportée par le faisceau et une cage de Faraday interne pour

déterminer l'intensité du faisceau. Une cage de Faraday dite externe est ajoutée en bout de ligne afin de connaître plus précisément l'intensité du faisceau qui sera déposée sur la surface de la pastille. En effet, une perte non négligeable de l'intensité du faisceau due à la focalisation peut se produire entre la mesure interne et la mesure externe.

Lors du tir, la donnée de l'intensité du faisceau, obtenue au moyen de la cage de Faraday externe, n'est plus disponible car le module est remplacé par l'échantillon. L'ajustement du faisceau se fait alors sur la mesure dans la chambre d'ionisation.

Il est donc primordial de réaliser un étalonnage reliant l'intensité déposée par le faisceau dans la chambre d'ionisation à l'intensité du faisceau en sortie de ligne ( $R = \frac{I_{\text{chambre ionisation}}}{I_{\text{Faraday externe}}}$ ). Par ailleurs, l'étalonnage permet de vérifier la proportionnalité entre l'intensité et la charge mesurée dans la chambre d'ionisation, et la linéarité des intensités mesurées en externe et en interne par la cage de Faraday interne (Figure 62). Le contrôle de ces paramètres permet de s'assurer de la bonne stabilité du faisceau.

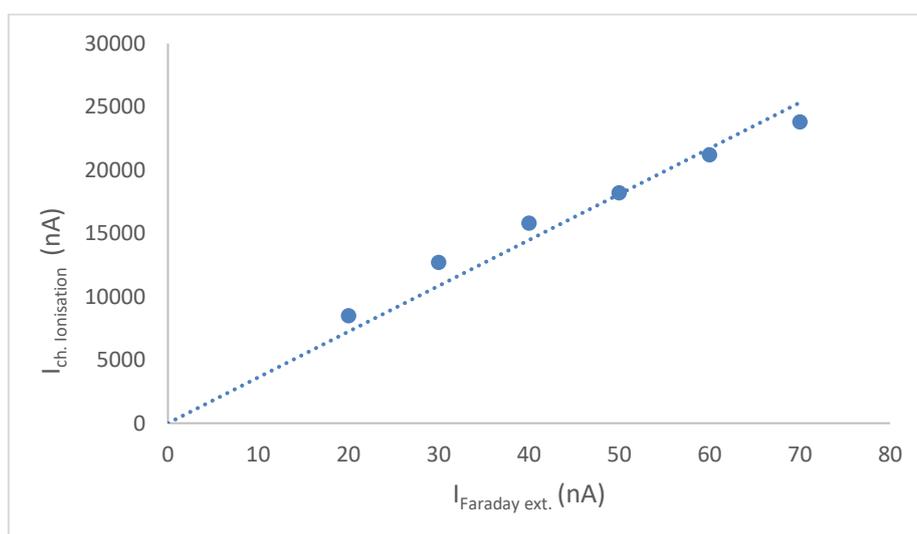


Figure 62: Courbe d'étalonnage du faisceau de particules CEMHTI

Les pastilles ont été irradiées sur des temps allant de 1 à 60 min. Les gaz produits sont analysés par  $\mu$ -GC afin de déterminer des vitesses de production, de la même manière que lors des irradiations alpha  $\text{PuO}_2$ . Les rendements de production de gaz sont ensuite calculés à partir de ces vitesses et de l'énergie reçue par les pastilles.

### 3.4. Calcul de l'énergie reçue par le composé organique sous faisceau d'hélions

Avant chaque tir de faisceau, le courant est mesuré dans la chambre d'ionisation et dans la cage de Faraday interne pour s'assurer de la bonne stabilité du faisceau, et après chaque tir, la charge totale mesurée dans la chambre d'ionisation est notée. A partir de cette valeur de charge recensée par la chambre d'ionisation, il est possible de déterminer la charge

développée à la surface de l'échantillon grâce au facteur  $R \left( \frac{I_{chambre\ ionisation}}{I_{Faraday\ externe}} \right)$ . A partir de cette valeur de charge, il est possible de déterminer le nombre d'hélions ayant impacté la pastille :

$$N_{hélions} = \frac{C_{chambre\ ionisation}}{2 \cdot |e|}$$

$C_{chambre\ ionisation}$  étant la charge développée dans la chambre d'ionisation lors d'un tir de faisceau de temps  $t$ , et  $|e|$  représente la charge élémentaire d'un électron ( $1,602 \cdot 10^{-19}$  C). L'échantillon étant irradié par des hélions ( $He^{2+}$ ), la charge à la surface de la pastille est divisée par 2 fois la charge élémentaire pour obtenir le nombre d'hélions impactant la surface.

Pour calculer l'énergie reçue par l'échantillon, il faut multiplier le nombre d'hélions  $N_{hélions}$  par l'énergie des particules entrant en contact avec la surface de cet échantillon (voir Tableau 13).

### 3.5. Grille expérimentale

La grille expérimentale des essais d'irradiation externe réalisés sur le cyclotron du CEMHTI est présentée dans le Tableau 14.

Tableau 14: Grille expérimentale des irradiations aux hélions (CEMHTI)

Composé	Energie	Atmosphère	1'	2'	5'	10'	20'	40'	60'
Acide stéarique (AcSt)	28 MeV	Ar/1%Ne	X	X	X	X	X		
		Air	X	X	X	X	X		
	45 MeV	Ar/1%Ne	X	X	X	X	X		
		Air	X	X	X	X	X		
Stéarate de zinc (StZn)	28 MeV	Ar/1%Ne	X	X	X	X	X	X	X
		Air	X	X	X	X	X	X	X
	45 MeV	Ar/1%Ne	X	X	X	X	X	X	
		Air	X	X	X	X	X		X

Une attention particulière est mise sur les faibles temps d'irradiation afin de déterminer au mieux les vitesses initiales de production des gaz. Les temps plus longs (40 et 60 minutes) ont été réalisés pour confirmer certains résultats obtenus sur les temps plus courts et déterminer l'évolution de la production de gaz.

Afin d'avoir des énergies totales reçues par les composés proches, quelle que soit l'énergie incidente du rayonnement, l'intensité (flux de particules) a été diminuée (de 10 nA à 3 nA) en passant des hélions de 28 MeV à ceux de 45 MeV.

## 4. Cinétique de formation des gaz de radiolyse

Les vitesses de production sont déterminées pour chaque type d'irradiation sur les cinq gaz principaux (Tableau 15) : dihydrogène (H<sub>2</sub>), monoxyde de carbone (CO), dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), méthane (CH<sub>4</sub>) et éthane (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>). Les courbes de quantité de gaz dégagée en fonction du temps pour chaque lot sont présentées en Annexe 5.

Tableau 15: Résultats de vitesses de production de gaz (en %vol.j<sup>-1</sup>) pour les poudres irradiées par PuO<sub>2</sub>

Lot de PuO <sub>2</sub>	Configuration	Composé organique	v <sub>0</sub> (H <sub>2</sub> )	v <sub>0</sub> (CO)	v <sub>0</sub> (CO <sub>2</sub> )	v <sub>0</sub> (CH <sub>4</sub> )	v <sub>0</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )
1	plan/plan	StZn	0,0259	0,0029	0,0061	0,00041	0,00043
2	plan/plan	StZn	0,0952	0,0061	0,008	0,001	0,0008
3	plan/plan	StZn	0,0266	0,0016	0,006	0,0003	0,0004
4	plan/plan	AcSt	0,0514	0,0081	0,0431	0,0006	0,00003
	mélange	StZn	0,0928	0,008	0,035	0,0013	< limite de détection
5	plan/plan	StZn	0,0979	0,0165	0,0213	0,0008	< limite de détection
	mélange	StZn	0,0848	0,0252	0,0794	0,0023	< limite de détection

Il est possible qu'une partie du H<sub>2</sub> produit provienne de la radiolyse de l'eau présente à la surface du PuO<sub>2</sub>. Des essais préliminaires d'analyses de gaz ont été réalisés sur PuO<sub>2</sub> sous forme de pastille et de poudre. Des vitesses de dégagement de 8,13.10<sup>-4</sup> %vol.j<sup>-1</sup> par pastille et 1,03.10<sup>-4</sup> %vol.j<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup> de PuO<sub>2</sub> pour une poudre avec un débit de dose de 2,1 Gy/s ont été déterminées. Les vitesses de production de H<sub>2</sub> ont été recalculées en retranchant la quantité produite par PuO<sub>2</sub>. Les quantités de gaz produites à v<sub>0</sub> par la radiolyse de l'eau de surface représentent entre 4 et 16 % du H<sub>2</sub> produit lors des irradiations plan/plan, et entre 1,1 et 1,5 % pour les mélanges de poudres.

Les rendements calculés pour les deux types d'expérience sont présentés dans le Tableau 16 et le Tableau 17. Les calculs des valeurs d'incertitude sont reportés en Annexe 6. Les résultats seront discutés en fonction de différents paramètres (isotopie, configuration, atmosphère, composé et TEL) dans la suite de ce chapitre.

D'autres gaz sont observés (alcènes et alcynes) lors des radiolyses au CEMHTI car les doses déposées sont plus importantes, et grâce à l'utilisation de modules de μ-GC supplémentaires (PoraPlot U et OV-1). Les quantités sont très faibles et les rendements associés (difficilement calculables) ne sont pas indiqués dans le Tableau 17.

Tableau 16: Résultats de rendements gazeux initiaux (en  $10^{-7}$  mol/J) pour les poudres irradiées par  $\text{PuO}_2$

Lot de $\text{PuO}_2$	Configuration	Composé organique	$G_0(\text{H}_2)$	$G_0(\text{CO})$	$G_0(\text{CO}_2)$	$G_0(\text{CH}_4)$	$G_0(\text{C}_2\text{H}_6)$
1	plan/plan	StZn	$2,9 \pm 0,5$	$0,40 \pm 0,14$	$0,82 \pm 0,24$	$0,055 \pm 0,017$	$0,058 \pm 0,021$
2	plan/plan	StZn	$4,1 \pm 0,7$	$0,27 \pm 0,10$	$0,35 \pm 0,10$	$0,045 \pm 0,014$	$0,035 \pm 0,013$
3	plan/plan	StZn	$3,4 \pm 0,5$	$0,23 \pm 0,08$	$0,87 \pm 0,26$	$0,043 \pm 0,013$	$0,058 \pm 0,020$
4	plan/plan	AcSt	$3,7 \pm 0,6$	$0,62 \pm 0,22$	$3,3 \pm 0,9$	$0,046 \pm 0,014$	$0,0021 \pm 0,0007$
	mélange	StZn	$2,0 \pm 0,5$	$0,17 \pm 0,04$	$0,74 \pm 0,14$	$0,028 \pm 0,007$	< limite de détection
5	plan/plan	StZn	$4,1 \pm 0,7$	$0,70 \pm 0,25$	$0,89 \pm 0,26$	$0,034 \pm 0,010$	< limite de détection
	mélange	StZn	$1,2 \pm 0,3$	$0,27 \pm 0,07$	$0,91 \pm 0,17$	$0,025 \pm 0,006$	< limite de détection

Tableau 17: Résultats de rendements gazeux (en  $10^{-7}$  mol/J) initiaux obtenus lors des irradiations externes au CEMHTI

Composé	Energie initiale du rayon	Atmosphère	$G_0(\text{H}_2)$	$G_0(\text{CO})$	$G_0(\text{CO}_2)$	$G_0(\text{CH}_4)$	$G_0(\text{C}_2\text{H}_6)$
Acide Stéarique	28 MeV	Ar/1%Ne	$3,4 \pm 1,0$	$0,35 \pm 0,10$	$3,5 \pm 1,0$	$0,019 \pm 0,005$	$0,014 \pm 0,004$
		Air	$3,6 \pm 1,0$	$0,37 \pm 0,11$	$4,4 \pm 1,3$	$0,024 \pm 0,007$	$0,016 \pm 0,005$
	45 MeV	Ar/1%Ne	$2,7 \pm 0,3$	$0,23 \pm 0,03$	$5,1 \pm 0,6$	$0,017 \pm 0,002$	$0,010 \pm 0,001$
		Air	$3,3 \pm 0,4$	$0,25 \pm 0,03$	$6,2 \pm 0,8$	$0,018 \pm 0,002$	$0,013 \pm 0,002$
Stéarate de zinc	28 MeV	Ar/1%Ne	$4,2 \pm 1,2$	$0,20 \pm 0,06$	$1,5 \pm 0,4$	$0,019 \pm 0,005$	$0,010 \pm 0,003$
		Air	$4,0 \pm 1,1$	$0,14 \pm 0,04$	$2,1 \pm 0,6$	$0,017 \pm 0,005$	$0,012 \pm 0,003$
	45 MeV	Ar/1%Ne	$2,9 \pm 0,4$	$0,065 \pm 0,008$	$1,1 \pm 0,1$	$0,014 \pm 0,002$	$0,010 \pm 0,001$
		Air	$3,2 \pm 0,4$	$0,075 \pm 0,009$	$1,6 \pm 0,2$	$0,014 \pm 0,002$	$0,016 \pm 0,002$

#### 4.1. Effet de l'isotopie

L'utilisation de différents lots de  $\text{PuO}_2$  permet la comparaison des vitesses de formation des gaz de radiolyse en fonction du débit de dose. La Figure 63 montre que la vitesse de formation de  $\text{H}_2$  varie en fonction du lot de  $\text{PuO}_2$  employé, et augmente avec le débit de dose imposé

par PuO<sub>2</sub>. La cinétique de dégagement des gaz est dépendante de l'isotopie du PuO<sub>2</sub> et de l'énergie absorbée par le stéarate de zinc. Seul H<sub>2</sub> est présenté ici car c'est le gaz formé en majorité et donc sur lequel la différence de cinétique est la plus facilement observable. Les courbes de vitesse et les valeurs associées, pour chaque gaz et chaque lot, sont reportées en Annexe 5.

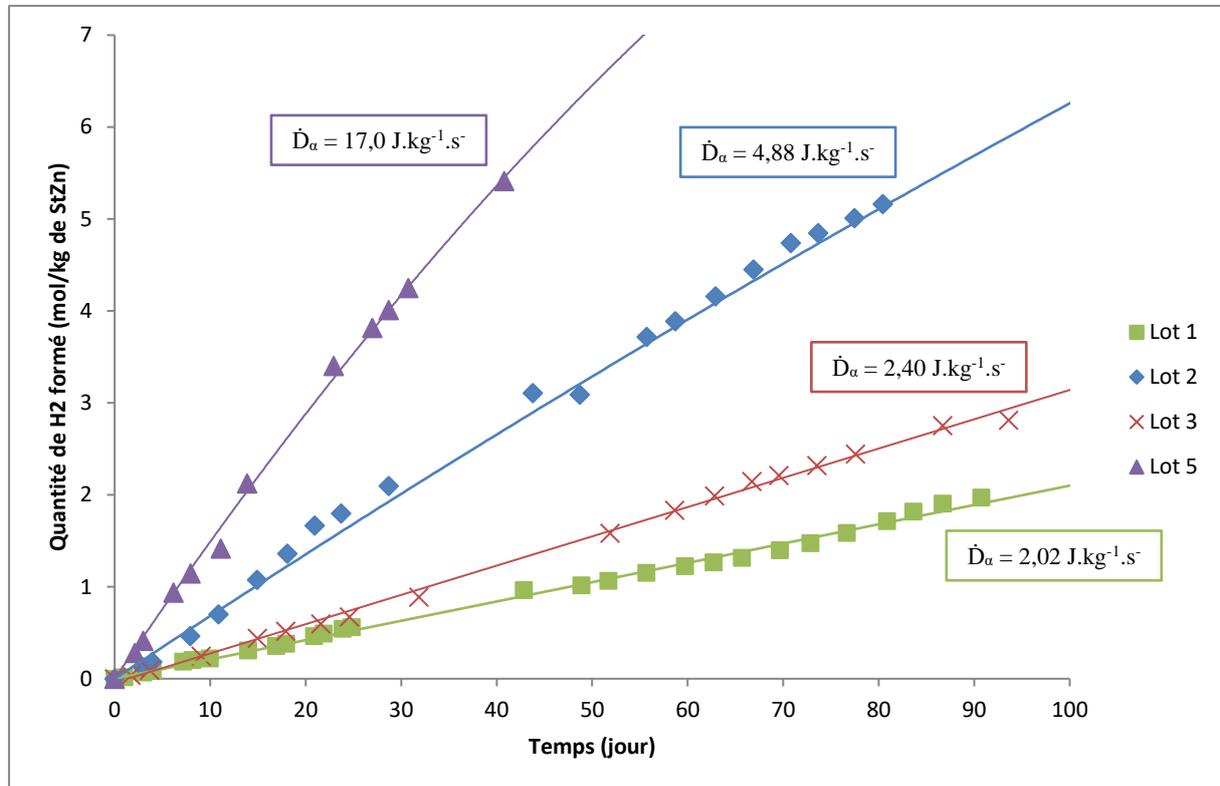


Figure 63: Evolution de la quantité de H<sub>2</sub> dégagée par le stéarate de zinc en configuration plan/plan en fonction du lot de plutonium utilisé

L'allure des courbes du lot 1 et du lot 3, linéaire, est différente de celle des lots 2 et 5, qui sont les lots les plus dosants. La variation de ces courbes montre que les quantités de gaz produits tendent vers une limite pour des temps très longs, et donc pour des doses déposées très importantes. Malheureusement, le plateau où la quantité de H<sub>2</sub> mesurée serait nulle n'a jamais été atteint dans le cadre de cette étude. Si les quantités de H<sub>2</sub> dégagées sont rapportées à la dose reçue, des courbes linéaires sont observées quel que soit le lot mis en contact avec le stéarate de zinc (Figure 64).

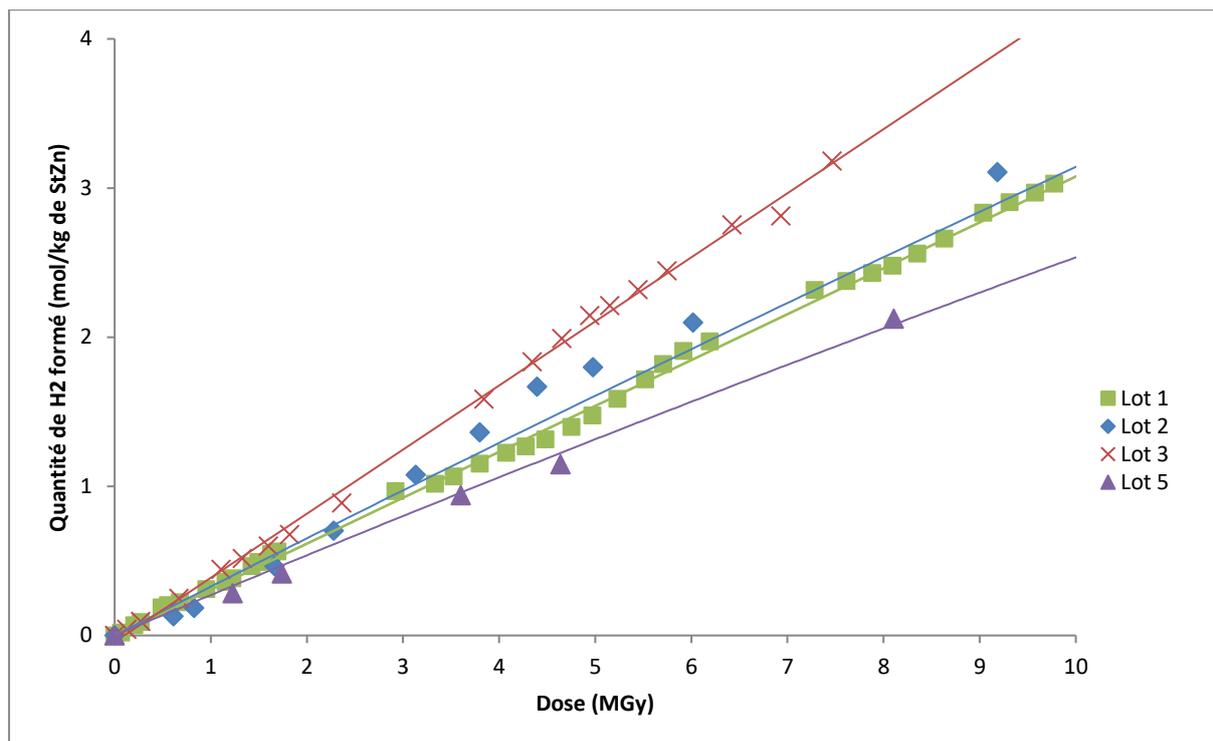


Figure 64: Variation de la quantité de H<sub>2</sub> produit en fonction de la dose reçue en configuration plan/plan pour les 4 lots de PuO<sub>2</sub> [47]

Le Tableau 18 donne les valeurs de rendements apparents  $G_0$  pour les cinq gaz principaux avec les valeurs de débit de dose  $\alpha$  calculés par gramme de PuO<sub>2</sub>.

Tableau 18: Rendements de production de gaz pour le stéarate de zinc en fonction du lot de plutonium utilisé en configuration plan/plan et du débit de dose  $\alpha$

Lot de PuO <sub>2</sub>	Débit de dose $\alpha$ (J.kg <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	$G_0(\text{H}_2)$	$G_0(\text{CO})$	$G_0(\text{CO}_2)$	$G_0(\text{CH}_4)$	$G_0(\text{C}_2\text{H}_6)$
1	2,02	2,9 ± 0,5	0,40 ± 0,14	0,82 ± 0,24	0,055 ± 0,017	0,058 ± 0,021
2	4,88	4,1 ± 0,7	0,27 ± 0,10	0,35 ± 0,10	0,045 ± 0,014	0,035 ± 0,013
3	2,40	3,4 ± 0,5	0,23 ± 0,08	0,87 ± 0,25	0,043 ± 0,013	0,058 ± 0,020
5	17,0	4,1 ± 0,7	0,70 ± 0,25	0,89 ± 0,26	0,034 ± 0,010	< limite de détection

Les résultats montrent que l'isotopie, et donc le débit de dose, n'influe pas sur les rendements de production de gaz. Les cinétiques de formation de gaz sont dépendantes du débit de dose de l'oxyde de plutonium utilisé, mais les rendements des différents gaz sont équivalents quel

que soit le lot de PuO<sub>2</sub>. Ces résultats sont cohérents car le mécanisme de dégradation radiolytique reste le même. Cependant, les résultats pour le CO<sub>2</sub> du lot 2 et le C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> du lot 5 sont plus faibles que les autres, pour des raisons encore inexpliquées.

## 4.2. Effet du cation métallique

Le même dispositif d'irradiation en configuration plan/plan a été mis en œuvre pour irradier de l'acide stéarique. Les gaz formés sont de même nature. Leur cinétique de formation est présentée sur la Figure 65.

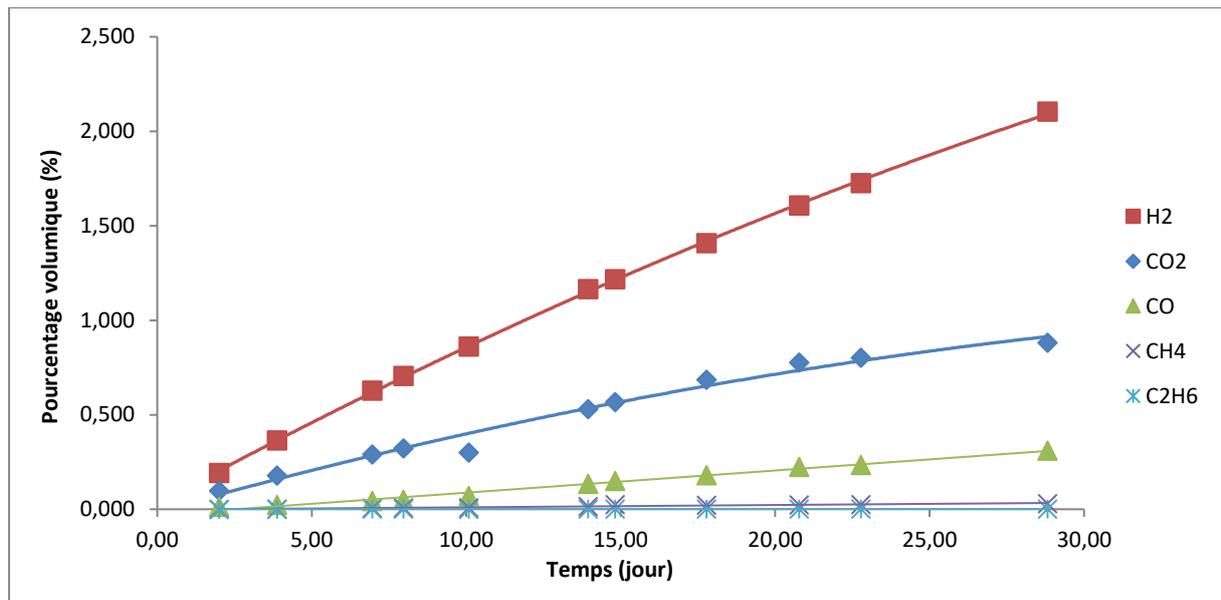


Figure 65: Evolution de la quantité de gaz dégagé par l'acide stéarique en configuration plan/plan avec le lot 4 de plutonium

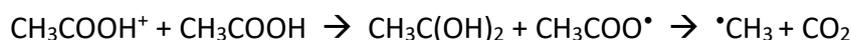
Le Tableau 19 présente les résultats de rendements de production de gaz obtenus pour l'acide stéarique, en comparaison à ceux déjà acquis pour le stéarate de zinc.

Tableau 19: Rendements de production de gaz pour l'acide stéarique et le stéarate de zinc (valeurs moyennes)

Poudre	G <sub>0</sub> (H <sub>2</sub> )	G <sub>0</sub> (CO)	G <sub>0</sub> (CO <sub>2</sub> )	G <sub>0</sub> (CH <sub>4</sub> )	G <sub>0</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )
Acide stéarique	3,7 ± 0,6	0,62 ± 0,22	3,3 ± 0,9	0,046 ± 0,014	0,0021 ± 0,0007
Stéarate de zinc	3,6 ± 0,6	0,40 ± 0,14	0,73 ± 0,25	0,044 ± 0,013	0,038 ± 0,018

Le tableau montre que les rendements sont équivalents pour tous les gaz, excepté pour CO<sub>2</sub>. Le rendement de production de CO<sub>2</sub> est beaucoup plus important pour l'acide stéarique et se forme en quantité quasiment égale à celui du dihydrogène. Cette différence peut s'expliquer

par le fait que dans le cas du stéarate, la fonction carboxylate est plus stable du fait de la configuration en tétraèdre autour du métal et des interactions entre les atomes d'oxygène et le zinc. Ayscough et al. [48], à travers l'étude de la radiolyse de l'acide acétique par résonance paramagnétique électronique, ont proposé le mécanisme de formation de CO<sub>2</sub> suivant :



Le cation CH<sub>3</sub>COOH<sup>+</sup> provient de l'ionisation de la molécule par effet primaire de l'irradiation. Ce mécanisme n'est pas possible avec le stéarate de zinc car il n'y a pas de liaisons hydrogène pour initier la réaction : des différences de rendement semblables ont été observées entre l'acide acétique et l'acétate de potassium [49], et notamment sur le dioxyde de carbone (facteur 10). Dans le cas de l'acide, les chaînes sont liées entre elles par des liaisons hydrogène qui sont faibles, et avec une charge induite par radiolyse localisée sur la fonction carboxylate, alors que l'acétate de potassium possède des liaisons électrostatiques fortes entre les chaînes. L'énergie absorbée dans la structure est rapidement dissipée par migration de l'électron formé par ionisation jusqu'à se recombiner avec un trou, sans changement chimique. Les espèces ioniques sont formées plus difficilement dans l'acétate de potassium, elles sont moins stables.

### 4.3. Effet de la configuration

Des études de radiolyse sur le stéarate de zinc ont également été réalisées sous forme de poudre, en mélangeant une petite quantité de stéarate de zinc dans une poudre de PuO<sub>2</sub>. Les rendements radiolytiques apparents initiaux des différents gaz déterminés avec la méthode de calcul n°1 dans le cas d'un mélange StZn/PuO<sub>2</sub> sont donnés dans le Tableau 20.

Tableau 20: Résultats de rendements radiolytiques gazeux pour le stéarate de zinc en mélange

Lot de Pu	Débit de dose α (Gy.s <sup>-1</sup> )	G <sub>0</sub> (H <sub>2</sub> )	G <sub>0</sub> (CO)	G <sub>0</sub> (CO <sub>2</sub> )	G <sub>0</sub> (CH <sub>4</sub> )	G <sub>0</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )
4	13,3	2,0 ± 0,5	0,17 ± 0,04	0,74 ± 0,14	0,028 ± 0,007	< seuil de détection
5	46,5	1,2 ± 0,3	0,27 ± 0,07	0,91 ± 0,17	0,025 ± 0,006	< seuil de détection

Une incertitude de 25% est prise ici au vu des hypothèses employées lors de la détermination du débit de dose absorbé par le stéarate de zinc.

Comme pour la configuration plan/plan, les rendements pour les différentes espèces sont proches quels que soient le lot de plutonium utilisé et le débit de dose. Un petit écart existe entre les résultats de dégagement de dihydrogène, mais il reste relativement faible. Il n'a pas

été possible de mesurer des surfaces de pic pour l'éthane car la quantité formée est inférieure à la limite de détection.

Le Tableau 21 récapitule les résultats obtenus pour la radiolyse du stéarate de zinc au contact du PuO<sub>2</sub>. La comparaison des configurations montre que les rendements en dioxyde de carbone restent similaires, alors que les rendements en dihydrogène, monoxyde de carbone et en alcanes sont plus faibles (facteur 2 à 3 pour H<sub>2</sub>, CO et CH<sub>4</sub>, facteur 50 pour C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> pour le lot 4) dans la configuration mélange.

Tableau 21: Rendements radiolytiques gazeux du stéarate de zinc en configuration mélange (or) et en configuration plan/plan (bleu)

Lot de Pu	Débit de dose $\alpha$ (J.kg <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	G <sub>0</sub> (H <sub>2</sub> )	G <sub>0</sub> (CO)	G <sub>0</sub> (CO <sub>2</sub> )	G <sub>0</sub> (CH <sub>4</sub> )	G <sub>0</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )
4	4,89	2,0 ± 0,5	0,17 ± 0,04	0,74 ± 0,14	0,028 ± 0,007	< seuil de détection
5	17,0	1,2 ± 0,3	0,27 ± 0,07	0,91 ± 0,17	0,025 ± 0,006	< seuil de détection
1	2,02	2,9 ± 0,5	0,40 ± 0,14	0,82 ± 0,24	0,055 ± 0,017	0,058 ± 0,021
2	4,88	4,1 ± 0,7	0,27 ± 0,10	0,35 ± 0,10	0,045 ± 0,014	0,035 ± 0,013
3	2,40	3,4 ± 0,5	0,23 ± 0,08	0,87 ± 0,25	0,043 ± 0,013	0,058 ± 0,020
5	17,0	4,1 ± 0,7	0,70 ± 0,25	0,89 ± 0,26	0,034 ± 0,010	< limite de détection

Seul le lot 5 a été utilisé dans les 2 configurations. Pour comparer de manière plus précise l'effet de la configuration, il convient alors d'étudier les résultats du lot 5. Sur ce lot de plutonium, seuls le dihydrogène et le monoxyde de carbone montrent une différence de rendements. Ces variations dans les valeurs de rendement peuvent s'expliquer par le changement d'interaction PuO<sub>2</sub>/StZn. Le changement de configuration conduit à une interface différente entre les deux matériaux. La surface de contact est beaucoup plus importante en configuration mélange où chaque grain de stéarate de zinc est entouré de plusieurs grains de PuO<sub>2</sub>. La surface du PuO<sub>2</sub> est notamment très réactive vis-à-vis du dihydrogène qui peut venir se fixer sur cette surface avant d'être à nouveau dissocié par radiolyse et entraîner la formation de nouveaux produits de radiolyse gazeux ou non gazeux. La chimie de surface du PuO<sub>2</sub> en interface solide/gaz est complexe et demeure encore mal décrite. Des études de réactivité de surface du PuO<sub>2</sub> vis-à-vis de H<sub>2</sub> et d'autres gaz ont été menées et sont toujours en cours [50]. Le dioxyde de plutonium semble également développer une forte affinité pour

le monoxyde de carbone, ce qui expliquerait la forte diminution de rendement en passant de la configuration plan/plan à la configuration mélange.

Les différences de rendement peuvent également s'expliquer par la différence de densité entre les deux configurations. Dans le cas de la configuration plan/plan, les gaz créés peuvent être confinés dans les pastilles et présenter une mobilité moindre. Le confinement des gaz tendrait à favoriser les réactions de second ordre. Cette hypothèse pourrait expliquer que le rendement de CO<sub>2</sub> est identique pour les deux configurations, car son mécanisme de formation est un mécanisme du premier ordre, comme montré lors de la radiolyse des acides carboxyliques, par décarboxylation du radical RCOO<sup>•</sup> [24]. Les variations des rendements de H<sub>2</sub> et de CH<sub>4</sub> sont identiques pour une configuration donnée. Les radicaux H<sup>•</sup> et CH<sub>3</sub><sup>•</sup> sont formés avant d'arracher des atomes d'hydrogène le long de la chaîne carbonée par des réactions du premier et du second ordre, comme vu pour la formation de H<sub>2</sub> [34]. Ainsi, le rendement de ces produits est deux à trois fois plus important en phase dense (pastille). La différence importante pour l'éthane entre les deux configurations est difficile à expliquer. Il est possible que l'éthane soit formé par coupures successives de la chaîne carbonée. La densité de la poudre étant moins importante, la probabilité d'irradier plusieurs fois la même molécule est beaucoup plus faible. Le mécanisme de formation de CO est complexe à déterminer, c'est pourquoi il est difficile de justifier la différence de rendements observée en fonction de la configuration.

#### 4.4. Effet de l'atmosphère

Les rendements de production de gaz pour les irradiations externes aux hélions dans deux atmosphères différentes sont rapportés Tableau 22.

Tableau 22: Rendements de production de gaz pour le stéarate de zinc en fonction de l'atmosphère d'irradiation au cyclotron du CEMHTI avec un faisceau d'hélions à 28 MeV

Conditions	G <sub>0</sub> (H <sub>2</sub> )	G <sub>0</sub> (CO)	G <sub>0</sub> (CO <sub>2</sub> )	G <sub>0</sub> (CH <sub>4</sub> )	G <sub>0</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )
Ar/1%Ne	4,2 ± 1,2	0,20 ± 0,06	1,5 ± 0,4	0,019 ± 0,005	0,010 ± 0,003
Air	4,0 ± 1,1	0,14 ± 0,04	2,1 ± 0,6	0,017 ± 0,005	0,012 ± 0,003

L'incertitude est donnée à 30% de la valeur obtenue, principalement à cause du faisceau incident qui est difficile à maîtriser et peut varier au cours des irradiations (erreur de 10% sur le rapport d'intensité R), et de l'épaisseur variable de la fenêtre de la cellule (voir 3.2.3.).

Globalement, l'atmosphère d'irradiation a peu d'effet sur les gaz produits et les quantités de matières générées.

## 4.5. Effet du transfert d'énergie linéique

A travers les irradiations réalisées dans cette étude, complétées par les données de la littérature, il est possible de comparer des résultats d'irradiation du stéarate de zinc avec des TEL différents : irradiations gamma, aux hélions, aux alpha Pu et aux ions argon. Les irradiations gamma ont été réalisées à IONISOS (Dagneux) sur de la poudre contenue dans une ampoule en verre conçue pour préserver l'échantillon sous atmosphère d'hélium. Plusieurs doses ont été appliquées : 1 et 2 MGy. Les irradiations aux ions ( $^{36}\text{Ar}$  à 89,3 MeV/Å) ont été menées au GANIL (Caen) sur des pastilles très fines de stéarate de zinc, de telle sorte que les particules envoyées puissent traverser l'échantillon. Ces irradiations ont été réalisées sous atmosphère d'hélium à des doses de 4 et 20 MGy. Le Tableau 23 rassemble les résultats des rendements de production de gaz obtenus lors de ces différentes campagnes d'irradiation.

Tableau 23: Récapitulatif des rendements de production (molécules/100 eV) de gaz sous atmosphère inerte pour les différents types d'irradiations, avec leur TEL

Irradiations	TEL (eV/Å)	Atmosphère	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
Gamma	0,02	Hélium	1,6	0,1	0,7	0,013	
Hélions 45 MeV	4,05	Ar/1%Ne	2,9	0,065	1,1	0,014	0,010
Hélions 28 MeV	11,5	Ar/1%Ne	4,2	0,20	1,5	0,019	0,010
Alpha Pu	15	Ar/1%Ne	3,6	0,40	0,73	0,044	0,038
Ions ( $^{36}\text{Ar}/89,3$ MeV)	29,7	Hélium	2	0,11	0,57	0,016	

Les rendements donnés pour les irradiations alpha issues de PuO<sub>2</sub> sont les valeurs moyennes obtenues lors des irradiations plan/plan. Les analyses sur l'éthane n'ont pas été faites lors des irradiations gamma et aux ions.

Les résultats montrent que le TEL a un effet sur les rendements gazeux. De manière générale, ceux-ci augmentent avec le TEL avant de diminuer à très fort TEL (ions) (Figure 66).

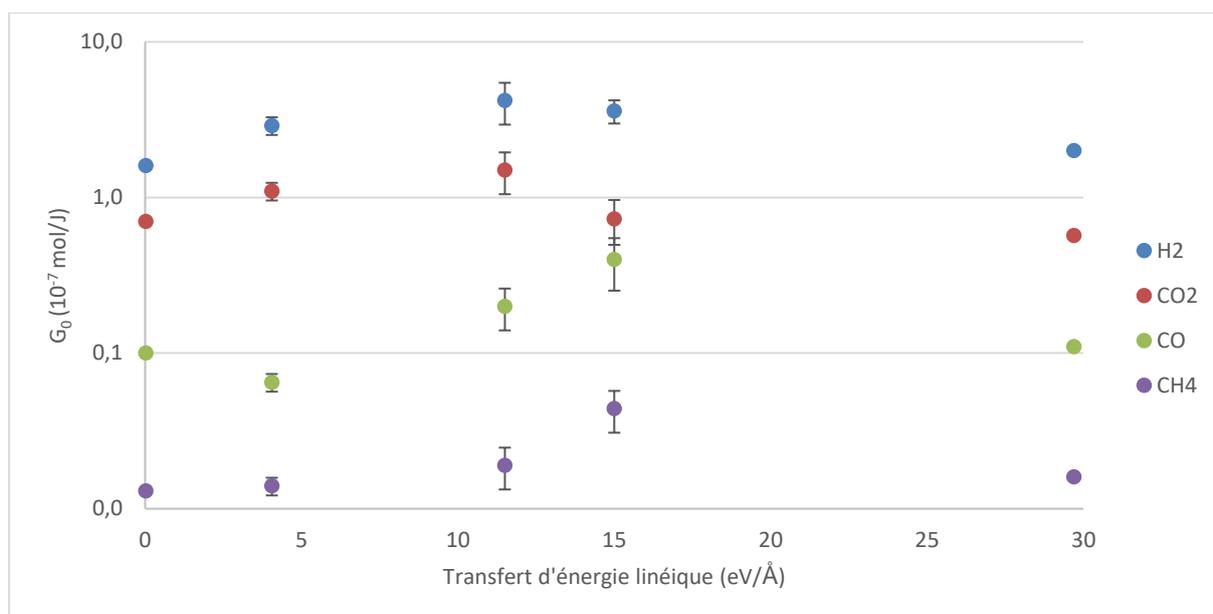


Figure 66: Variation du rendement initial en fonction du TEL pour les principaux gaz issus de la radiolyse du stéarate de zinc

Ce phénomène a déjà été observé par G. Garaix [21] ainsi que par Roth et LaVerne [51] sur la formation de peroxyde d'hydrogène lors de la radiolyse de l'eau. Ils expliquent l'allure de cette courbe par le fait qu'en augmentant le TEL, une énergie de plus en plus importante est libérée dans la trace excitation-ionisation, avec production de radicaux en plus grande quantité. Mais, au-delà d'une certaine valeur de TEL, la concentration en radicaux devient trop importante, ce qui favorise largement les recombinaisons, diminuant ainsi la quantité de gaz produits.

## 4.6. Conclusions

La radiolyse du stéarate de zinc par le dioxyde de plutonium conduit principalement à la formation de dihydrogène par rupture de liaisons C-H le long de la chaîne carbonée. Le nombre de liaisons C-H étant très important au sein du stéarate de zinc, du fait de ses longues chaînes carbonées, celles-ci sont majoritairement impactées. Comme il a été vu dans la littérature [34], cette rupture de liaison entraîne la formation de radicaux H<sup>•</sup> qui se recombinent entre eux pour former du H<sub>2</sub>, et des radicaux C<sup>•</sup> le long de la chaîne carbonée. Ces radicaux se recombinent ensuite pour former des doubles liaisons ou des ramifications avec les chaînes adjacentes (réticulation). Les seuls résultats sur les gaz ne permettent pas de quantifier la part de doubles liaisons et de réticulation dans les composés irradiés. C'est pourquoi des analyses complémentaires du composé irradié sont nécessaires.

Les valeurs de rendement obtenues avec le dihydrogène pour le stéarate de zinc et l'acide stéarique sont cohérentes avec les données de la littérature sur le polyéthylène (entre 3 et 4.10<sup>-7</sup> mol/J [52]–[54]) et sur les acides carboxyliques (entre 1,8 et 4,1. 10<sup>-7</sup> mol/J [53]). Cet accord pour les deux composés conforte les hypothèses de calcul appliquées pour déterminer les énergies reçues par les composés organiques.

Le dioxyde de carbone est le second produit majoritaire formé lors de l'irradiation du stéarate de zinc. Les produits oxygénés ne peuvent provenir que de la fonction carboxylate du stéarate car l'irradiation est réalisée sous atmosphère inerte. La fonction carboxylate est attaquée préférentiellement du fait de sa forte densité électronique. Le dégagement de  $\text{CO}_2$  est beaucoup plus important pour l'acide stéarique que pour le stéarate de zinc. Dans les acides carboxyliques, le premier radical formé (en majorité) est le radical  $\text{RCOO}^\bullet$  [5], en raison de la rupture facile de la liaison O-H à cause de la labilité du proton acide. La décarboxylation du radical  $\text{RCOO}^\bullet$  semble se faire plus facilement dans l'acide stéarique pour former  $\text{CO}_2$ . En effet dans le stéarate de zinc il est probable que le polyèdre de coordination tétraédrique autour de l'ion zinc stabilise la fonction carboxylate et la rende moins accessible. La formation de monoxyde de carbone est moins importante que celle du dioxyde. Le rendement de CO augmente légèrement entre le stéarate de zinc et l'acide stéarique comparé au  $\text{CO}_2$ . Cette différence de comportement montre que les précurseurs de ces molécules sont différents, comme ce qui a pu être observé lors de la radiolyse du PMMA à TEL élevé par Chang et LaVerne [55]. Une des raisons serait que la décarboxylation (formation de  $\text{CO}_2$ ) se fait plus facilement et plus rapidement que la décarboxylation dans l'acide stéarique.

Les produits carbonés se forment en plus faible quantité car ils proviennent de coupures C-C qui se font de manière aléatoire sur la chaîne carbonée. Les liaisons C-C sont moins nombreuses en proportions que les liaisons C-H, et les liaisons terminales C- $\text{CH}_3$  ou C- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_3$  sont encore moins nombreuses du fait de la grande longueur de la chaîne stéarate ( $\text{C}_{17}$ ). Les composés gazeux à chaînes courtes ne sont pas forcément formés lors de la première rupture de liaison C-C, qui peut se faire n'importe où sur la chaîne. Les coupures de chaînes sont moins favorisées dans ce type de composé (type alcane-polyéthylène) [56]. Elles sont en compétition avec la formation des doubles liaisons, qui semble assez importante au vu du rendement de dégagement de  $\text{H}_2$ . Ces raisons peuvent expliquer les valeurs de rendements de méthane et d'éthane beaucoup plus faibles par rapport aux autres molécules.

Les irradiations externes aux hélions faites au cyclotron du CEMHTI sont représentatives, à l'énergie près, des irradiations faites avec des particules alpha issues de la décroissance du plutonium. Les résultats de rendement de production de gaz obtenus avec les hélions délivrés à 28 MeV par le cyclotron sont proches de ceux obtenus lors des irradiations sur pastilles de stéarate de zinc en configuration plan/plan avec les disques de  $\text{PuO}_2$  (énergies et TEL des particules proches). Les rendements obtenus avec les hélions à 45 MeV sont plus faibles, ce qui peut s'expliquer par le faible TEL de ces particules. Les autres résultats obtenus lors des expériences d'irradiation externe menées au cyclotron du CEMHTI montrent que l'atmosphère d'irradiation n'a que peu d'influence sur les quantités de produits gazeux formés, excepté sur le  $\text{CO}_2$ . Cette comparaison indique que le dioxygène apporté par l'air intervient très peu dans les réactions radiolytiques mises en jeu lors de la production de gaz.

Pour tous les gaz, l'augmentation du TEL jusqu'à une valeur de 10-15 eV/Å entraîne une augmentation des rendements de production de gaz plus ou moins importante avant de diminuer. Cette élévation peut être due à l'augmentation de la densité d'énergie déposée par

la particule incidente, ayant pour effet d'accroître la quantité et la densité de radicaux produits. La forte densité de radicaux entraîne une augmentation du nombre de réactions de second ordre. Lors de l'irradiation aux ions lourds, les rendements gazeux diminuent et la quantité totale de gaz produite diminue également. Cette diminution générale peut être due à un nombre important de réactions du second ordre qui favorise cette fois la recombinaison, comme le montrent les mécanismes proposés par Chang et LaVerne avec le dihydrogène [34]. Des réactions de recombinaison des radicaux formés entraîneraient ainsi une diminution de la quantité d'espèces réactives. Il a été rapporté, dans la littérature, que la réticulation prenait une part très importante lors de l'augmentation du TEL [41], c'est-à-dire avec des irradiations aux ions lourds. La recombinaison C-C par réticulation diminue la quantité d'espèces réactives pouvant mener à la formation de H<sub>2</sub>. Ces phénomènes peuvent expliquer la forte diminution de production de gaz observée.

Même si tous les rendements de production suivent la même variation (augmentation puis diminution) (Figure 66), les variations relatives de production de ces gaz ne suivent pas les mêmes tendances :

$$G_{0\text{ relatif}} = \frac{G_{0(\text{gaz})}}{\sum G_0}$$

La Figure 67 montre que H<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> suivent la même tendance. Il est donc légitime de penser que leur mécanisme de production est similaire. C'est le constat qui avait été fait lors de l'analyse des résultats en fonction de la configuration adoptée pour les irradiations alpha du Pu : les radicaux H<sup>•</sup> et CH<sub>3</sub><sup>•</sup> sont formés avant d'arracher des atomes d'hydrogène le long de la chaîne carbonée par des réactions du premier ou du second ordre. Dans un premier temps, les réactions du second ordre augmentent la production de ces gaz puis, lorsque les radicaux sont trop nombreux, la production de gaz diminue à cause des recombinaisons.

La variation des rendements relatifs de CO et CO<sub>2</sub> semble être inversée : quand l'un augmente, l'autre diminue. Cette analyse amène à penser que ces deux molécules proviennent du même précurseur : la production de CO est favorisée lors des irradiations sous hélions (TEL entre 4 et 12 eV/Å) et sous particule alpha, puis c'est le CO<sub>2</sub> qui est formé préférentiellement sous irradiation aux ions lourds (TEL = 30 eV/Å). Or, en se basant sur les résultats de la littérature [55] et les résultats obtenus (effet du cation et effet de la configuration), on s'aperçoit que cette hypothèse n'est pas valable. Les variations conjuguées des rendements relatifs de CO et CO<sub>2</sub> en fonction du TEL sont probablement des coïncidences. La diminution de production relative de CO<sub>2</sub> est sûrement due au fait qu'en augmentant le TEL, l'efficacité de son rôle de piège diminue car la densité d'énergie déposée est trop grande. Ce phénomène est observé sur le PMMA (fonction ester qui joue le rôle de piège) dont la production de H<sub>2</sub> est très faible sous irradiation gamma avant d'être multipliée par 10 sous irradiation aux hélions. La forte augmentation de la production des autres gaz sous irradiation aux hélions entraîne la diminution de la production relative de CO<sub>2</sub>. Le mécanisme de formation de CO est encore

méconnu, il est donc difficile de statuer sur l'évolution du rendement relatif de formation de ce gaz.

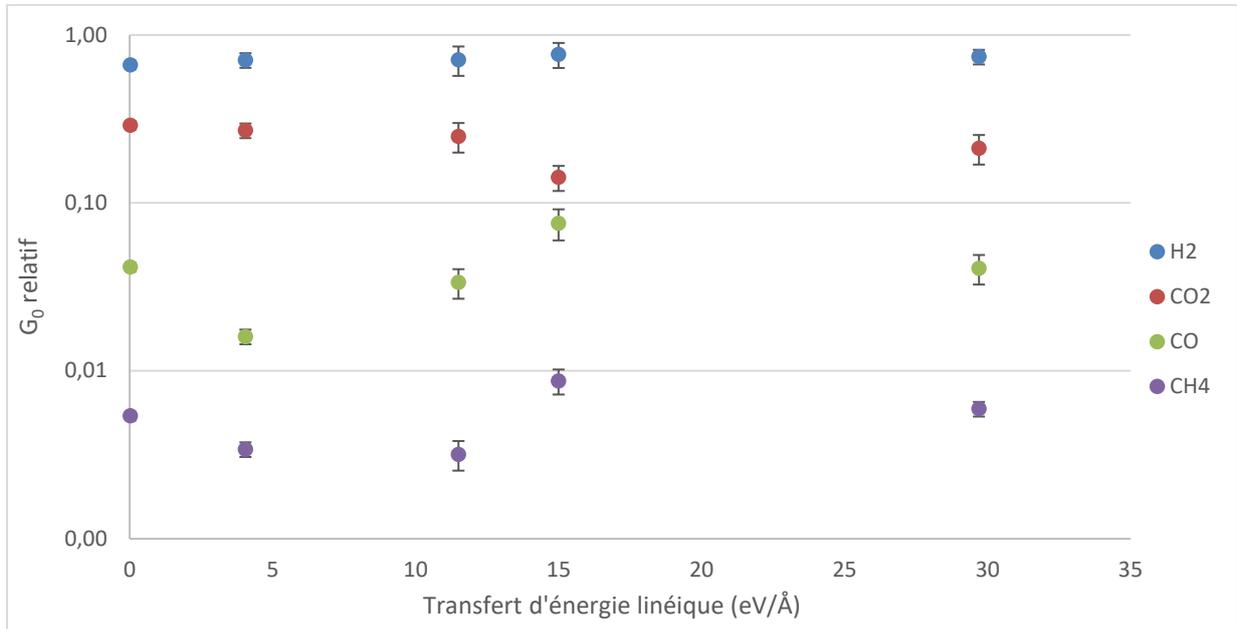


Figure 67: Variation des rendements relatifs de production de gaz pour le stéarate de zinc en fonction du TEL

## 5. Caractérisation du solide irradié

Les irradiations alpha étant des irradiations de surface (faible pénétration dans la matière), peu de techniques de caractérisation sont applicables. Pour analyser les échantillons irradiés par les poudres de  $\text{PuO}_2$ , il est nécessaire que l'outil de caractérisation soit disponible en boîte à gants. Les pastilles irradiées en alpha ( $\text{PuO}_2$  et hélions) ont été analysées par spectroscopie vibrationnelle (spectroscopie d'absorption IR et Raman). Les poudres irradiées aux ions ont pu être analysées in-situ par spectroscopie d'absorption infra-rouge grâce à l'installation mise en place au GANIL de Caen. Les pastilles irradiées au GANIL étant assez fines pour que les particules traversent la matière, elles ont donc pu être également caractérisées par des analyses globales telles que DART-MS, GC-MS, ATG et DSC. Les poudres irradiées par des rayonnements gamma ont été caractérisées par les mêmes techniques. Les radiolyses gamma et aux ions, ainsi que les caractérisations associées, ont été réalisées par le LRMO (Laboratoire de Radiolyse des Molécules Organiques) du CEA Saclay.

### 5.1. Irradiations alpha

Les résultats de rendement de production des gaz ont montré que les irradiations alpha  $\text{PuO}_2$  et aux hélions externes étaient relativement équivalentes, pour des hélions de 28 MeV. Aussi il est admis que les résultats de caractérisation sur les pastilles irradiées en externe peuvent s'appliquer aux poudres irradiées par  $\text{PuO}_2$ . Le seul moyen de comparer les dégradations observées sur ces différentes pastilles est de comparer les énergies reçues par unité de surface, car il est difficile de calculer la dose reçue lors des irradiations externes, la masse irradiée n'étant pas connue exactement. Pour pouvoir comparer les caractérisations, seules les pastilles irradiées aux hélions de 28 MeV sous  $\text{Ar}/1\%\text{Ne}$  ont été analysées.

L'effet des irradiations alpha est déjà visible à l'œil nu sur les pastilles de stéarate de zinc. Les pastilles en contact avec  $\text{PuO}_2$  sont systématiquement colorées en jaune-orange (Figure 68). L'effet des hélions sur la surface des pastilles est différent. Il est moins visible pour les faibles flux de particules avec un léger effet de brillance à l'endroit où le rayonnement a impacté la pastille. Pour les flux plus importants, la surface de la pastille est boursouflée (échauffement du matériau) et peut se colorer (Figure 69).



Figure 68: Pastille de stéarate de zinc irradiée au contact de  $\text{PuO}_2$

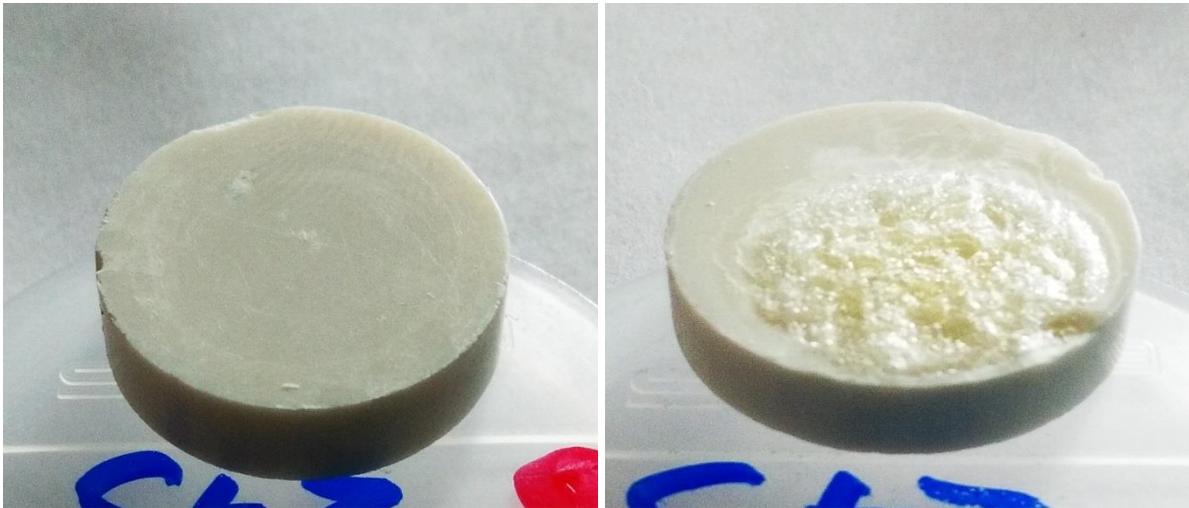


Figure 69: Pastilles de stéarate de zinc irradiées 5 min sous un flux de 10 nA (gauche) et 10 min sous un flux de 40 nA (droite)

Les analyses par spectroscopie d'absorption infra-rouge ont été réalisées sur les pastilles irradiées par  $\text{PuO}_2$  issues des lots 2, 3 et 5 (Figure 70), et sur les pastilles irradiées aux hélions pendant 20, 40 et 60 minutes (Figure 71).

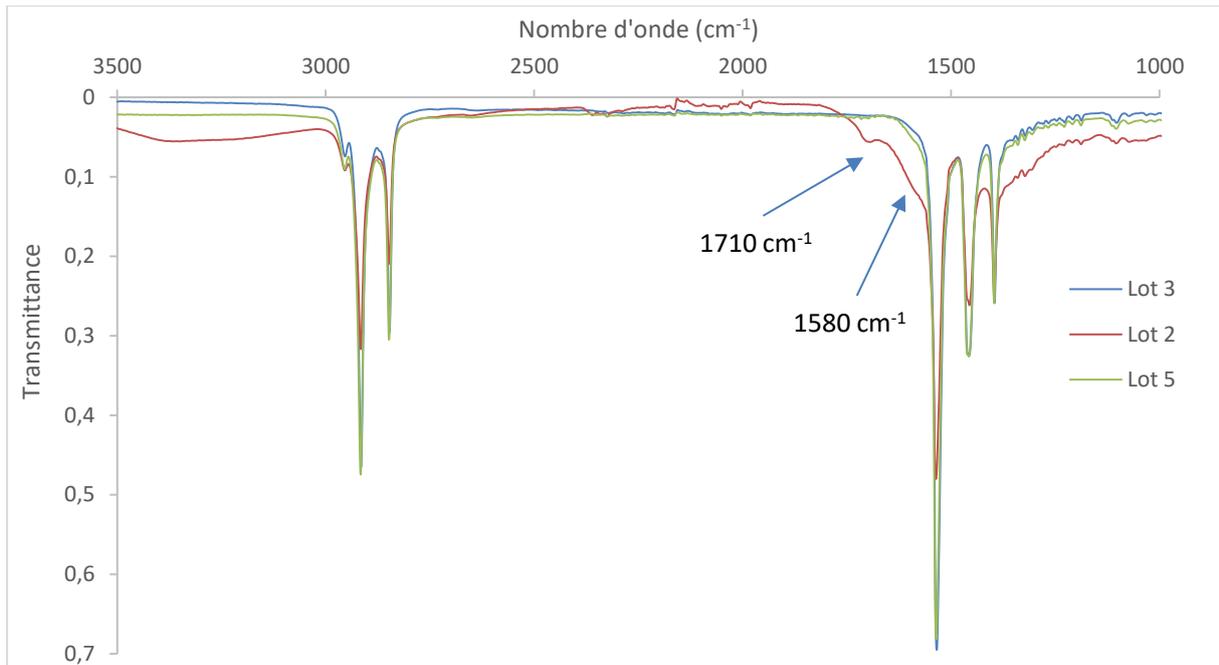


Figure 70: Spectres d'absorption infra-rouge de pastilles irradiées par PuO<sub>2</sub>

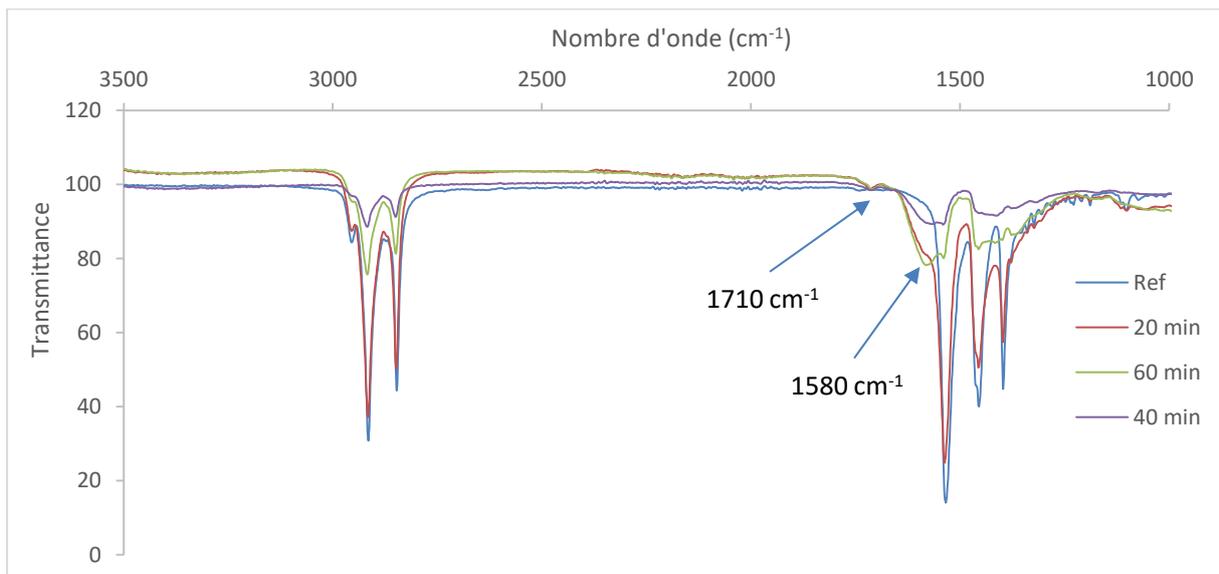


Figure 71: Spectres d'absorption infra-rouge de pastilles irradiées aux hélions

Le Tableau 24 récapitule les énergies reçues par face d'une pastille.

Tableau 24: Energie reçue par la surface des pastilles irradiées

Pastille stéarate de zinc	Lot 2 PuO <sub>2</sub>	Lot 3 PuO <sub>2</sub>	Lot 5 PuO <sub>2</sub>	20 minutes irradiation externe	40 minutes irradiation externe	60 minutes irradiation externe
Energie reçue (MeV)	2,02.10 <sup>15</sup>	1,49.10 <sup>15</sup>	2,02.10 <sup>15</sup>	0,59.10 <sup>15</sup>	1,16.10 <sup>15</sup>	1,80.10 <sup>15</sup>

Les seules différences notables observées sur les spectres de pastilles issues de radiolyse par  $\text{PuO}_2$  sont l'apparition d'une bande autour de  $1710\text{ cm}^{-1}$  et d'une bande vers  $1580\text{ cm}^{-1}$  sur la pastille du lot 2. Ces bandes sont également présentes sur les pastilles irradiées en externe (Figure 72).

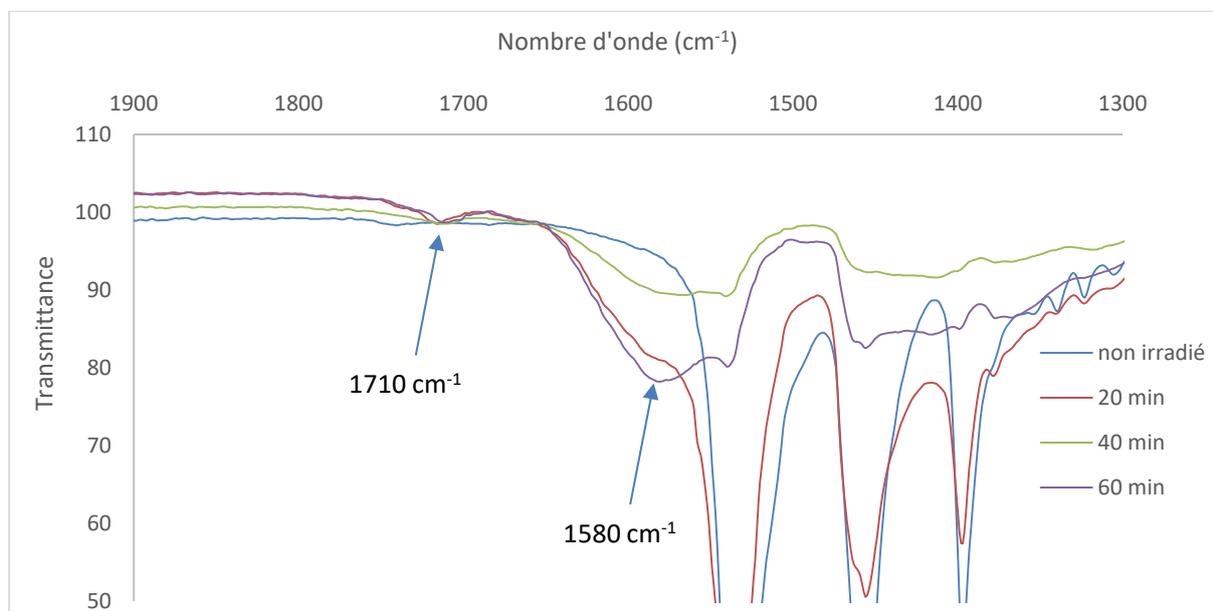


Figure 72: Spectres infra-rouge sur la zone  $1300\text{-}1900\text{ cm}^{-1}$  des pastilles irradiées en externe

Ces bandes sont présentes sur chaque spectre, sauf sur les pastilles issues des lots 3 et 5, alors qu'ils sont plus irradiants. Ceci peut s'expliquer par différentes hypothèses : le spectromètre présent en boîte à gants n'est pas assez sensible, les pastilles de stéarate très fines ont été endommagées par la pointe de l'appareil qui a analysé la poudre non irradiée au cœur de la pastille.

La bande à  $1710\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique d'une liaison  $\text{C}=\text{O}$  d'une cétone ou d'un acide carboxylique. Lebeau et al. [23] ont mis en évidence la formation de cétone lors des irradiations gamma et aux ions du stéarate de magnésium. Dans le cas des irradiations alpha, il semblerait que l'on soit également en présence d'acides carboxyliques (bande large entre  $3200$  et  $3500\text{ cm}^{-1}$  caractéristique des liaisons  $-\text{OH}$ ) et de carboxylates (bande à  $1580\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de  $\text{RCO}_2^-$ ).

La bande à  $1650\text{ cm}^{-1}$ , pourrait être révélateur de la présence de doubles liaisons. L'apparition de cette bande serait logique car la formation de  $\text{H}_2$  lors de la radiolyse a de fortes chances d'entraîner la formation de doubles liaisons.

Un autre effet notable de la radiolyse aux hélions est l'amorphisation du matériau avec la dose, avec une forte diminution et la déformation des bandes représentatives de la zone carboxylate-métal. Cette déformation n'est pas observée lors des irradiations  $\text{PuO}_2$  alors que l'énergie reçue est équivalente. Le polyèdre de coordination autour du zinc semble donc être

fortement déformé lorsque le débit d'énergie est très important ( $3,03 \cdot 10^7$  MeV/s pour le lot 3 de  $\text{PuO}_2$ ,  $4,7 \cdot 10^{11}$  MeV/s avec les hélions).

L'acquisition des spectres Raman sur les pastilles irradiées avec  $\text{PuO}_2$  n'a pas donné de résultats exploitables car l'appareil nucléarisé ne permet pas une résolution suffisante pour détecter les pics du stéarate de zinc. Ceci est dû à la déportation du microscope en boîte à gants qui entraîne une perte de signal lors de son transport par fibre optique.

Les spectres Raman des pastilles irradiées en externe au CEMHTI sont présentés Figure 73.

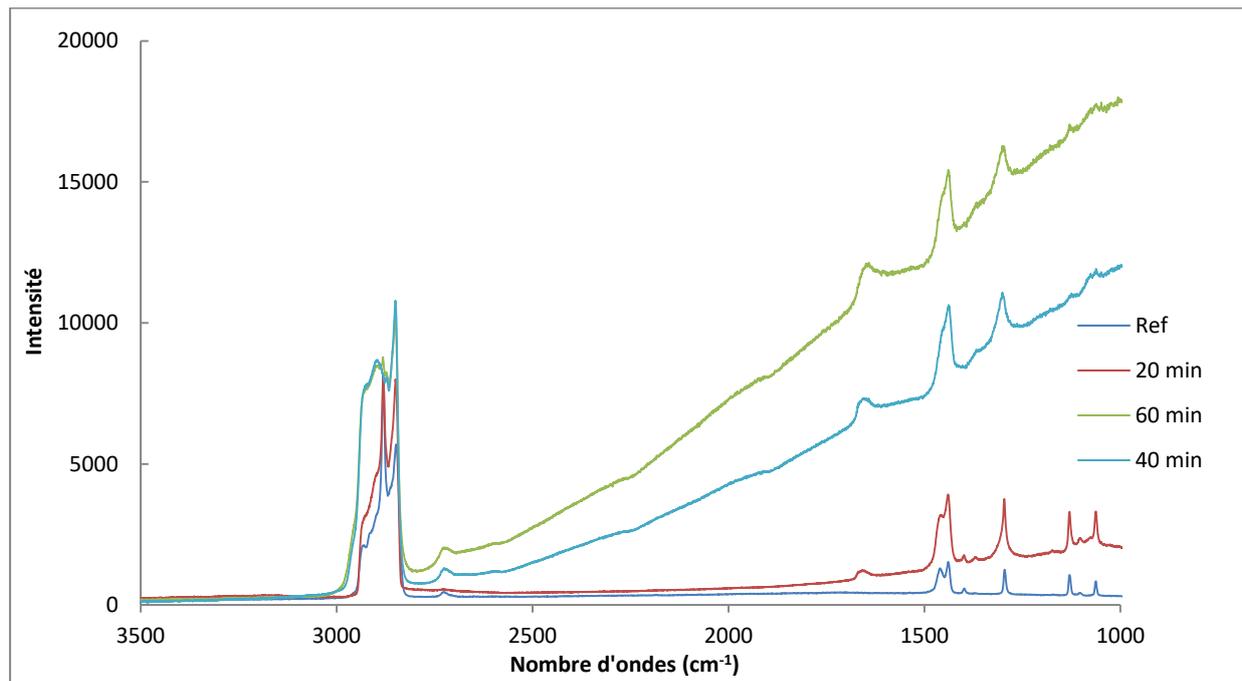


Figure 73: Spectres Raman de pastilles irradiées aux hélions

L'augmentation du bruit de fond pour les faibles nombres d'onde peut provenir d'un effet de luminescence. Cet effet est induit par des défauts électroniques dans la structure du zinc qui est excitée par le faisceau du laser Raman. Ces défauts peuvent provenir de la désorganisation du tétraèdre autour du zinc, notamment provoquée par le départ des atomes d'oxygène et des carboxylates sous forme de  $\text{CO}$  ou  $\text{CO}_2$  comme le montrent les résultats de production de gaz. Plus la dose déposée est importante, plus la quantité de gaz produit est importante et plus la structure électronique du zinc comporte des défauts. Il a déjà été montré que les irradiations pouvaient avoir des effets sur les propriétés optiques des polymères [41].

Les spectres Raman des zones irradiées montrent une dégradation et une amorphisation de la partie carbonée ( $\text{CH}_2$ ) du stéarate avec la déformation et l'élargissement des bandes entre 2800 et 3000  $\text{cm}^{-1}$  et l'apparition d'un épaulement à 2920  $\text{cm}^{-1}$  (Figure 74). Il peut s'agir de C-H de doubles liaisons. Cette désorganisation est confortée par la formation progressive avec la dose d'une large bande à la place des deux bandes de déformation de  $\text{CH}_2$  à 1460 et 1439  $\text{cm}^{-1}$ . L'élargissement de la bande de déformation de  $\text{CH}_2$  à 1295  $\text{cm}^{-1}$  est également observé. L'apparition d'un pic vers 1360  $\text{cm}^{-1}$  est notée (Figure 74). Cette bande peut être attribuée à la déformation de la liaison O-H d'un alcool.

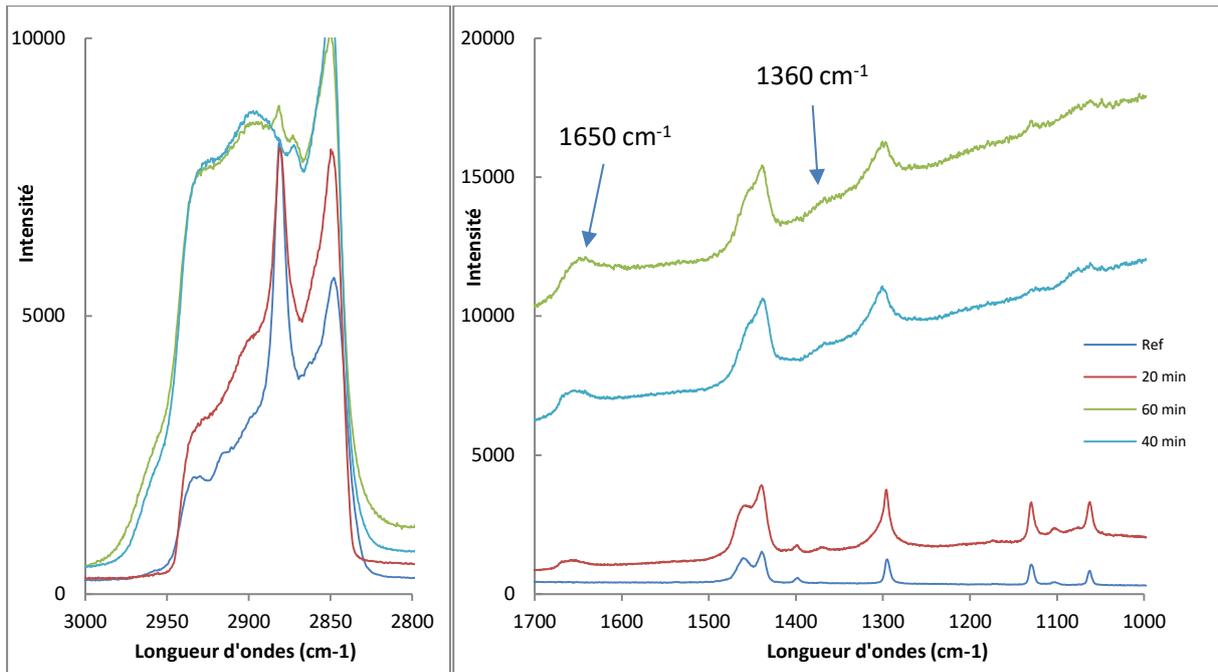


Figure 74: Spectres Raman sur les zones 2800-3000  $\text{cm}^{-1}$  et 1000-1700  $\text{cm}^{-1}$  pour des pastilles irradiées aux hélions

Une bande dont l'intensité croît avec la dose absorbée par le stéarate de zinc est également observé à 1650  $\text{cm}^{-1}$ . Cette bande est caractéristique d'une double liaison C=C. Ce résultat confirme ce qui a été observé par spectroscopie d'absorption infra-rouge à 1580  $\text{cm}^{-1}$ .

## 5.2. Irradiations gamma

La composition chimique et le comportement en température des poudres de stéarate de zinc irradiées à 1 et 2 MGy en gamma ont été étudiés au LRMO de Saclay [43]. Ces doses sont représentatives des doses déposées lors des irradiations alpha  $\text{PuO}_2$ , qui vont de 1,0 à 2,8 MGy en fonction de l'isotope et du temps de l'expérience.

L'analyse par spectroscopie d'absorption infra-rouge du stéarate de zinc irradié en gamma montre la formation de doubles liaisons (1650 et 967  $\text{cm}^{-1}$ ) et des doubles liaisons transvinylène (985  $\text{cm}^{-1}$ ) (Figure 75).

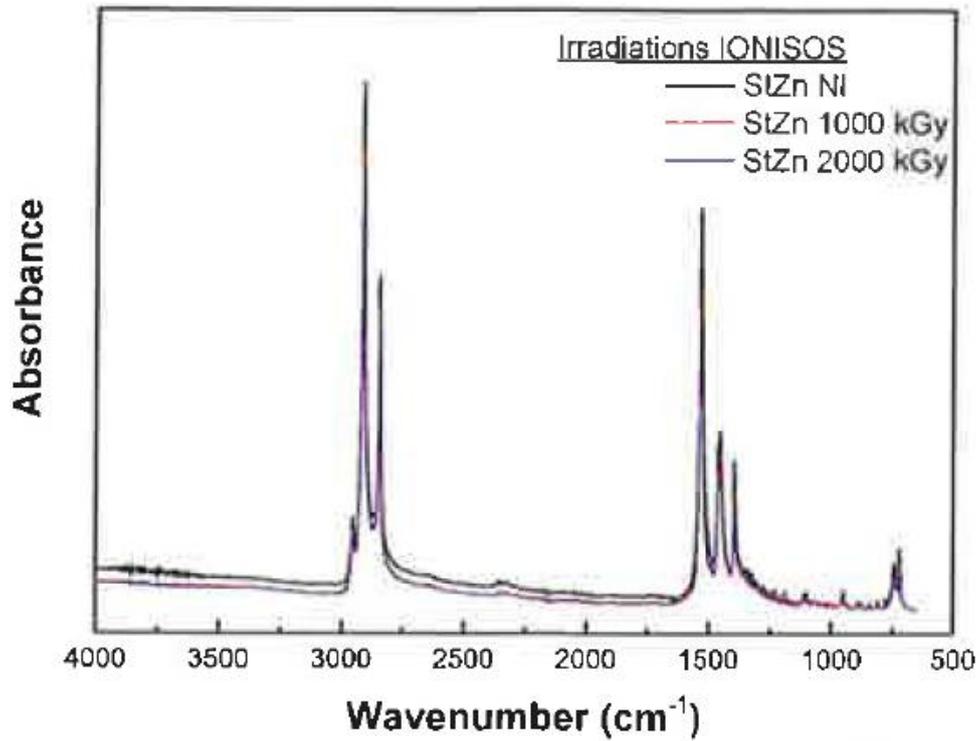


Figure 75: Spectres d'absorption infra-rouge du stéarate de zinc non irradié (NI) et irradié à 1 et 2 MGy en gamma

L'analyse de la composition chimique du stéarate irradié par DART-MS et GC-MS indique la production de nouvelles molécules telles que :

- dicarboxylates (Figure 76)
- carboxylates insaturés (GC-MS)
- alcanes à chaînes courtes (Figure 77)

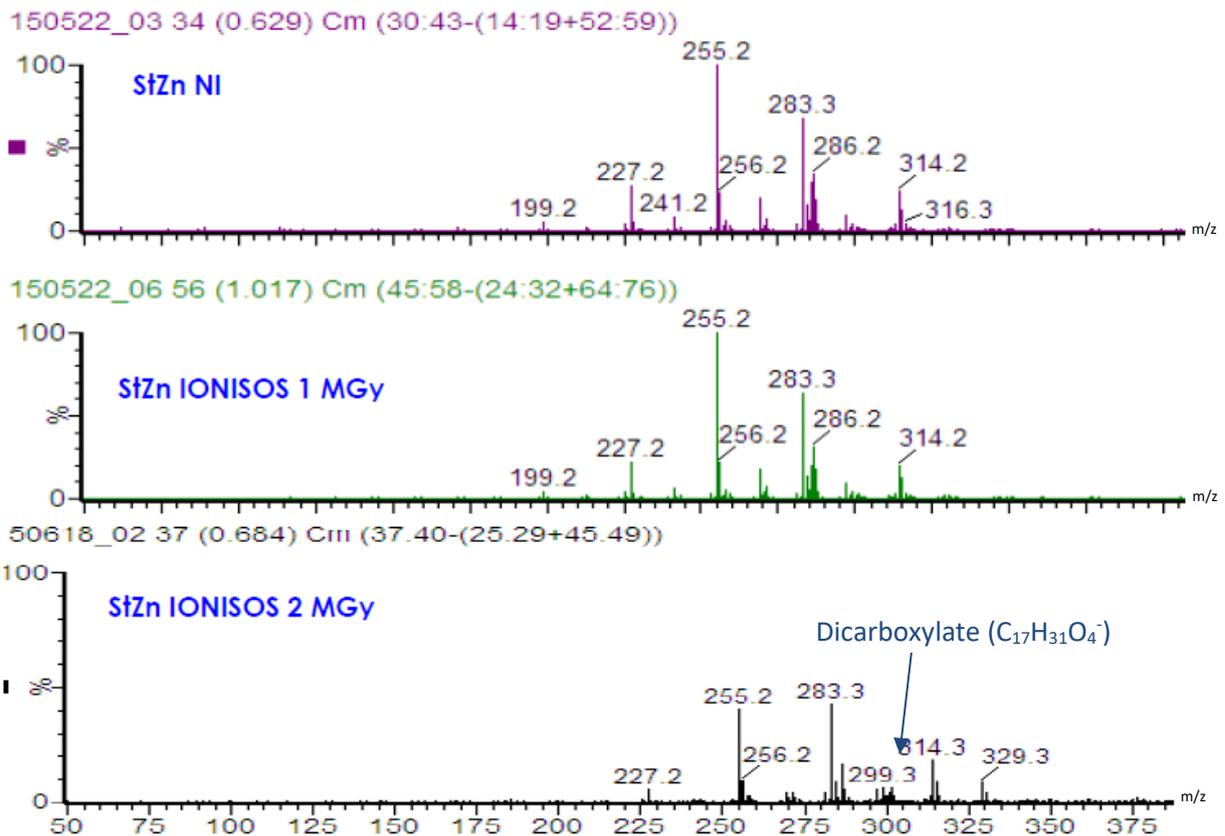


Figure 76: Spectres de masse DART-MS du stéarate de zinc non irradié et irradié à 1 et 2 MGy en gamma

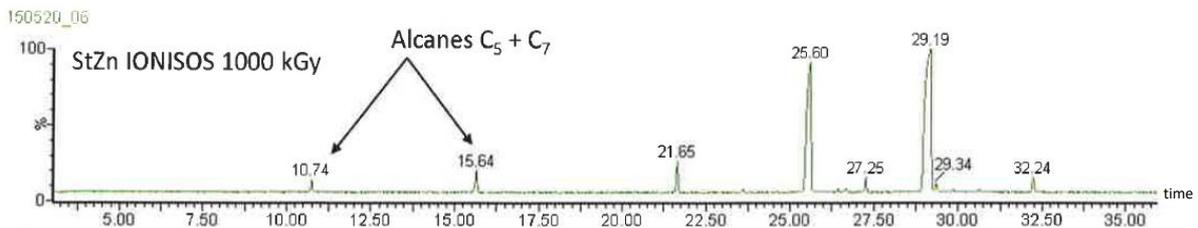
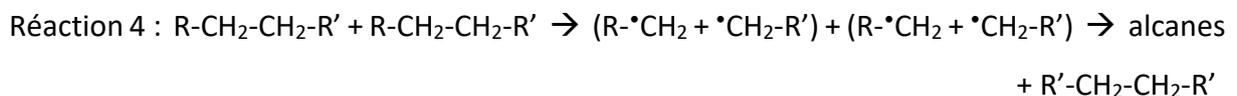
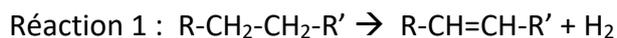
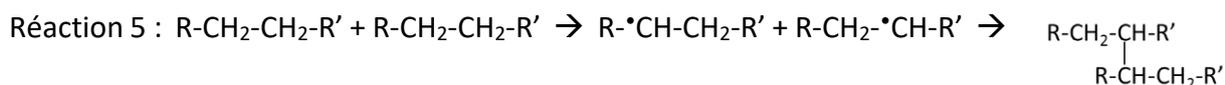


Figure 77: Spectre de masse GC-MS du stéarate de zinc irradié à 1 MGy en gamma

Les doubles liaisons observées sont sûrement créées par des coupures de liaisons C-H voisines ou par réaction de dismutation. La production d'alcane à chaînes courtes provient de coupures aléatoires le long de la chaîne stéarate. La formation de diacides est plus complexe et nécessite une terminaison de deux radicaux portant chacun un groupe acide, et étant assez proches pour réagir ensemble. Plusieurs réactions peuvent amener à la formation de ces molécules :





Avec R étant un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle, et R' étant un carboxylate.

Le fait qu'il n'y ait pas de fonction vinyle (double liaison terminale) montre que seuls les radicaux formés au milieu de la chaîne carbonée conduisent à une dismutation. Ce résultat est en accord avec les études de Balanzat et al. [27] qui indiquent qu'il faut une quantité importante d'énergie (irradiations aux ions, TEL élevé) pour créer des fonctions vinyliques car il est nécessaire de couper plusieurs liaisons consécutivement. A noter que la formation d'alcane entraîne la formation de carboxylates à chaînes plus courtes ou peut mener à des dicarboxylates si des chaînes adjacentes sont coupées.

La formation de toutes ces nouvelles molécules entraîne une diminution de la résistance thermique du stéarate de zinc (Figure 78). Ceci peut s'expliquer par une résistance à la thermolyse moindre de certains produits formés.

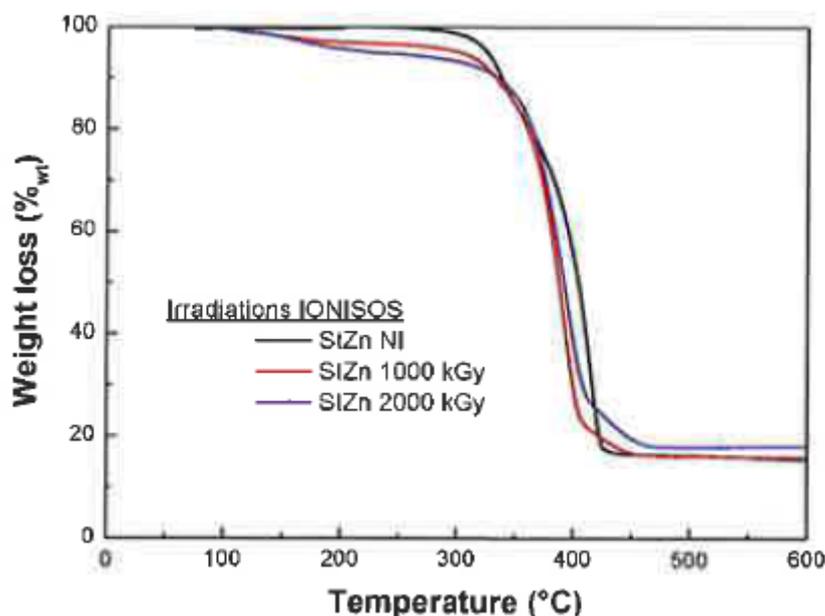


Figure 78: Thermogrammes du stéarate de zinc non irradié et irradié à 1 et 2 MGy en gamma

Le produit irradié commence à se décomposer progressivement à 115°C puis subit une perte de masse importante à 320°C et une plus faible de 400 à 450°C. Le stéarate de zinc non irradié se décompose en une seule étape qui débute à 310°C jusqu'à 430°C. La quantité résiduelle après décomposition est plus importante pour le stéarate irradié à 2MGy. Il a également été montré que la température de fusion des feuilletts diminue avec la dose reçue : 112°C après irradiation à 1MGy et 106°C après irradiation à 2 MGy.

Les principaux produits sont les insaturations (production de H<sub>2</sub>), les coupures de chaînes C-H et C-C (production d'alcane et vraisemblablement des gaz tels que CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, mais aussi CO et CO<sub>2</sub>), et les réticulations entre chaînes adjacentes (production de dicarboxylates). Ces nombreux changements dans la composition chimique du stéarate de zinc ont ensuite des répercussions sur sa résistance en température.

### 5.3. Irradiation aux ions lourds

Deux séries d'irradiation du stéarate de zinc aux ions lourds ont été effectuées sur l'accélérateur de particules du GANIL (Caen) [57].

La première série d'irradiation a été réalisée sous faisceau d'ions soufre. Les essais ont été effectués à une surpression de 1072 mbar d'hélium afin d'éviter une rentrée d'oxygène en cas de micro-fuite.

Un dispositif d'irradiation spécial a été utilisé pour caractériser en temps (presque) réel par spectroscopie d'absorption infra-rouge la dégradation des composés soumis à une irradiation aux ions lourds. Dans ce montage, l'échantillon peut être déplacé de la cellule d'irradiation à une position d'analyse devant le spectromètre infra-rouge sans le manipuler, ni le sortir du dispositif (et donc éviter une contamination avec l'oxygène de l'air).

Dix essais d'irradiation ont été réalisés en augmentant graduellement la fluence de  $1,30 \cdot 10^{11}$  à  $6,01 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  (Tableau 25).

Tableau 25: Cycle d'irradiation réalisé sur le stéarate de zinc

Dose (MGy)	Fluence (cm <sup>-2</sup> )	Temps d'irradiation (min)
0,25	$1,30 \cdot 10^{11}$	5
0,5	$2,60 \cdot 10^{11}$	10
0,75	$3,91 \cdot 10^{11}$	15
1,25	$6,51 \cdot 10^{11}$	25
2	$1,04 \cdot 10^{12}$	40
3,25	$1,69 \cdot 10^{12}$	65
5,25	$2,73 \cdot 10^{12}$	105
8	$4,17 \cdot 10^{12}$	160
11	$5,73 \cdot 10^{12}$	220
11,54	$6,01 \cdot 10^{12}$	230,8

Une caractérisation infra-rouge est effectuée entre chaque pas de fluence. L'apparition d'une bande à  $960 \text{ cm}^{-1}$  révèle la formation de doubles liaisons transvinyliques. Une diminution

progressive des bandes caractéristiques des groupements méthyle et méthylène du stéarate de zinc est également observée (Figure 79).

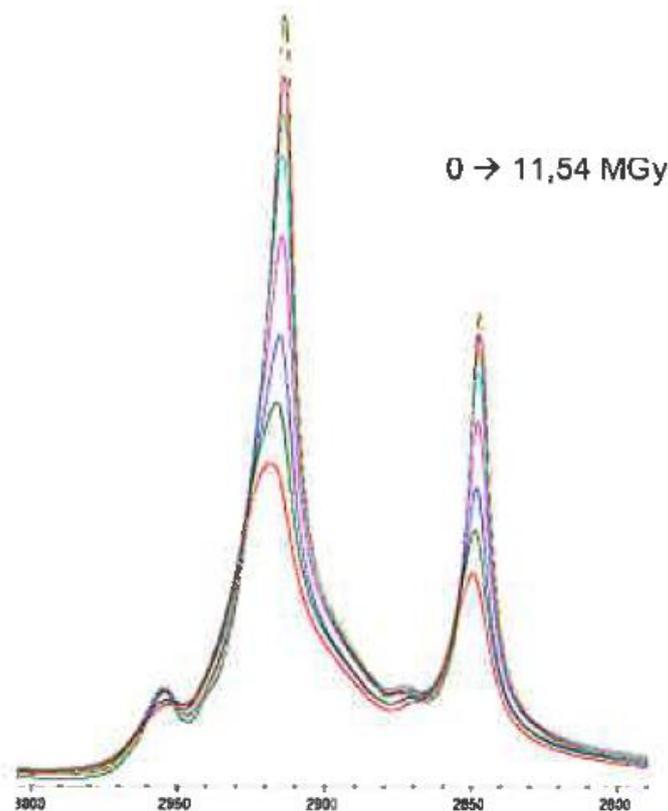


Figure 79: Spectres d'absorption infra-rouge sur la zone  $2800-3000\text{ cm}^{-1}$  du stéarate de zinc irradié aux ions soufre

Cette évolution du spectre d'absorption infra-rouge montre une décomposition progressive des chaînes carbonées, par coupure et/ou couplage, avec la dose reçue.

Une seconde campagne d'irradiation aux ions lourds a été menée au GANIL, en irradiant cette fois avec des ions Néon à 4 et 20 MGy. L'épaisseur des échantillons irradiés et l'énergie incidente des ions Ne ont été paramétrées pour avoir une irradiation du composé sur toute l'épaisseur, avec traversée des particules incidentes. Le stéarate irradié peut ainsi être caractérisé de manière plus complète, sans se limiter à des analyses surfaciques.

Les mêmes analyses que celles faites sur les poudres irradiées en gamma ont été menées par le LRMO (CEA Saclay) sur le stéarate de zinc irradié aux ions Néon.

L'analyse par spectroscopie d'absorption infra-rouge du stéarate de zinc irradié aux ions Néon montre la formation de doubles liaisons ( $1590$  et  $967\text{ cm}^{-1}$ ) et de cétone ( $1714\text{ cm}^{-1}$ ). Comme pour les irradiations gamma, les analyses de composition chimique par DART-MS et GC-MS montrent la formation d'alcane, de carboxylates à chaînes courtes et de dicarboxylates.

L'irradiation aux ions lourds entraîne une dégradation de la tenue thermique du stéarate de zinc, comme il a été observé par radiolyse gamma. Cette dégradation est beaucoup plus importante à 20 MGy qu'à 4 MGy. La décomposition des chaînes stéarates est plus importante

avec la dose, et produit une plus grande quantité de molécules moins résistantes thermiquement (alcanes et carboxylates à chaînes plus courtes), qui commencent à se dégrader à des températures plus faibles (Figure 80). La température de fin de dégradation du stéarate de zinc irradié à 20 MGy est plus élevée que celle du stéarate de zinc initial, ce qui peut être dû à la formation de molécules réticulées qui ont une tenue thermique un peu supérieure.

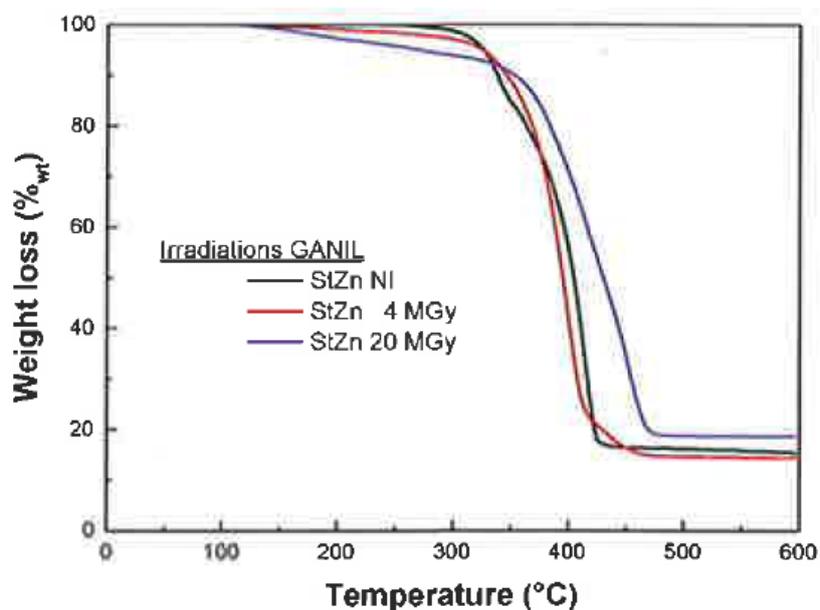


Figure 80: Thermogrammes du stéarate de zinc non irradié et irradié à 4 et 20 MGy aux ions lourds

#### 5.4. Bilan

La caractérisation du stéarate de zinc irradié par différents types de rayonnements montre une détérioration importante des chaînes stéarates, quel que soit le type d'irradiation. La radiolyse a pour effet de couper des liaisons C-H et C-C, ce qui entraîne la formation de doubles liaisons, d'alcanes et de carboxylates à chaînes plus courtes que le stéarate. Elle entraîne aussi des couplages avec création de ponts C-C entre les chaînes, ce qui a pour effet de former des dicarboxylates. Les analyses par spectroscopie d'absorption infra-rouge in-situ lors des irradiations aux ions lourds a montré que la dégradation des chaînes carbonées est progressive avec la dose déposée dans le matériau. En revanche, les analyses ont montré peu d'effet sur la zone carboxylate-zinc, à part des défauts dus au départ de CO et CO<sub>2</sub>. Lorsque le débit de dose alpha devient très important, le matériau est dégradé dans son ensemble et s'amorphise.

De plus, les irradiations alpha et aux ions (hélium et ions lourds), du fait de la forte densité d'énergie déposée et/ou du débit de dose important, entraînent la formation de cétones.

Les analyses thermo-gravimétriques ont révélé un impact de la radiolyse sur la résistance thermique du stéarate de zinc. Ceci peut s'expliquer par le fait que certains produits issus de la radiolyse possèdent une tenue thermique moindre, notamment les alcanes ou les carboxylates à chaîne courte.

## 6. Conclusion sur la radiolyse du stéarate de zinc

Les études de radiolyse réalisées lors de ces travaux de thèse ont permis de déterminer les rendements radiolytiques de production de certains gaz lors de la radiolyse alpha du stéarate de zinc. Ces résultats sont les premiers sur ce matériau et sur l'étude de sa dégradation radiolytique en milieu nucléaire. La production de dihydrogène moléculaire est largement majoritaire devant les autres molécules gazeuses, avec un rendement de production proche de  $4 \cdot 10^{-7}$  mol/J. Le rendement en  $H_2$  obtenu avec le stéarate de zinc correspond aux valeurs rapportées dans la littérature sur le polyéthylène (entre 3 et  $4 \cdot 10^{-7}$  mol/J selon les caractéristiques du PE et le TEL [34]). Ce résultat confirme que le stéarate de zinc se comporte essentiellement comme le polyéthylène sous irradiation avec des mécanismes de dégradation par radiolyse similaires, si ce n'est l'influence du groupement COO-Zn.

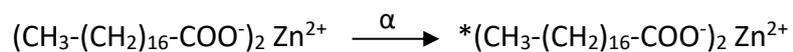
Les deux autres gaz présents en plus grande quantité sont CO et  $CO_2$ , avec des rendements d'environ 0,4 et  $0,8 \cdot 10^{-7}$  mol/J respectivement. Ces gaz sont issus de la dégradation de la fonction carboxylate, mais à partir de mécanismes différents au regard de l'évolution de ces valeurs de rendement en fonction de différents paramètres. Ces gaz sont produits en quantité relativement importante, probablement à cause de la forte densité électronique de cette zone carboxylate-métal. Cette forte densité a pour effet de fragiliser la liaison en alpha de la fonction carboxylate, qui se coupe plus facilement et produit CO ou  $CO_2$ .

Les autres gaz quantifiés lors de l'irradiation alpha sont le méthane et l'éthane, avec des rendements de production autour de  $0,04 \cdot 10^{-7}$  mol/J. Ces gaz proviennent de coupures de liaisons C-C de la chaîne carbonée. Ces coupures sont aléatoires le long des chaînes et produisent divers alcanes, alcènes et alcynes, comme observé lors des irradiations externes faites au CEMHTI.

L'analyse du stéarate de zinc irradié montre également la formation d'alcane et d'alcène. En plus de ces composés, des carboxylates à chaînes plus courtes que le stéarate sont formés par coupure de liaisons C-C, et des dicarboxylates sont produits par couplage. En l'absence d'oxygène, la formation de cétone passe forcément par la création d'un radical  $R \cdot C=O$  avant la formation par couplage d'une liaison C-C avec un site  $C \cdot$  d'une autre chaîne carbonée. Lebeau et al. ont observé la formation de cétone, acides carboxyliques, diacides et alcools sous irradiation gamma [23], [43], mais le mécanisme est différent : il implique de passer par un intermédiaire peroxyde grâce à l'addition de  $O_2$ , car ces irradiations ont été réalisées sous air. Sous atmosphère inerte, seuls des diacides sont observés à partir de 2 MGy. Lebeau et al. [43] révèlent également la formation de doubles liaisons, comme il est observé sous irradiation alpha. Il est donc possible que la formation de cétone et d'un éventuel alcool lors des irradiations alpha soient dues à une légère infiltration d'air dans la cellule de radiolyse.

Ces modifications par radiolyse entraînent une réduction de la résistance en température du stéarate de zinc, avec un abaissement des températures de fusion et de la température de dégradation.

A partir de ces données, un mécanisme de radiolyse (Figure 81) est proposé à partir d'une première étape d'excitation du matériau par irradiation selon la réaction :



Pour plus de clarté, une seule chaîne stéarate est représentée avec le zinc sur la Figure 81. Notons que le mécanisme de formation de CO et de la cétone n'est pas certain, d'autant plus que le mécanisme proposé ici pourrait également amener à la formation d'un aldéhyde par ajout de  $\cdot\text{H}$  à la place du radical alkyle sur  $\text{RCO}\cdot$ .





## CHAPITRE III

### Etude des propriétés de lubrification du stéarate de zinc lors du pressage

L'utilisation du stéarate de zinc en tant que lubrifiant dans la mise en forme par pressage des combustibles nucléaires peut être remise en cause du fait de sa dégradation par l'élévation de température et/ou la radiolyse alpha induites par la présence de  $^{238}\text{Pu}$ . Après avoir étudié l'impact de ces paramètres sur les caractéristiques physico-chimiques du stéarate de zinc, il est proposé d'évaluer également leur effet sur ses propriétés lubrifiantes.

La méthodologie adoptée pour étudier la variation des propriétés du stéarate repose sur des essais de mise en forme à l'aide d'une presse instrumentée permettant la détermination d'un indice de friction. Les essais sont réalisés avec des poudres d' $\text{UO}_2$  et des mélanges de poudres  $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ . L'effet de la température est étudié en réalisant des traitements thermiques des poudres lubrifiées avant pressage. L'effet de la radiolyse alpha est simulé, soit en réalisant des essais de pressage avec du stéarate préalablement irradié par rayonnement gamma, soit en mettant en forme des poudres plutonifères particulièrement enrichies en  $^{238}\text{Pu}$ . Les résultats sur l'indice de friction sont commentés et mis en perspective par rapport aux variations physico-chimiques observées. Enfin, des recommandations sont proposées pour l'utilisation du stéarate de zinc dans la fabrication du combustible ASTRID.

# 1. Etat de l'art

Afin de comprendre le rôle et l'importance du lubrifiant lors de la mise en forme par pressage uniaxial, il est nécessaire de détailler cette étape du procédé de fabrication. C'est pourquoi les phénomènes physiques ayant lieu lors du pressage sont développés dans un premier temps avant de chercher à comprendre le mode d'action du lubrifiant lorsqu'il est utilisé sous forme solide.

## 1.1. Le pressage

Le combustible nucléaire se présente sous forme de pastilles densifiées disposées dans des crayons. Quel que soit le combustible,  $UO_2$  ou  $UO_2$ - $PuO_2$ , la mise en forme des poudres nucléaires se fait par pressage. Les conditions de fabrication sont différentes en fonction du type de combustible ou du type de réacteur. Par exemple, les pastilles RNR (Réacteur à Neutrons Rapides) sont de forme annulaire, contrairement aux pastilles REP (Réacteur à Eau Pressurisée) qui sont des cylindres pleins.

Classiquement le pressage de poudres céramiques comporte trois grandes phases qui dépendent de la pression appliquée (Figure 82).

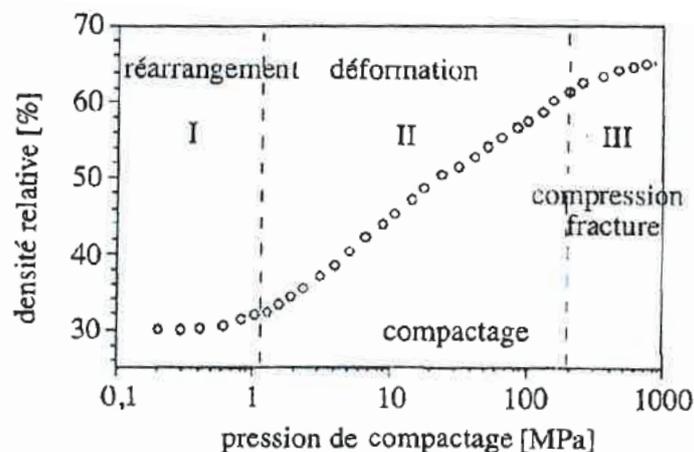


Figure 82 : Evolution de la densité relative d'une poudre d' $UO_2$  en fonction de la pression appliquée [58]

- Aux basses pressions ( $P < 1$  MPa), un simple réarrangement des grains par couche du haut vers le bas conduit à une augmentation très lente de la densité.

- A partir de 1 MPa environ, une densification intergranulaire est observée avec une forte diminution de la porosité macroscopique, ce qui explique la forte augmentation de la densité. L'augmentation de la pression jusqu'à 100 MPa entraîne une déformation plastique des agglomérats qui dès lors commencent à fissurer.

- Pour des contraintes très élevées ( $P > 100$  MPa), les agglomérats se cassent pour conduire à des agrégats et des cristallites de plus petite taille qui vont venir combler les microporosités encore présentes. La densité augmente peu et atteint un palier pour les très fortes pressions. Il se crée des liaisons inter-cristallites plus fortes qui vont finir de consolider la pastille crue.

Lors du pressage, les agglomérats et les agrégats sont cassés rapidement et laissent place à des cristallites (particules primaires) de quelques centaines de nanomètres. La pression exercée permet d'augmenter le nombre de contact entre les différentes cristallites, qui vont former des ponts entre elles via des forces de Van der Waals [59]. Donc plus ces contacts seront importants, plus la tenue mécanique de la pastille crue sera grande. Le lubrifiant étant ajouté en très faible quantité, il n'interfère que très peu dans ces interactions et ne gêne pas à la mise en contact entre cristallites.

Le rôle du lubrifiant est de diminuer les forces de friction en réduisant les frottements entre la poudre et la paroi de la matrice, mais aussi entre les grains de poudre, ce qui conduit à un meilleur réarrangement des grains et une diminution du gradient de contrainte entre le haut et le bas de la pastille (Figure 83).

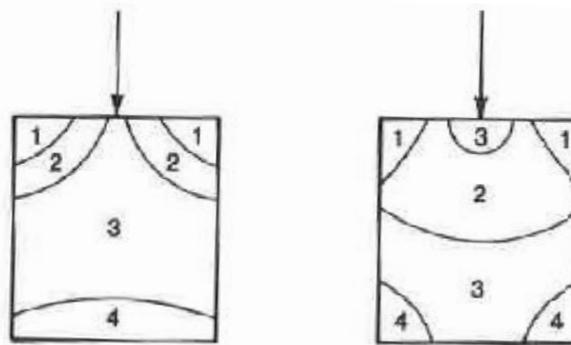


Figure 83: Profils de pression (pression décroissante de 1 à 4) au sein du comprimé au début (à gauche) et à la fin (à droite) de la phase de compactage lors d'un pressage simple effet par le poinçon supérieur [60]

Sans lubrifiant, les contraintes dans le comprimé sont telles que le risque de fracture au démoulage ou au frittage est très grand. La plupart des défauts de structure apparaissent lors de l'étape de pressage et notamment, lors de la phase d'éjection en raison des frottements avec la paroi et du phénomène de rebond. Le lubrifiant permet également d'éviter l'effet « stick-slip » observé lors du maintien en pression du comprimé [61], ou lors de l'éjection [62]. Ce phénomène se matérialise par des fixations et décrochements successifs du comprimé contre la paroi de la matrice. Il apparaît lorsque la pression radiale et les frottements avec la paroi sont trop importants. Il provoque des défauts macroscopiques sur le cru (Figure 84) et use la matrice.

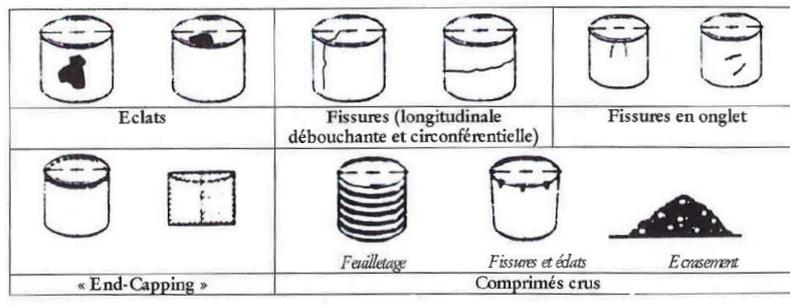


Figure 84 : Défauts de structure courants, visibles après éjection du comprimé cru [58]

Pour limiter les frottements, il est possible d'ajouter un lubrifiant à la poudre pressée. Le mécanisme de lubrification des stéarates, comme celui de tous les lubrifiants solides en général (graphite et disulfure de molybdène par exemple) est assez peu documenté. Le point commun entre ces matériaux est leur structure en feuillets, qui semble être responsable de leurs propriétés de lubrification.

## 1.2. La lubrification

Un lubrifiant peut être défini comme un composé qui, ajouté en très faible quantité (moins de 1%), est capable de diminuer les forces de frottement entre les surfaces de contact de deux matériaux. Il existe principalement deux types de lubrification [63] :

- La lubrification hydrodynamique : il s'agit d'une lubrification faite par un fluide séparant complètement les deux matériaux en présence, sans phénomène de surface, où la qualité de la lubrification dépend seulement de la viscosité du fluide. Les coefficients de friction sont d'environ 0,001.

- La lubrification limite : ce type de lubrification est assuré par une fine couche de lubrifiant adhérent à la surface du matériau (dans les aspérités) et formant un film minimisant le contact entre les deux surfaces. Les coefficients de friction sont compris entre 0,05 et 0,15.

La lubrification limite est le régime qui nous intéresse dans le cas d'une lubrification faite par un adjuvant solide tel que les stéarates métalliques (stéarate de magnésium, zinc, calcium...). La théorie d'action de la lubrification limite à travers les aspérités des matériaux a été établie par Bowden et Tabor dans les années 1960 [64], [65]. Ce modèle repose sur deux principes de base : la friction est dépendante de la charge appliquée et de la surface réelle de contact (et non de la surface apparente, qui est plus petite que la surface réelle du fait des aspérités). Bowden et Tabor ont proposé une équation pour calculer la force de friction  $F$  :

$$F = A ( \alpha S_S + (1-\alpha)S_L )$$

avec  $A$  la surface réelle de contact,  $\alpha$  la fraction de surface d'adhésion entre les substrats, et  $S_S$  et  $S_L$  les forces de résistance au cisaillement du substrat et du lubrifiant respectivement. Cette formule montre que, pour qu'il y ait lubrification, le lubrifiant doit avoir la résistance au

cisaillement la plus faible possible, et une capacité à former facilement un film très résistant aux frictions. Ce modèle de lubrification fondé sur la résistance au cisaillement proposé par Bowden et Tabor est communément admis dans la description des phénomènes de lubrification limite (Figure 85). Toutefois, il existe d'autres théories sur le mécanisme de lubrification, telles que celle mettant en avant la capacité du lubrifiant à conduire l'électricité statique et diminuer ainsi les charges créées à la surface lors de la compression et du frottement [64]. Plusieurs lubrifiants connus (stéarate de magnésium, talc...) auraient cette propriété, ce qui pourrait également expliquer leur pouvoir de lubrification.

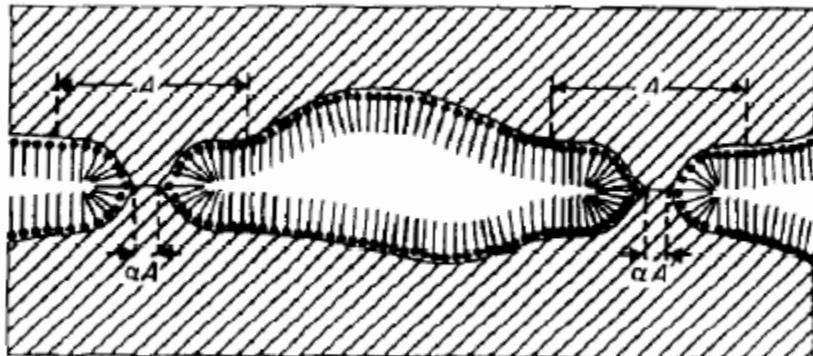


Figure 85 : Schéma de la lubrification limite illustrant la théorie de Bowden et Tabor [65]

Certains auteurs suggèrent toutefois que ces propriétés (faible résistance au cisaillement ou conduction électrique) ne sont pas les seules responsables de la lubrification. Cette dernière peut être influencée par d'autres propriétés telles que la composition chimique, la morphologie cristalline, le degré d'hydratation...

La structure lamellaire en feuillets du stéarate de magnésium (similaire à celle du stéarate de zinc) peut expliquer la faible résistance au cisaillement de ce composé. Le graphite possède également une structure lamellaire (Figure 86), avec des liaisons covalentes au sein du feuillet et donc fortes (plusieurs centaines de kJ/mol), alors que les liaisons interfeuillets sont assurées par des interactions de Van der Waals qui sont relativement faibles (quelques kJ/mol). Dans les alcanates de zinc, il existe aussi des interactions faibles entre les feuillets (Figure 87) qui facilitent leur mobilité, ce qui peut expliquer la faible résistance au cisaillement de ces composés.

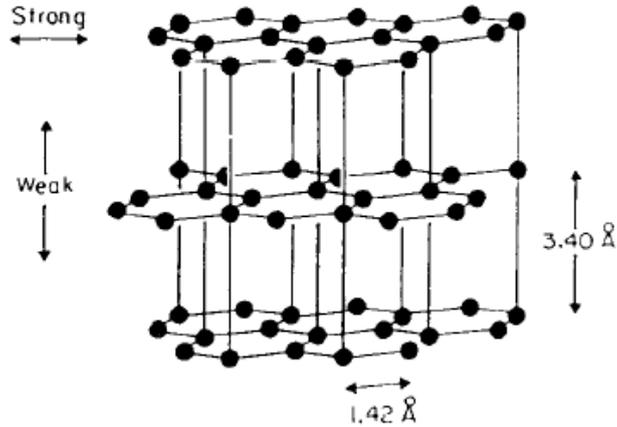


Figure 86 : Représentation de la structure en feuillets du graphite [65]

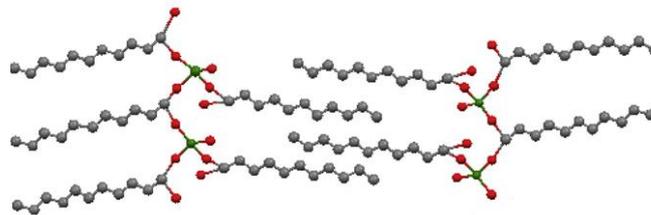


Figure 87 : Image en 2D de deux feuillets d'alcanoates de zinc de structure similaire à celle du stéarate de zinc ( $n_c > 9$ ) [7]

Il existe aussi des molécules pouvant jouer le rôle de lubrifiant et ayant une faible résistance au cisaillement alors qu'elles ne présentent pas de structure lamellaire, comme le polytétrafluoroéthylène (PTFE), utilisé à un taux compris entre 1 et 10% massique [65].

### 1.3. Méthodes d'étude de la lubrification

Pour mesurer la qualité de la lubrification, il existe plusieurs méthodes [65] : tests de pénétration, mesure des coefficients de friction statique et dynamique, mesure de la force résiduelle [66], essais de pressage [67]. Ces essais peuvent être réalisés selon une méthode de pressage dite « en force » ou selon une méthode dite « en position ». La première consiste à mesurer la distance parcourue par le poinçon en contact avec la poudre pour atteindre une valeur de force donnée. La seconde méthode consiste à mesurer la force maximale atteinte par le poinçon pour parcourir une distance donnée en pressant le lit de poudre. Dans le premier cas, plus la distance parcourue est grande, meilleure est la lubrification. Dans le second cas, plus la force engendrée par le poinçon est faible, meilleure est la lubrification.

Un autre paramètre permettant de quantifier la friction est de mesurer la force d'éjection, c'est-à-dire la force nécessaire pour sortir la pastille du moule à la fin du pressage [66], [68], [69].

Le ratio R de la pression appliquée sur la pression transmise est également utilisé pour quantifier la lubrification [65]. Mais il a été montré que ce ratio dépend de l'épaisseur du

comprimé pressé et de la force appliquée. Il faut donc vérifier les conditions de pressage avant de l'appliquer, garder la force de compression constante et la même quantité de poudre dans une matrice donnée tout au long des essais. La formule de l'indice de friction définie par Janssen [58] permet toutefois de s'affranchir de la dépendance vis-à-vis de l'épaisseur (normalisation par la hauteur). Le modèle de Janssen, aussi appelé modèle « des tranches », a été défini pour décrire les gradients de contrainte verticale au sein d'un silo à grains, et convient parfaitement pour la compaction des poudres d'oxyde utilisées. En utilisant plusieurs hypothèses simplificatrices, une formule permettant de calculer l'indice de friction (IF) de la poudre peut être appliquée :

$$IF = \frac{S}{p \cdot h} \ln \left( \frac{\sigma_{app}}{\sigma_{trans}} \right)$$

S : surface de la tranche (cm<sup>2</sup>)

p : périmètre de la tranche (cm)

h : hauteur de la pastille (cm)

$\sigma_{app}$  : contrainte appliquée par le poinçon supérieur (MPa)

$\sigma_{trans}$  : contrainte transmise au poinçon inférieur (MPa).

Haware et al. [70] ont étudié les propriétés de lubrification à travers des essais de compression (force d'éjection, coulabilité), mais ont également déterminé la tenue mécanique à cru (Tablet Mechanical Strength) à partir d'essais de compaction diamétrale (essais brésiliens). La valeur de résistance à la compression (TMS) est définie par la formule :

$$TMS = 10F/\pi DH$$

avec F la force nécessaire pour casser le comprimé (N), D le diamètre (mm) et H la hauteur du comprimé (mm).

Les résultats des essais permettent de déterminer si des défauts sont présents au cœur du comprimé, possiblement causés par une mauvaise lubrification.

Différentes méthodes et appareils permettent de déterminer la force de cisaillement d'un matériau solide. Les essais réalisés par Miller et York [71] consistent à déplacer, sous une force appliquée constante, le lubrifiant solide qui est placé sous forme de disque entre la cellule de cisaillement en aluminium et une plaque d'acier et à mesurer la force nécessaire pour réaliser ce déplacement. Ces essais de friction permettent de déterminer la force de cisaillement pour différentes forces appliquées. La force de cisaillement augmente avec la charge puis diminue au fur et à mesure avec le nombre de passages car le lubrifiant glisse sur lui-même après avoir recouvert la plaque inférieure. C'est pourquoi deux composantes doivent être distinctes dans la force de cisaillement : la force initiale de mouvement et la force finale lorsqu'un régime stationnaire est atteint.

## 1.4. Paramètres agissant sur la lubrification solide

### 1.4.1. La répartition

Un premier point concerne le processus de répartition du lubrifiant à la surface des grains hôtes (matériaux à lubrifier). Différentes études ont abouti à trois hypothèses de dépôt possibles (Figure 88) :

- En couche monomoléculaire : film de stéarate de quelques molécules d'épaisseur déposé uniformément à la surface des grains hôtes (7a).
- En couche continue et uniforme monoparticulaire : film continu de stéarate déposé uniformément à la surface des grains hôtes (7b).
- Par remplissage progressif des cavités présentes à la surface des grains hôtes, avant éventuellement de se disperser à la surface des grains si la quantité est assez importante (7c).

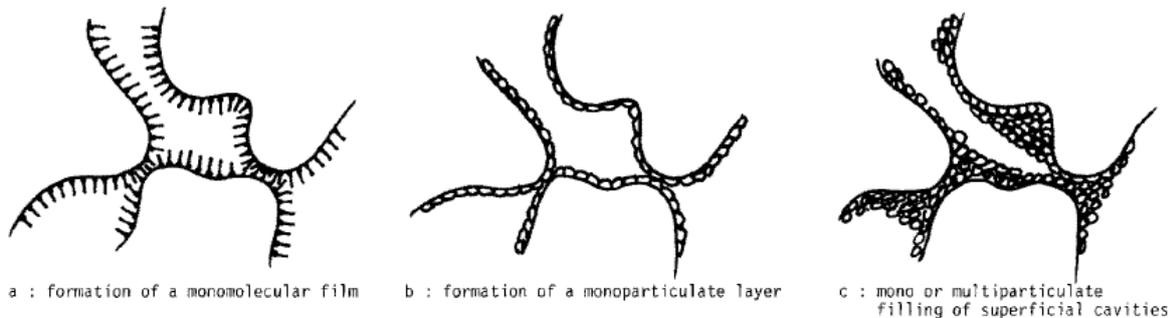


Figure 88 : Schéma des trois types de dépôt de lubrifiant à la surface du matériau hôte [72]

Ces mécanismes ont été suggérés après avoir vérifié la quantité minimale de lubrifiant nécessaire pour avoir une lubrification suffisante (tenue mécanique de tablettes crues ou coulabilité). Le dernier mécanisme a été proposé suite à des observations microscopiques [72]. Les deux dernières théories semblent les plus plausibles, mais seule la dernière a été confirmée par microscopie [73]. Ce mécanisme de remplissage des cavités est conforté par une étude de Lakio et al. [74], dans laquelle ils déterminent précisément la répartition du stéarate de magnésium (1% en masse) au sein de tablettes de cellulose microcristalline par cartographie Raman. Les résultats montrent une répartition très hétérogène du stéarate dans les crues.

Par ailleurs, les observations faites par Roblot-Treupel et Puiseux [72] sur des granules (de taille 0,8-1 mm) recouverts de résine époxy et lubrifiés par 2% en masse de stéarate de magnésium, montrent clairement cette répartition par remplissage des cavités et dispersion du stéarate à la surface due à la grande quantité de lubrifiant utilisée (Figure 89).

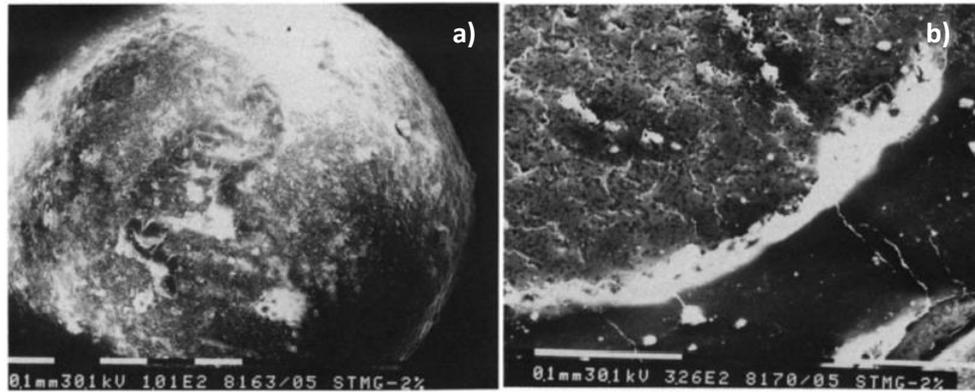


Figure 89 : Image MEB a) d'un granule lubrifié avec du stéarate de magnésium x 80 et b) de la section d'un granule lubrifié avec du stéarate de magnésium x 300 [72]

Selon ces auteurs, en remplissant petit à petit les cavités, le lubrifiant contribuerait à diminuer la rugosité et les aspérités de la surface hôte ce qui, même avec très peu de matière, réduirait considérablement les frottements. La répartition en surface du stéarate sous forme d'une couche diminuerait la résistance au frottement entre les surfaces en contact, comme décrit dans la théorie de Bowden et Tabor. D'après Roblot-Treupel et Puiseux [72], le type de dépôt ne dépend pas de la quantité de stéarate utilisé : les mêmes observations sont faites avec un ajout minime de stéarate de magnésium (moins de 0,1% en masse) ou avec un plus fort taux de lubrifiant ajouté (1%), pour lequel la surface de grain hôte n'est pas totalement recouverte car le lubrifiant se loge préférentiellement dans les aspérités [73]. Ce système de remplissage des cavités nécessite toutefois une taille de grains de lubrifiant suffisamment petite pour s'insérer dans les aspérités du grain hôte, ce qui n'est pas toujours le cas. Dans le cas contraire, il est donc légitime de penser que la répartition du lubrifiant autour du grain hôte dans le mélange est plus aléatoire.

Vieth et al. [61] se sont concentrés sur le mode de fixation du lubrifiant sur le grain hôte lors du mélange. En étudiant l'ajout d'acide stéarique sur des poudres de nitrure de silicium et en comparant à des ajouts de silanes, ils ont déterminé que l'acide venait se fixer sur le nitrure via des liaisons hydrogène. Ces observations sont appuyées par le fait que l'acide stéarique semble jouer son rôle lubrifiant préférentiellement au niveau des parois. Ceci s'explique par le fait que, si le lubrifiant se lie au grain à travers de faibles interactions, lors de la montée en pression au sein du lit de poudre, ces liaisons sont cassées et le lubrifiant est expulsé vers l'extérieur du comprimé. Il vient alors se placer à l'interface grain-paroi et diminue les frottements entre ces deux surfaces. C'est pourquoi ces auteurs observent une friction moindre lorsqu'ils utilisent de l'acide stéarique, et une meilleure tenue mécanique du cru, car le lubrifiant n'est plus présent aux interfaces entre cristallites.

#### 1.4.2. La surface spécifique du lubrifiant

Il n'existe pas de théorie générale expliquant le phénomène de lubrification, ce qui rend difficile la détermination des caractéristiques physico-chimiques d'un « bon » lubrifiant. L'une des caractéristiques souvent étudiée est la surface spécifique, qui peut avoir un rôle sur la répartition du lubrifiant et sa présence au sein des aspérités. Elle semble importante d'un

point de vue de la réactivité du stéarate vis-à-vis du matériau à lubrifier, et pourrait définir sa capacité à s'adsorber à la surface des grains et se disperser pour couvrir un maximum de surface. Cependant, tous les auteurs ne sont pas d'accord sur son effet : certains ne voient aucun lien entre l'évolution de la surface spécifique et les propriétés de lubrification [75] même si une tendance semble se dégager [69] (amélioration de la lubrification avec augmentation de la surface spécifique), alors que d'autres résultats montrent une relation entre ces deux propriétés pour le stéarate de magnésium [67] et pour le talc [66] (de structure lamellaire également). Remarquons qu'il est difficile de dissocier la surface spécifique de la taille des particules car une faible taille de particules implique en général une surface spécifique importante [66], il y a donc souvent une modification de ces deux paramètres à la fois.

De plus, des modifications peuvent être associées au procédé de synthèse des lubrifiants. En effet, pour un même stéarate, les caractéristiques peuvent changer radicalement en fonction du fabricant comme le montrent Ertel et Cartensen [75], Leinonen et al. [69] et Rao et al. [67] dans leurs différentes publications sur le stéarate de magnésium. La méthode de préparation du stéarate de magnésium est très importante et influe donc sur la capacité de lubrification.

#### **1.4.3. La cristallinité**

En comparant du stéarate de magnésium d'origine bovine et d'origine végétale, Haware et al. [70] ont statué qu'un paramètre prépondérant est le pourcentage de cristallinité du stéarate. Plus le lubrifiant est cristallin, meilleure est sa capacité de lubrification. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'une structure bien ordonnée en feuillets conduit à une résistance au cisaillement plus faible. Si le lubrifiant est cristallisé, le taux d'humidité, la taille de grain et la surface spécifique apparaissent comme les principales propriétés responsables de la lubrification. Mais, si la quantité de phase amorphe devient trop importante, elle peut annihiler l'efficacité de la lubrification induite par les propriétés physiques précédentes.

#### **1.4.4. Autres paramètres**

Rao et al. [67] ont compilé des résultats prenant en compte plusieurs paramètres (surface spécifique, taille et forme de particules, degré d'humidité...) sur quatre stéarates de magnésium différents. Le pouvoir de lubrification est déterminé en mesurant la force maximale atteinte par le poinçon supérieur pour réaliser une course de 4 mm dans une poudre de phosphate dicalcique lubrifié avec 1% en masse de stéarate de magnésium. Les résultats obtenus sont représentés par le diagramme de la Figure 90, qui montre une diminution de la capacité de lubrification en allant du stéarate I au stéarate IV, puisque la force nécessaire au poinçon supérieur pour effectuer 4 mm augmente.

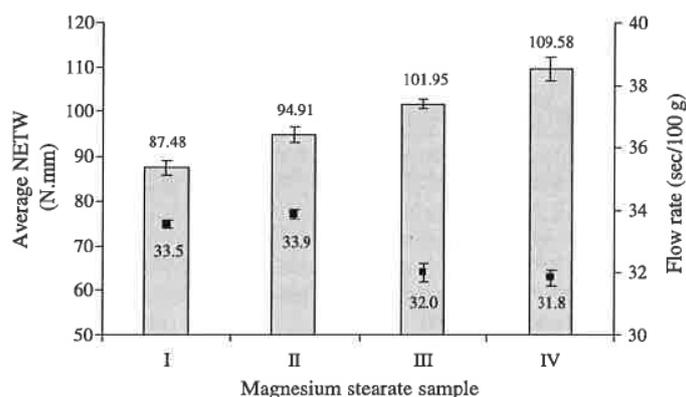


Figure 90 : Diagramme montrant le pouvoir de lubrification de quatre stéarates de magnésium et leur vitesse d'écoulement [67]

A travers différentes caractérisations, ils ont classé certaines propriétés en fonction de leur effet sur le pouvoir de lubrification du stéarate de magnésium (Tableau 26).

Tableau 26 : Classement des propriétés du stéarate de magnésium en fonction de leur impact sur le pouvoir de lubrification

✓✓ : très favorable, ✓ : comportement intermédiaire et ⊗ : néfaste

Sample	Bulk level		Particle level			Molecular level		
	Agglomeration		PS <sup>a</sup> (μm)	SSA <sup>a</sup> (m <sup>2</sup> /g)	Crystal habit	Water molecules	720 cm <sup>-1</sup> band	d spacing
I	✓✓ No		✓✓ 6.12	✓✓ 6.63	✓✓ Plate	✓✓ 1.8	✓✓ Doublet	✓✓ 11.7
II	✓✓ No		✓✓ 7.21	✓ 3.24	✓✓ Plate	⊗ 0.6	✓ Singlet	✓ 10.5
III	⊗ Yes		✓✓ 5.85	✓ 4.52	⊗ Irregular	⊗ 1.26	✓ Singlet	✓ 10.8
IV	✓✓ No		⊗ 24.42	⊗ 1.66	⊗ Irregular	✓✓ 1.86	✓✓ Doublet	⊗ 9.9

L'espace d représente la distance inter-feuillets. Plus l'espace d est grand, meilleure est la lubrification, ce qui est en accord avec une diminution de la résistance au cisaillement des feuillets. L'état de désagglomération des particules, la petite taille, la grande surface spécifique, la présence d'humidité et la morphologie lisse des grains de lubrifiant sont présentés comme des caractéristiques essentielles pour l'obtention d'un bon lubrifiant.

D'après Scruton et al. [76], la résistance au cisaillement est une fonction décroissante de la température : la force de cisaillement du stéarate de calcium est divisée par 5 environ en passant de 20°C à 150°C. Ce résultat s'expliquerait par la dilatation et l'augmentation de l'espace inter-feuillets avec la température, ce qui aurait pour effet de diminuer les forces de Van der Waals entre les feuillets.

## 1.5. Rôle des caractéristiques des grains hôtes

### 1.5.1. Le type de poudre

Les caractéristiques du lubrifiant sont importantes pour déterminer sa capacité à lubrifier, même s'il reste encore difficile de prévoir si un lubrifiant sera meilleur qu'un autre. Cependant ce n'est pas le seul élément à prendre en compte, certaines caractéristiques du matériau

destiné à être lubrifié semblent être également primordiales. De Boer et al. [77] ont mis en évidence l'importance du type de poudre à lubrifier et de son comportement lors du pressage. Il y a deux grands types de poudre : celles qui se déforment plastiquement et celles qui se cassent après déformation. Ces dernières sont qualifiées de fragiles.

La lubrification par le stéarate de magnésium des poudres se déformant plastiquement (cellulose microcristalline, par exemple) peut avoir un effet néfaste sur les comprimés crus réalisés avec ces poudres. Le stéarate de magnésium se mettant à la surface des grains, il se retrouve à l'interface entre les grains et empêche donc la cohésion entre ces grains. Dans ce cas, une bonne répartition du stéarate entraîne donc une faible tenue mécanique à cru [70]. La Figure 91 montre la différence de cohésion entre des grains d'une poudre non lubrifiée (à gauche) et des grains de la même poudre lubrifiée avec 0,05% de stéarate de magnésium (à droite). Le manque de cohésion de la poudre lubrifiée entraîne une diminution de la tenue mécanique des crus et un rebond plus grand à la sortie de la matrice de pressage, et donc une densité à cru plus faible [63].

Ce phénomène ne se produit pas sur les poudres céramiques. La cohésion de ces poudres est beaucoup plus importante que celle des poudres plastiques. Les poudres céramiques sont formées d'agglomérats, sur lesquels se dépose le lubrifiant, qui sont cassés lors du pressage et libèrent ainsi des surfaces sans lubrifiant [78]. Ces surfaces non couvertes de lubrifiant peuvent ainsi créer des interactions entre elles et consolider le comprimé. La quantité de stéarate de magnésium (lubrifiant) a peu d'influence sur cette cohésion [77]. Cependant, l'utilisation de lubrifiant pour la compression de ces poudres est indispensable pour faciliter le réarrangement des grains, limiter les gradients de contraintes au sein du comprimé (qui sont des sources de défauts microstructuraux) et limiter l'usure de la matrice de pressage.

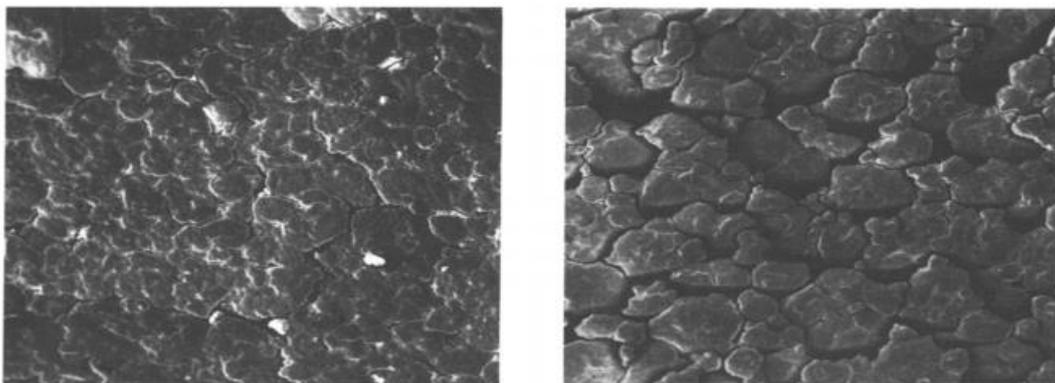


Figure 91 : Images MEB de la surface d'une tablette d'amylose V (matériau plastique) sans lubrifiant (à gauche) et avec 0,05% de stéarate de magnésium (à droite) [77]

### 1.5.2. Propriétés de surface

L'état de surface de la poudre à lubrifier joue également un rôle dans la qualité de la lubrification.

La rugosité de la surface est un paramètre important d'après la théorie de Bowden et Tabor, selon laquelle la lubrification dépend de la surface réelle de contact et donc des aspérités présentes à la surface des grains.

Un autre paramètre qui semble important est la tension de surface. Elle va définir le pouvoir d'adsorption de la poudre vis-à-vis du lubrifiant. Selon Rowe [79], pour que le lubrifiant puisse se fixer et se disperser efficacement sur le substrat, il faut que la force d'adhésion entre le lubrifiant et le substrat soit plus forte que la force de cohésion entre les grains de lubrifiant. Plus cette force d'adhésion est grande, plus l'interaction (de type Van der Waals) entre le lubrifiant et le substrat est forte et la couche de lubrifiant résistera mieux aux frottements.

Le caractère hygroscopique du substrat peut également avoir une importance. L'adsorption du stéarate sera améliorée car les atomes d'oxygène présents dans le stéarate vont former des liaisons hydrogène avec le substrat et entraîner une adhésion plus forte, les liaisons hydrogène étant plus fortes que les liaisons de Van der Waals. Les liaisons hydrogène se forment également plus rapidement. L'oxyde d'uranium possède ce caractère hygroscopique avec plusieurs sphères d'hydratation présentes autour des grains, ce qui doit faciliter l'adsorption des stéarates.

### **1.5.3. Impact sur le mélange**

Un paramètre de fabrication, sur lequel il est possible de jouer afin d'améliorer la répartition du lubrifiant au sein du mélange et ainsi faciliter le pressage, est l'étape de mélange. Les principaux paramètres étudiés sont le volume du mélangeur, la vitesse de rotation et le temps de mélange. Dans l'industrie pharmaceutique, l'impact de ces paramètres sur la tenue mécanique des comprimés crus est étudié depuis de nombreuses années [68], [80]. Ces études montrent une forte diminution de la tenue mécanique avec le temps de mélange, c'est-à-dire quand la répartition du lubrifiant au sein du mélange est meilleure [74]. Mais ces articles font référence à des poudres à déformation plastique. Dans le cas de particules formant des agglomérats, Otsuka et *al.* [78] ne voient pas d'influence du temps et de la vitesse de mélange sur la tenue mécanique. Ceci s'explique par le fait que, même si, comme pour les poudres plastiques, l'énergie libre de surface diminue lors de la lubrification, du fait du recouvrement par le lubrifiant, l'apparition de nouvelles surfaces libres lors du pressage (fractionnement des agglomérats) permet une bonne cohésion de la poudre et donc, une bonne tenue mécanique. La formation de ces nouvelles surfaces libres n'est possible que grâce à l'utilisation de poudres fragiles se cassant facilement sous une forte contrainte. Otsuka et *al.* observent la différence de comportement d'une poudre « plastique » (MCC) et d'une poudre « fragile » (DCPA) en passant d'un mélangeur doux à un mélangeur plus énergétique capable de casser ces agglomérats (Figure 92).

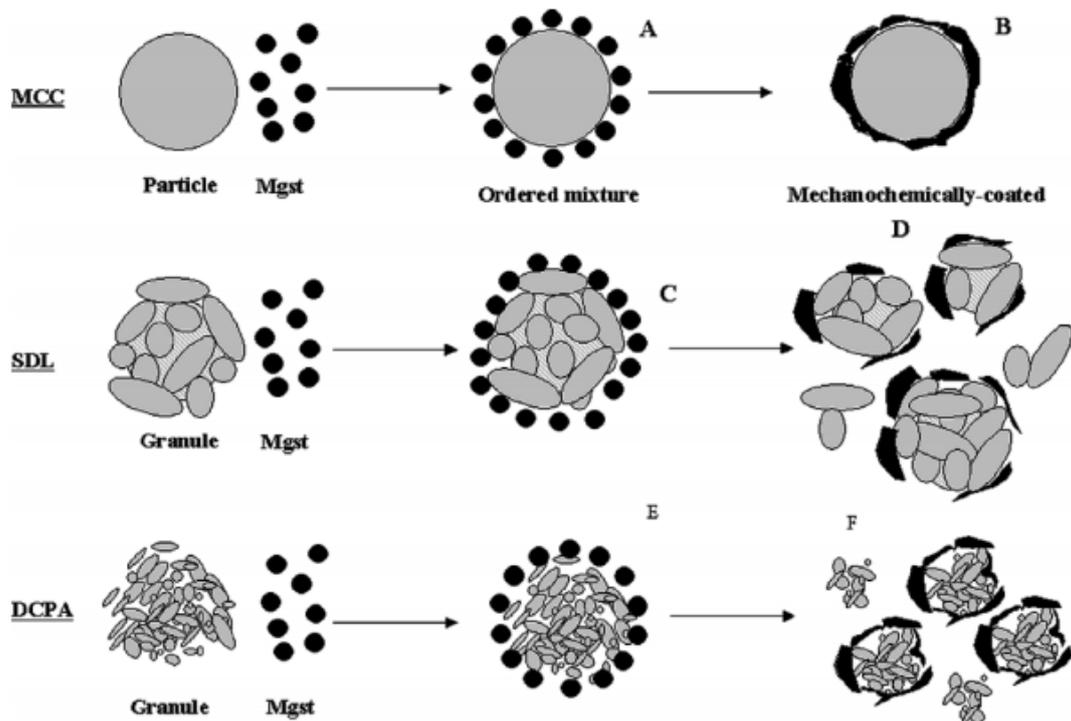


Figure 92 : Modèles de lubrification de la cellulose microcristalline (MCC), du lactose (SDL) et du phosphate de calcium dibasique anhydre (DCPA) en passant d'un mélangeur doux (A, C, E) à un mélangeur plus énergétique (B,D,F) [78]

Ce schéma illustre la fracture des agglomérats de poudres fragiles lorsque celles-ci sont soumises à de fortes sollicitations, telle que lors de la 3<sup>ème</sup> phase du pressage (Figure 82). Lors de ces fractures, des agrégats sont formés sans lubrifiant à leur surface (Figure 92F). Ce sont alors ces surfaces libres qui vont se lier entre elles pour consolider l'objet cru.

## 1.6. Bilan

Le phénomène de lubrification doit être étudié dans son ensemble comme un couple grain hôte/lubrifiant, car les propriétés de chacun ont un impact sur les mécanismes mis en jeu. La majeure partie des études portent sur la lubrification en milieu pharmaceutique, dont les poudres hôtes sont relativement différentes de celles employées dans la fabrication de combustible nucléaire. Or, il a été montré dans le § 1.5, que les caractéristiques de la poudre à lubrifier jouent un rôle important dans le mélange et la lubrification. Le comportement des oxydes nucléaires lors de ces étapes dépendra de leur morphologie, leur tension de surface et leur état d'agglomération. Dans le cas du combustible ASTRID, les oxydes en présence ( $\text{UO}_2$  et  $\text{PuO}_2$ ) possèdent des caractéristiques physico-chimiques différentes. Ce mélange de poudres dures et cassantes, et potentiellement cohésives, aura son propre comportement vis-à-vis de la lubrification et du pressage.

Malgré l'étude assez complète de Rao et *al.* [67], se basant sur un grand nombre de propriétés du stéarate de magnésium, il semble difficile de dégager une caractéristique particulière qui

pourrait définir la capacité de lubrification d'un stéarate. La présence de petites particules ayant une grande surface spécifique, l'absence d'agglomérats et une morphologie en feuillet paraissent essentielles mais, à ce stade de l'étude, il est difficile de quantifier des valeurs limites. Les propriétés prépondérantes dégagées par Haware et *al.* [70] concordent avec celles mises en avant par Rao et *al.*, mais leur méthode servant à déterminer l'efficacité du lubrifiant n'est appliquée que sur des poudres se déformant plastiquement lors du pressage. En effet, cette méthode montre davantage la bonne répartition du lubrifiant à la surface des grains hôtes que sa réelle efficacité à lubrifier et à diminuer les forces de frottement lors de la compression. Néanmoins, les paramètres tels que le taux de cristallinité, le taux d'humidité et l'espacement inter-feuillets, ainsi que la taille de grains et la surface spécifique paraissent pertinents dans l'étude du stéarate de zinc pour la mise en forme des combustibles nucléaires.

La température peut également avoir un effet sur les propriétés de lubrification puisque celle-ci semble diminuer la résistance au cisaillement des stéarates [76]. Ce résultat est encourageant dans le cas de la fabrication du combustible ASTRID, mais la température peut également avoir des effets négatifs sur la lubrification (modification structurale et modification de la cristallinité, par exemple).

Cette étude bibliographique semble dégager un processus de pressage et de lubrification des poudres d'oxydes nucléaires par le stéarate de zinc. Lors de la mise en œuvre des poudres d'oxydes ( $UO_2$ - $PuO_2$ ), l'étape de mélange est réalisée dans un mélangeur doux qui ne casse pas les agrégats (agglomérats déjà cassés lors de l'étape de broyage). Les oxydes possèdent une granulométrie voisine, avec une taille moyenne de grains autour de 10  $\mu m$ . Il est vraisemblable que la répartition du lubrifiant est homogène et aléatoire dans le mélange (pas d'accumulation dans les aspérités à la surface des oxydes). Le stéarate va alors se fixer au hasard sur certains grains d'oxyde sans forcément les recouvrir car la quantité ajoutée est très faible (0,3% massique, ce qui correspond à environ 3% volumique). La répartition sur les grains d'oxydes peut se faire préférentiellement sur l'oxyde d'uranium ou de plutonium selon les propriétés surfaciques de chacun. La « fixation » du stéarate va probablement se faire via des interactions de type Van der Waals et des liaisons hydrogène en raison de la présence du groupement carboxylate et de couches d'hydratation à la surface des grains d'oxydes. Lors du pressage, aux faibles pressions, le stéarate va d'abord aider au réarrangement des grains d'oxyde et à la bonne répartition de la pression sur la hauteur du lit de poudre. Ensuite, lorsque les contraintes seront trop fortes, les agglomérats vont se casser et laisser place aux agrégats et aux cristallites. Dans le même temps, une partie du stéarate va être éjectée vers l'extérieur du lit de poudre et lubrifier la paroi de la matrice de pressage, le reste du lubrifiant présent dans le comprimé servant à diminuer les frottements entre les grains. Lors du maintien en pression, avant relâchement et éjection de la matrice, les cristallites libres d'oxyde consolident le comprimé en se liant entre elles. Le stéarate présent à l'interface comprimé/paroi agit lors de l'éjection en facilitant le glissement du cru sur la paroi. Le comprimé subit alors un phénomène de rebond dû à la relaxation de la pression emmagasinée (dépendante de la qualité de la lubrification) lors du pressage. Si la lubrification est optimale,

l'indice de friction obtenu lors du pressage est faible ( $IF \approx 0,05-0,06$ ) [20] et un objet cru sans défaut apparent, avec une bonne tenue mécanique et une densité environ égale à 60% de la densité théorique maximale pour le combustible, est obtenu.

## 2. Méthodologie d'étude

Les propriétés de lubrification du stéarate de zinc ont été étudiées à travers des essais de pressage. Il a été ajouté en petites quantités à des poudres d'oxydes nucléaires telles que  $\text{UO}_2$  et  $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ . Pour mesurer le pouvoir de lubrification du stéarate, un paramètre a été défini : l'indice de friction. Cet indice est calculé au cours du pressage et permet de quantifier les propriétés de lubrification du stéarate de zinc pour comparaison. Les effets de la température et de la radiolyse sur la capacité lubrifiante du stéarate ont ainsi été mis en évidence.

L'effet de la température a été étudié en réalisant des traitements thermiques sur des mélanges préalablement lubrifiés, puis pressés après retour à température ambiante. Pour essayer de comprendre au mieux l'impact de la température sur les propriétés de lubrification, plusieurs temps de traitement et plusieurs températures (toujours inférieures à la température de fusion) ont été appliqués.

L'impact de la radiolyse sur les capacités de lubrification a été étudié à travers deux types d'essai :

- Irradiation du stéarate de zinc seul sous rayonnement gamma puis ajout à la poudre d' $\text{UO}_2$  avant pressage
- Lubrification d'un mélange co-broyé  $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$  en jouant sur la teneur en  $\text{PuO}_2$ , l'isotopie du plutonium et le temps de contact/stockage des poudres avant et après pressage.

Les effets des rayonnements et de différentes doses déposées sont ainsi étudiés.

L'étude du couplage de la température et de la radiolyse a également été réalisée en traitant thermiquement de l' $\text{UO}_2$  lubrifié avec du stéarate de zinc irradié sous gamma.

Cette étude a pour but de relier les observations faites sur l'impact de la température et de la radiolyse lors des chapitres 1 et 2, aux modifications des propriétés de lubrification. L'intérêt de cette étude est de déterminer à terme une température et une dose limites d'utilisation du stéarate de zinc en milieu nucléaire lors du pressage de combustible ASTRID.

### 2.1. Matières premières et mélanges

Plusieurs types de poudre d'oxyde ont été employés lors des différentes campagnes de pressage menées dans cette étude. En fonction des essais réalisés, soit de l' $\text{UO}_2$  seul soit un mélange  $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$  était utilisé. L'avantage d'utiliser l' $\text{UO}_2$  seul est qu'il est facile à manipuler et à mettre en œuvre et que la gestion de la matière nucléaire (GMN) est plus simple (très peu de matière fissile). L'intérêt d'un mélange de poudre  $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$  est la représentativité par rapport au combustible ASTRID. La fabrication de ce mélange nécessite un mélange et un co-broyage pour réaliser un mélange le plus intime et le plus homogène possible. L'emploi et le traitement de la poudre d'oxyde de plutonium entraîne une gestion de la matière nucléaire

avec suivi de la matière fissile après chaque étape. Cependant la fabrication de mélange  $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$  a été nécessaire pour étudier l'effet de la radiolyse alpha sur les propriétés de lubrification du stéarate de zinc.

### 2.1.1. Oxyde d'uranium

La poudre d'oxyde d'uranium (référence TU2) utilisée pour cette étude a été élaborée à Pierrelatte selon le procédé classique « voie humide ». Cela correspond à la précipitation de diuranate d'ammonium ( $\text{UO}_2(\text{OH})_2, \text{NH}_4\text{OH}, \text{H}_2\text{O}$ ) par addition continue d'ammoniaque à la solution de  $\text{UF}_6$  ou de nitrate d'uranyle. Le diuranate d'ammonium est filtré, lavé puis séché. Sa calcination sous air à  $700^\circ\text{C}$  conduit à la formation de  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Elle est suivie d'une réduction sous dihydrogène à  $700^\circ\text{C}$ . Ce procédé conduit à des agglomérats sphériques de 10 à 50  $\mu\text{m}$  de diamètre, constitués de cristallites submicroniques (Figure 93).

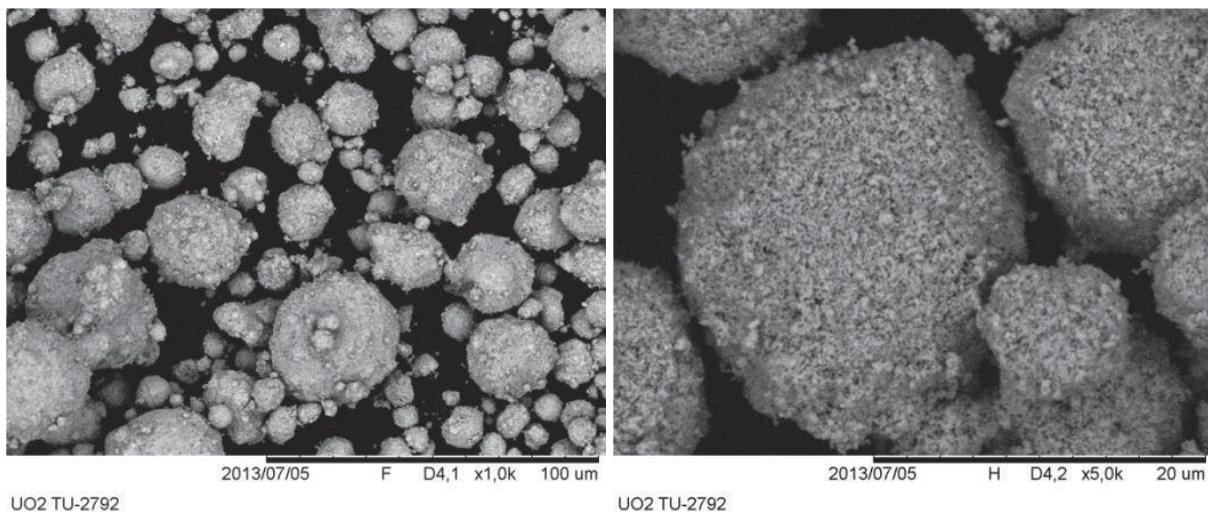


Figure 93: Images MEB de la poudre  $\text{UO}_2$  TU2

Les principales caractéristiques physico-chimiques de la poudre TU2 sont listées dans le Tableau 27. Ces données sont issues du procès-verbal émis par le centre de Pierrelatte lors de la réception de la poudre.

Tableau 27: Principales caractéristiques physico-chimiques de la poudre  $\text{UO}_2$  TU2

Caractéristiques	Valeurs	Incertitudes
Surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	3,0	$\pm 0,1$
Densité théorique ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	10,96	
Densité apparente ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	2,2	$\pm 0,2$
Densité tassée ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	2,7	$\pm 0,2$
Rapport oxygène sur métal O/U	2,06	$\pm 0,03$

### 2.1.2. Oxydes de plutonium

La poudre d'oxyde de plutonium (référence M401) utilisée au cours de cette étude provient du retraitement de combustible de réacteurs graphite gaz (UNGG) réalisé à Marcoule. L'uranium et le plutonium extraits du combustible irradié sont séparés à l'aide d'une phase aqueuse réductrice qui amène le plutonium à la valence +III et le rend insoluble en milieu organique. Après extraction et lavage, les solutions de plutonium converties sous forme de nitrate de plutonium à la valence +IV sont concentrées par évaporation et précipitées par l'acide oxalique. L'oxalate de plutonium ainsi obtenu est filtré, séché puis calciné sous air entre 450 et 650°C pour former de l'oxyde de plutonium, forme stable pour le stockage et directement utilisable pour la fabrication de combustible MOX. Comparativement au procédé de précipitation à l'ammoniaque utilisé pour l'uranium, cette voie de synthèse conduit à une morphologie anisotrope des agrégats élémentaires qui se présentent alors sous la forme de plaquettes ou de feuillets de 0,5 à 2 µm d'épaisseur et d'environ 10 µm de largeur (Figure 94).

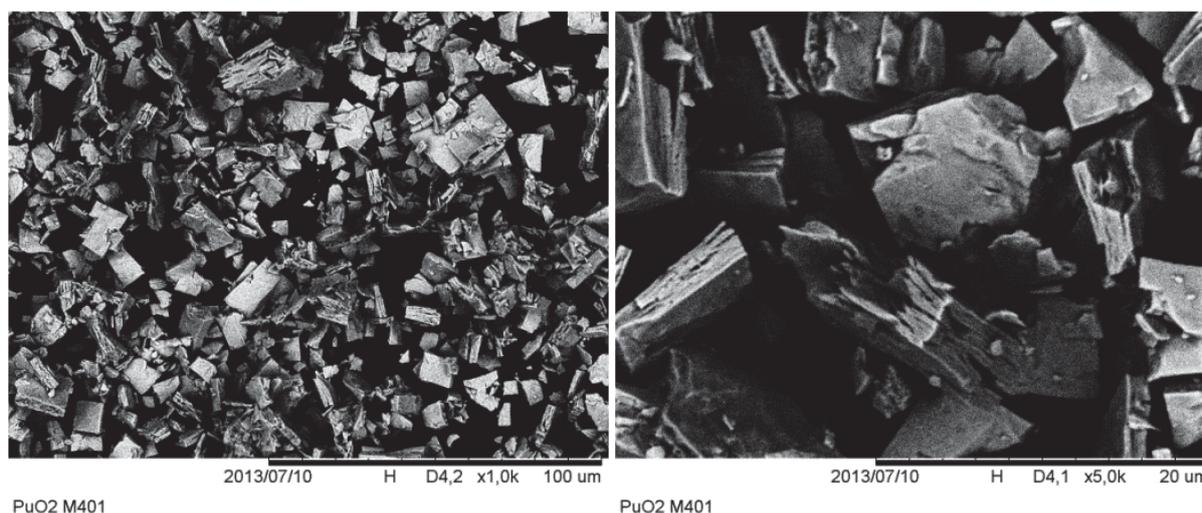


Figure 94: Images MEB de la poudre PuO<sub>2</sub> M401

Le Tableau 28 reprend les principales caractéristiques physico-chimiques de la poudre de PuO<sub>2</sub> provenant du procès-verbal émis par le centre de Marcoule.

Tableau 28: Principales caractéristiques physico-chimiques de la poudre PuO<sub>2</sub> M401

Caractéristiques	Valeurs	Incertitudes
Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	5,7	± 0,3
Densité théorique (g/cm <sup>3</sup> )	11,46	
Densité apparente (g/cm <sup>3</sup> )	2,4	± 0,2
Densité tassée (g/cm <sup>3</sup> )	4,0	± 0,2
Rapport oxygène sur métal O/U	2,00	± 0,03

L'isotopie mise à jour de la poudre PuO<sub>2</sub> M401 est donnée dans le Tableau 29.

Tableau 29: Isotopie du Pu-M401 à la date du 03/07/2013

Lot	<sup>238</sup> Pu	<sup>239</sup> Pu	<sup>240</sup> Pu	<sup>241</sup> Pu	<sup>242</sup> Pu	<sup>241</sup> Am
Pu-M401	0,13	76,69	18,06	2,88	0,62	1,63

Une autre poudre d'oxyde de plutonium (notée PuO<sub>2</sub> LEFCA) a été utilisée au cours de cette étude. Ce PuO<sub>2</sub> est issu du recyclage des combustibles MOX actuels. Le recyclage, l'extraction et la purification de cette poudre a été faite sur l'installation d'AREVA à La Hague suivant le procédé PUREX. Son isotopie est donnée dans le Tableau 30.

Tableau 30: Isotopie du Pu-LEFCA à la date du 03/07/2013

Lot	<sup>238</sup> Pu	<sup>239</sup> Pu	<sup>240</sup> Pu	<sup>241</sup> Pu	<sup>242</sup> Pu	<sup>241</sup> Am
Pu-LEFCA	3,17	52,21	26,06	7,09	7,80	3,68

La forte teneur en américium a conduit à limiter la manipulation de cette poudre. Aucune observation microscopique n'a pu être réalisée.

### 2.1.3. Mélanges d'oxydes

Dans le cas des mélanges d'oxydes UO<sub>2</sub>-PuO<sub>2</sub>, une étape de mélange/co-broyage est réalisée. Le broyage des poudres permet de casser les agglomérats formés dans chacune des poudres mais également d'homogénéiser le mélange. La fracture des agglomérats d'UO<sub>2</sub> conduit à un mélange plus intime et plus homogène, avec une répartition étendue du PuO<sub>2</sub> en limitant les amas.



Figure 95: Broyeur à boulets nucléarisé présent au LEFCA

Le co-broyage des poudres se fait dans un broyeur à boulets (Figure 95). Le volume de la cuve du broyeur dépend de la quantité de poudre à broyer, tout comme la quantité de boulets.

Cette quantité est calculée à partir du coefficient de remplissage poudre-boulets U [81] défini comme :

$$U = \frac{\text{masse poudre} / \text{densité apparente poudre}}{\text{masse galets} / \text{densité apparente boulets}} \cdot \frac{1}{y}$$

avec y le pourcentage de vide entre les boulets qui varie selon la taille des corps broyants.

Pour cette étude une valeur de U égale à 1 a été choisie, ce qui signifie que tout l'espace entre les boulets est rempli de poudre (Figure 96).

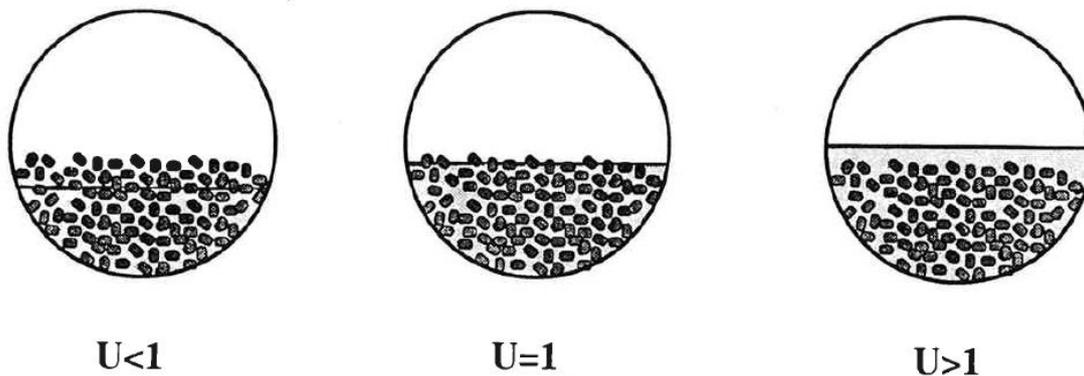


Figure 96: Configurations du broyeur en fonction du coefficient de remplissage poudre-boulets U [81]

Le broyage est fait avec une vitesse de rotation du broyeur de 60 trs/min pendant 1h suivant différentes inclinaisons pour mélanger au mieux les poudres et les décoller des parois au fur et à mesure. Ces variations d'inclinaison sont optimisées pour le broyage mais également pour la vidange du broyeur afin de minimiser la perte de poudres par rétention.

Trois différents mélanges ont été réalisés :

- UO<sub>2</sub>-20%PuO<sub>2</sub> avec de la poudre PuO<sub>2</sub> M401
- UO<sub>2</sub>-30%PuO<sub>2</sub> avec de la poudre PuO<sub>2</sub> M401 (LUB05)
- UO<sub>2</sub>-30%PuO<sub>2</sub> avec de la poudre PuO<sub>2</sub> LEFCA (LUB06)

Les deux derniers lots ont été caractérisés. Le lot LUB05 possède une surface spécifique de 4,88 m<sup>2</sup>/g et le lot LUB06 une surface spécifique de 5,36 m<sup>2</sup>/g. La granulométrie de la poudre LUB06 est présentée Figure 97. Deux populations de particules sont recensées : une première d'environ 2,8 μm de diamètre et une seconde autour de 10 μm de diamètre.

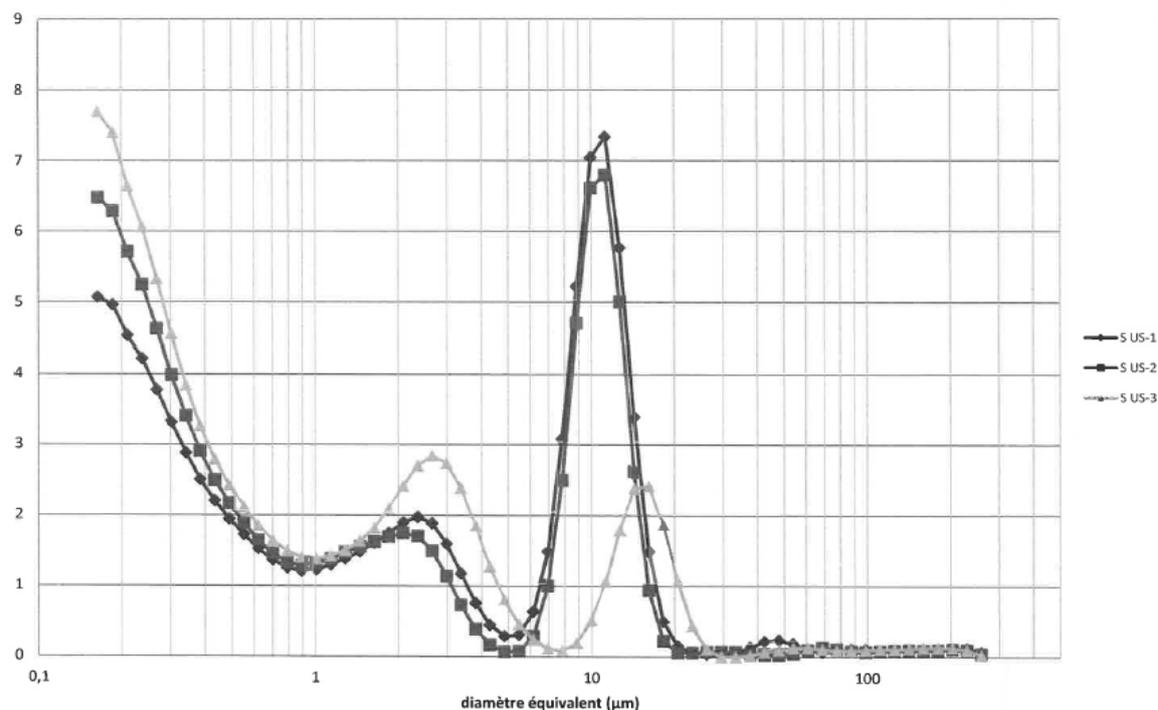


Figure 97: Granulométrie de la poudre UO<sub>2</sub>-30%PuO<sub>2</sub> LEFCA (sans microdispersion par ultra-sons)

## 2.2. Préparation des poudres lubrifiées

Pour lubrifier les poudres d'oxydes nucléaires, du stéarate est ajouté sous forme de poudre (Figure 98) à hauteur de 0,3% massique. Cette quantité de lubrifiant est la valeur employée dans l'industrie nucléaire, ce paramètre n'a pas été étudié. Ces poudres sont placées dans un mélangeur (Figure 99) et agitées à une vitesse de 25 tours/min.

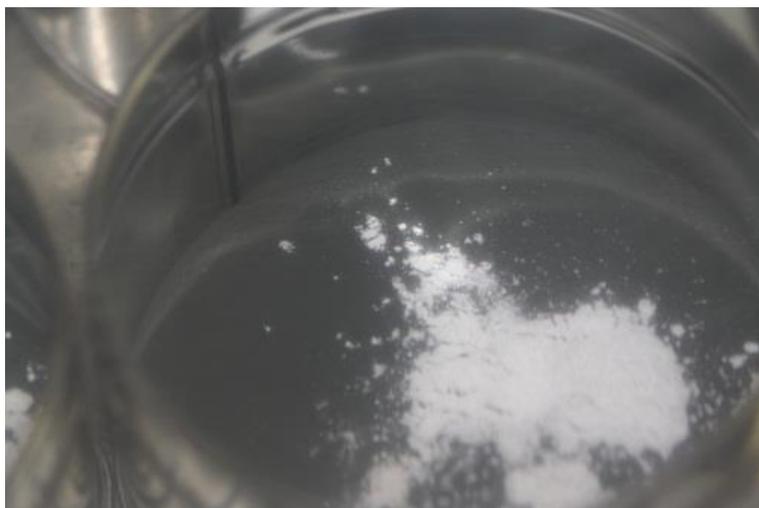


Figure 98: Poudre d'UO<sub>2</sub> (noire) avec 0,3% en masse de stéarate de zinc (blanche)



Figure 99: Mélangeur en boîte à gants

Après avoir été lubrifiées, les poudres d'oxydes ( $\text{UO}_2$  ou  $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ ) sont, suivant l'étude, traitées thermiquement dans un four tubulaire (§ 4.1.2) sur des durées de 2 à 24h, et des températures allant de 70 à 110°C dans le cas du stéarate de zinc. Les poudres sont ensuite pressées et l'impact de la température et du temps de traitement sur les propriétés de lubrification est défini à l'aide de la mesure de l'indice de friction.

Pour étudier l'impact de la radiolyse alpha issue de la décroissance nucléaire du plutonium sur les propriétés de lubrification, les poudres  $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$  lubrifiées sont stockées un certain temps dans un pot métallique avant pressage. Le temps de stockage permet de faire varier la dose reçue par le stéarate au contact de ces poudres. Les comprimés formés peuvent également être stockés dans un pot métallique (Figure 100) pour déterminer l'impact de la radiolyse sur l'objet cru.



Figure 100: Comprimés d' $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$  stockés

### 2.3. Mesure des propriétés de lubrification

Les différents lots de poudres sont pressés à l'aide d'une presse uniaxiale hydraulique à matrice flottante (presse Osterwalder Figure 101). Cette presse est instrumentée avec deux capteurs pour mesurer la force appliquée et la force transmise. Le diamètre de la matrice employée se situe autour de 9 mm et la hauteur finale du comprimé visée est de 10 mm (rapport diamètre/hauteur proche de 1). Le choix des paramètres de pressage est expliqué au § 3.1.



Figure 101: Presse Osterwalder nucléarisée présente au LEFCA

L'étude du pouvoir de lubrification des stéarates en fonction de la dégradation thermique et/ou radiolytique a été réalisée en calculant l'indice de friction tout au long du cycle de pressage. L'indice de friction (IF), tel que défini par Janssen [58], est calculé selon la formule :

$$IF = \frac{S}{p \cdot h} \ln \left( \frac{\sigma_{app}}{\sigma_{trans}} \right)$$

Grâce aux capteurs placés sur la presse, il est possible de suivre les pressions appliquée et transmise tout au long du cycle de pressage, ainsi que les positions de la table (matrice) et du poinçon supérieur (donnant accès à la hauteur du comprimé h) (Figure 102). Pour pouvoir

calculer l'indice de friction, il est nécessaire de travailler en simple effet, c'est-à-dire avec une pression exercée par le poinçon supérieur et une hauteur de matrice constante jusqu'à l'extraction du comprimé.

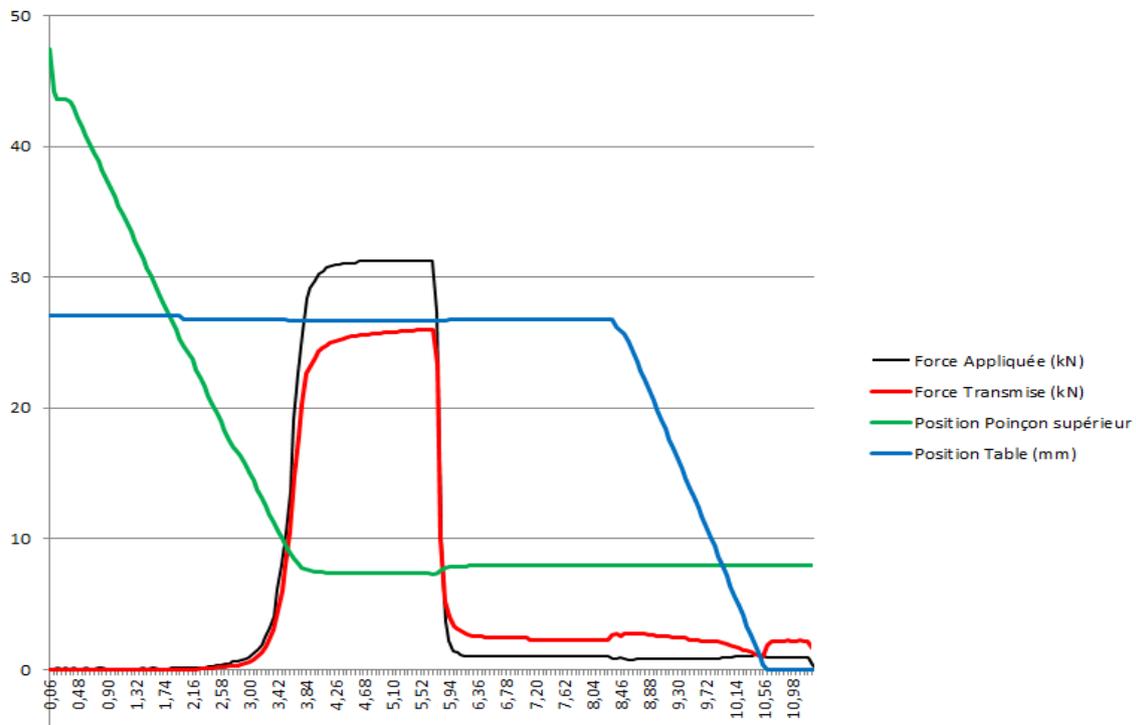


Figure 102: Courbe représentative d'un cycle de pressage avec pression (kN) et hauteur (mm) en fonction du temps (s)

Une pression maximale de 500 MPa est appliquée pour atteindre un domaine de compression maximum (densité maximale du cru) [58]. Cette pression est maintenue 3 secondes, avant une phase de détente du comprimé (relâchement partiel des contraintes) de 2 secondes et une extraction progressive de la pastille par descente de la matrice (Figure 103). Durant cette phase de maintien et la phase d'extraction, une pression résiduelle d'environ 15 MPa est exercée par le piston supérieur pour garder le comprimé intègre et éviter les phénomènes de feuilletage comme le end-caping.

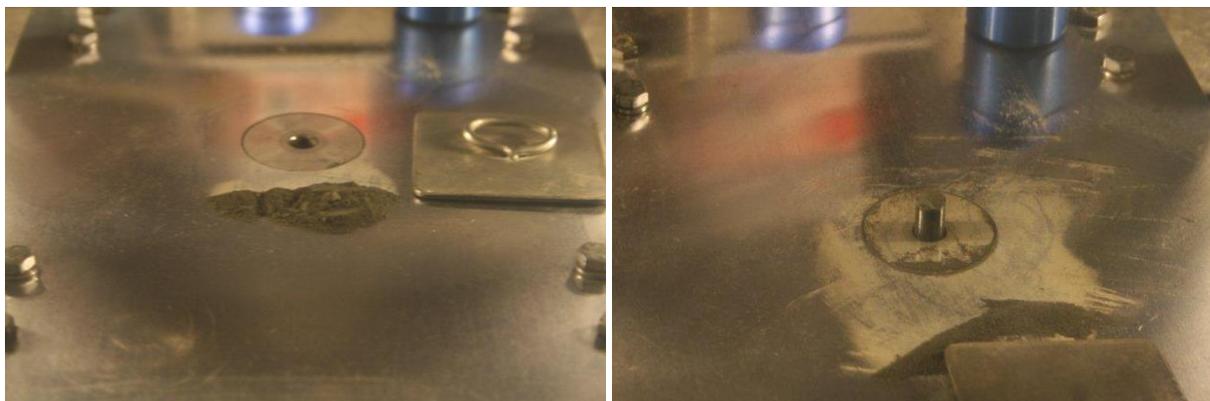


Figure 103: Poudre  $UO_2$  avant remplissage de la matrice de pressage (à gauche) et comprimé extrait de la matrice après pressage (à droite)

Avant et après chaque campagne de pressage, la matrice est nettoyée en pressant du coton. Avant le pressage de chaque lot, un comprimé d'UO<sub>2</sub> non lubrifié est réalisé pour ôter toute trace de lubrifiant sur les parois de la matrice et ainsi, éviter toute source d'erreur sur la valeur de l'IF en lien avec les essais précédents.

L'indice de friction est calculé à partir des données récoltées sur toute la durée du pressage. La variation de l'indice de friction en fonction de la pression appliquée est systématiquement tracée et analysée (Figure 104). De manière générale, une variation très accidentée caractéristique du réarrangement des grains est observée aux faibles pressions avant une stabilisation et une zone quasi-linéaire et quasi-constante entre 100 et 450 MPa. La valeur d'indice de friction calculée pour chaque essai est définie dans cette étude comme la valeur maximale atteinte sur cette zone de linéarité.

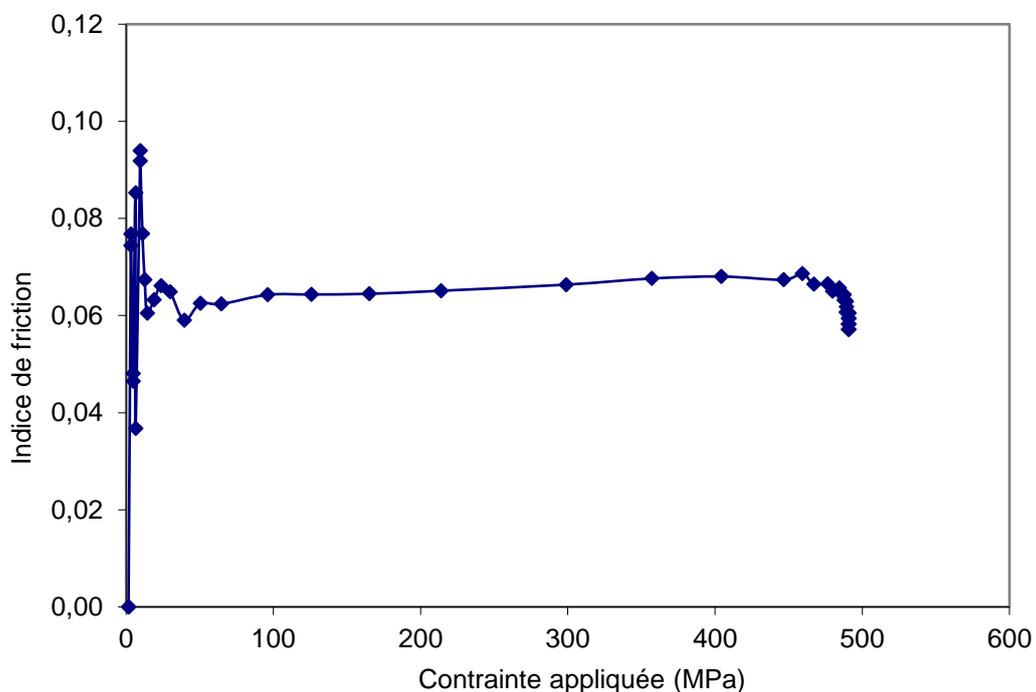


Figure 104: Courbe représentative de la variation de l'indice de friction en fonction de la pression appliquée

## 2.4. Caractérisation des comprimés et des pastilles

La densité géométrique à cru des comprimés a été mesurée après pressage à travers la mesure de la masse, de la hauteur et du diamètre au palmer.

De la même manière, la densité géométrique de la pastille a été mesurée, mais aussi la densité apparente par pesée hydrostatique dans le bromobenzène. Cette mesure a également permis de remonter à la porosité ouverte et fermée.

Des analyses de la macro et microstructure des pastilles ont été réalisées avec un microscope optique afin de déceler la présence de défauts survenus au cours du pressage. Pour réaliser ces analyses, les pastilles ont été enrobées dans une résine époxy avant d'être coupées à cœur (en coupe transversale ou longitudinale) à la scie circulaire. La nouvelle surface de la pastille a été polie avec des disques de carbure de silicium et de diamant.

## 3. Qualification des essais

### 3.1. Choix des conditions de pressage

La presse Osterwalder présente de nombreux paramètres de réglage influençant le cycle de pressage (Annexe 7).

Le vérin A désigne le poinçon supérieur, le vérin B désigne la matrice et le vérin auxiliaire est un vérin pneumatique utilisé pour les faibles pressions. Le sabot de remplissage n'est pas utilisé lors de cette étude, le remplissage de la matrice se fait manuellement.

Certains paramètres parmi ceux-ci sont essentiels pour obtenir un comprimé intègre, et n'ont pas été modifiés au cours des essais : temps de compression du poinçon supérieur, vitesse d'extraction, temporisation de retour de la matrice et force du vérin auxiliaire. L'effet de la force maximale du poinçon supérieur et de la position de remplissage de la matrice (affectant la quantité de poudre pressée) a été testé en faisant varier ces paramètres indépendamment. L'effet d'une faible variation du diamètre de la matrice sur l'indice de friction a également été étudié.

#### 3.1.1. Pression maximale exercée

L'effet de la pression maximale exercée par le piston supérieur lors du cycle de pressage a été observé en pressant des poudres  $UO_2$ -30% $PuO_2$  à 500 MPa et 315 MPa, ce qui correspond à des paramètres de presse de 50% et 40% de la force maximale développée par la machine (Figure 105).

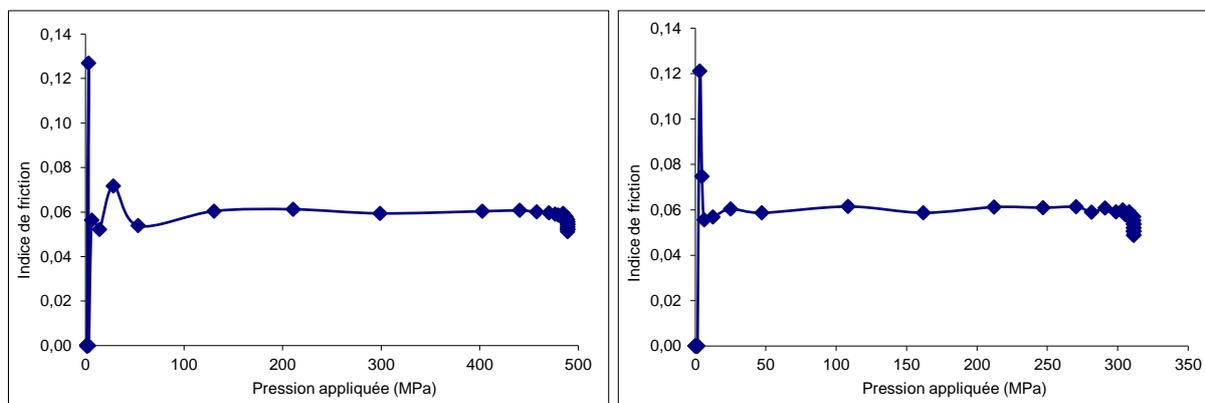


Figure 105: Variation de l'indice de friction en fonction de la pression appliquée pour des pressions maximales de 500 MPa (à gauche) et 315 MPa (à droite)

Les valeurs d'indice de friction obtenues pour les 2 pressions appliquées est la même (0,060). La pression appliquée n'a donc aucun impact sur la valeur d'indice de friction, ce qui semble normal car la valeur de l'IF est constante à partir de 100 MPa environ.

#### 3.1.2. Quantité de poudre pressée

Comme le montre la formule de calcul de l'IF, la quantité de poudre pressée, notamment la hauteur du lit de poudre dans la matrice (paramètre  $h$  dans la formule), peut avoir un impact

sur l'indice de friction. Des pressages avec une poudre  $UO_2-30\%PuO_2$  ont été faits avec une hauteur de remplissage de matrice de 26 mm pour une masse de poudre de 5,1 g, et une hauteur de remplissage de 17 mm pour une masse de poudre de 3,5 g.

La représentation des données de force appliquée, force transmise, position du poinçon supérieur et de la matrice (table) est reportée, pour les essais avec différentes quantités de poudre, sur la Figure 106.

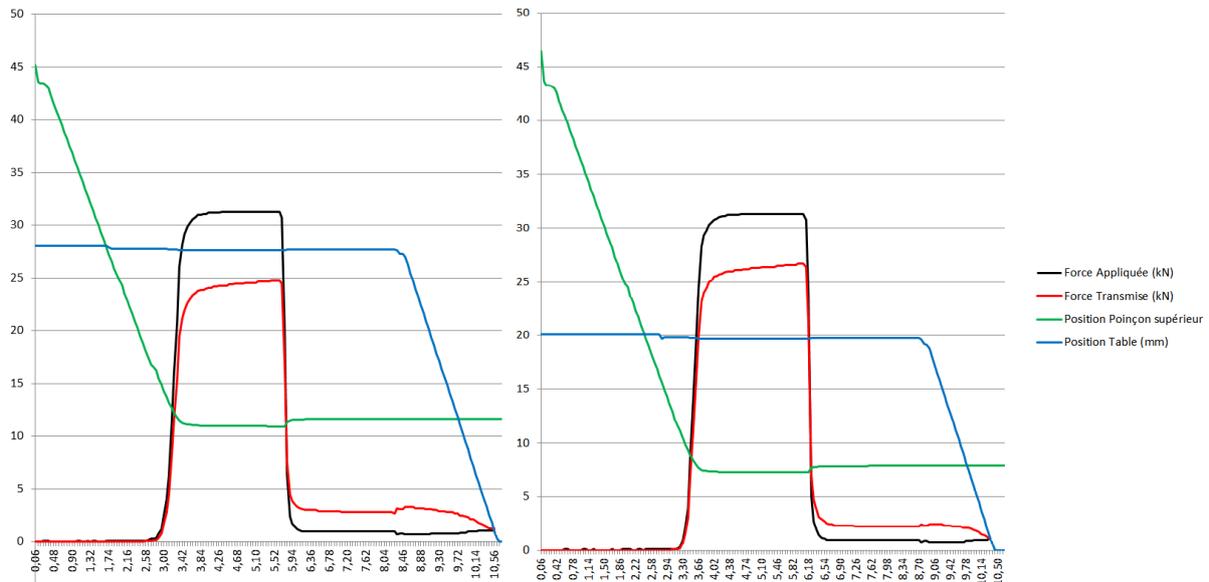


Figure 106: Courbes des données fournies par la presse sur la compaction de 5,1 g (à gauche) et 3,5 g (à droite) de poudre  $UO_2-30\%PuO_2$

La position du poinçon supérieur permet de déterminer la hauteur  $h$  du comprimé. Celle-ci est plus faible lorsqu'il y a moins de poudre dans la matrice, mais ceci entraîne une augmentation de la pression transmise au poinçon inférieur comme le montrent les données fournies par la presse Osterwalder. Les données fournies par la presse montrent que seuls ces deux paramètres changent entre les deux essais présentés ci-dessus.

Les courbes  $IF = f(P_{app})$  de ces deux essais faits à la suite sont données Figure 107.

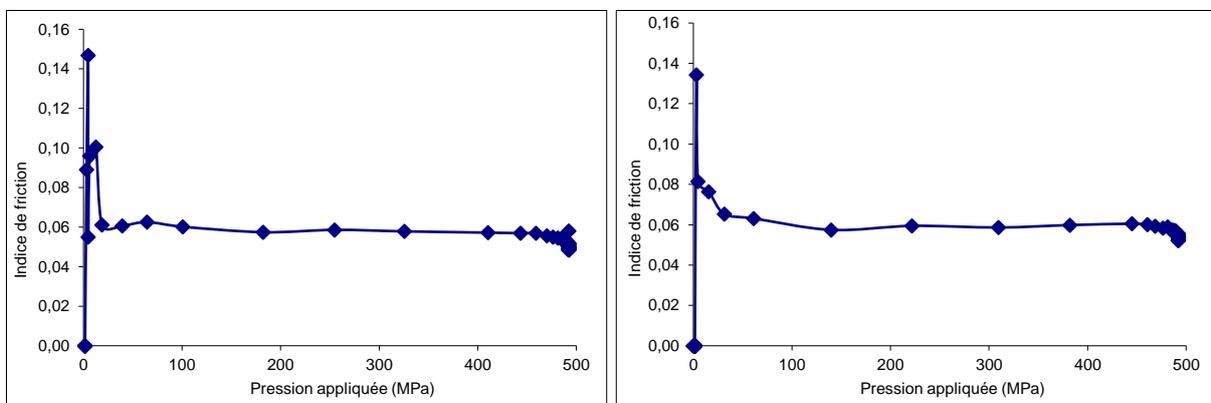


Figure 107: Variation de l'indice de friction en fonction de la pression appliquée pour 5,1 g (à gauche) et 3,5 g (à droite) de poudre  $UO_2-30\%PuO_2$  dans une matrice de diamètre 9mm

Les indices de friction ne révèlent aucune différence entre des comprimés de hauteurs différentes. Les variations de hauteur et de pression transmise semblent se compenser dans la formule de Janssen lorsqu'aucun autre paramètre n'est modifié.

**Par la suite, une masse de 3,5 g par comprimé a été fixée afin d'obtenir une hauteur de comprimé d'environ 10 mm.**

### 3.1.3. Effet du stéarate de zinc

Des premiers essais ont été menés pour déterminer si l'utilisation du stéarate de zinc en tant que lubrifiant, à hauteur de 0,3% massique, avait un impact sur l'indice de friction des poudres d'oxydes (Tableau 31).

Tableau 31: Effet de la lubrification avec le stéarate de zinc sur des poudres d'oxydes

Poudre	Non lubrifiée	Lubrifiée
UO <sub>2</sub>	0,185 ± 0,010	0,065 ± 0,003
UO <sub>2</sub> -20% PuO <sub>2</sub>	0,155 ± 0,010	0,055 ± 0,003

Les résultats obtenus montrent que l'ajout de stéarate de zinc, même avec seulement 0,3% massique, a un impact important sur la lubrification des poudres d'oxydes lors de leur pressage. Ces résultats montrent également que la lubrification des poudres est visible à travers la mesure de l'indice de friction. L'utilisation du stéarate de zinc dans ces conditions de mélange et de pressage a pour effet de diviser l'indice de friction par 3. La différence d'indice de friction entre les différentes poudres d'oxydes peut provenir de la forme des grains, qui sont sphériques pour UO<sub>2</sub> et sous forme de plaquette pour PuO<sub>2</sub>, et de la rugosité à la surface des grains. Toutefois, le rapport  $\frac{IF_{lubrifiée}}{IF_{non\ lubrifiée}}$  est identique pour les deux types de poudres (0,35).

Peu d'essais ont été faits sur les poudres non lubrifiées (5 avec UO<sub>2</sub> et 3 avec le mélange d'oxydes) pour ne pas abimer la matrice (éclats, rayures). Les valeurs d'IF de ces essais sont plus dispersées, ce qui est caractéristique d'un réarrangement des grains sous contrainte moins facile et plus désordonné lors de la compression, et non reproductible à chaque pressage. De plus, le remplissage se faisant à la main et la coulabilité étant moins bonne sans lubrifiant [82], il est possible que la matrice ne se remplisse pas de la même manière à chaque fois, les quantités de poudre pouvant différer entre chaque essai car on travaille à hauteur (volume) constante et non à masse constante.

**L'utilisation de l'indice de friction semble un moyen approprié pour déterminer les capacités de lubrification des stéarates lors du pressage des poudres.**

## 3.2. Paramètres expérimentaux agissant sur l'indice de friction

Avant d'étudier l'effet de la température et de la radiolyse sur l'indice de friction, il paraît nécessaire de définir les paramètres pouvant influencer sur la lubrification, et donc sur la valeur de l'indice de friction. L'impact de la nature de l'oxyde ( $\text{UO}_2$  ou  $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ ) a été étudié avant de s'intéresser à des modifications dans le protocole de préparation des poudres. La comparaison des indices de friction obtenus en fonction de chaque paramètre permet d'évaluer leur impact sur les valeurs mesurées. Chacun des paramètres présentés a été testé indépendamment des autres, en ne modifiant qu'un seul paramètre à la fois.

### 3.2.1. Nature de l'oxyde

Deux types de poudre ont été utilisés lors des essais de pressage : de l'oxyde d'uranium et un mélange oxyde d'uranium-oxyde de plutonium, avec un pourcentage massique d'oxyde de plutonium de 20 ou 30%. La poudre d'oxyde d'uranium est employée car elle est plus simple à manipuler et nécessite moins d'opérations de gestion de la matière nucléaire. En revanche le mélange d'oxydes est représentatif du combustible ASTRID, mais il nécessite une opération de mélangeage et/ou co-broyage des poudres d'oxydes avant pressage. Des pressages sur ces deux types de poudre ont été réalisés en utilisant 0,3% massique de stéarate de zinc en tant que lubrifiant. L'évolution de l'indice de friction en fonction de la pression appliquée est similaire dans les deux cas (Figure 108).

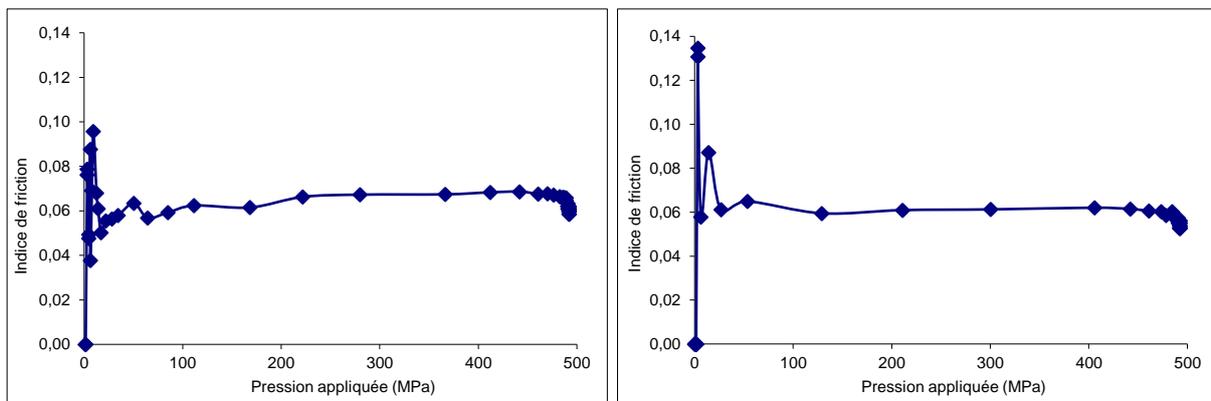


Figure 108 : Variation de l'indice de friction en fonction de la pression appliquée lors du pressage de poudre  $\text{UO}_2$  (à gauche) et de poudre  $\text{UO}_2\text{-30%PuO}_2$  (à droite)

Les résultats montrent que les oxydes se comportent de la même manière au pressage et que les valeurs moyennes d'indice de friction sont proches (0,066 et 0,060 pour  $\text{UO}_2$  et  $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$  respectivement). La légère différence entre les indices de friction peut s'expliquer par le fait que la forme des poudres est différente : l' $\text{UO}_2$ , obtenu par voie humide, se présente sous forme d'agrégats sphériques, alors que les grains de  $\text{PuO}_2$  sont sous forme de plaquettes. De plus, dans le cas du mélange d'oxyde, une étape de broyage a été mise en œuvre, ce qui a pu entraîner des modifications de taille et de forme des agglomérats présents dans la poudre. C'est pourquoi l'impact possible du broyage sur l'indice de friction sera présenté en comparant le pressage d' $\text{UO}_2$  broyé et d' $\text{UO}_2$  non broyé (§ 3.2.2.1). La forme des grains, mais aussi leur rugosité, peut impacter les forces de frottement grain/paroi et grain/grain.

La nature de l'oxyde semble avoir peu d'influence. L'étude du comportement du stéarate de zinc à partir d'essais de pressage de poudres  $UO_2$  paraît pertinente pour limiter l'utilisation de poudres plutonifères.

### 3.2.2. Protocole de préparation des poudres

#### 3.2.2.1. Broyage des oxydes

La littérature a montré que la présence d'agglomérats a une incidence sur le processus de lubrification solide des poudres [78]. Des poudres d' $UO_2$  auxquelles a été ajouté 0,3% massique de stéarate de zinc ont été mélangées dans 2 types d'outils : un turbula et un mélangeur à turbine. Le turbula (Figure 109) est un mélangeur doux utilisé pendant 20 min à une vitesse de 24 trs/min pour effectuer le mélange oxyde + lubrifiant ; cet appareil ne broie pas les poudres. Le mélangeur à turbine (Figure 110) est beaucoup plus énergétique, son hélice tournant à 500 trs/min a tendance à casser les agglomérats formés par l'oxyde. Ce dernier mélangeur est utilisé 20 min et simule un peu plus l'effet d'un broyeur.



Figure 109: Mélangeur turbula



Figure 110: Mélangeur à turbine

Les valeurs d'indice de friction pour les poudres mélangées avec ces deux équipements (0,074 avec le turbula, 0,077 avec la turbine) sont équivalentes, avec des différences comprises dans l'incertitude de mesure. **Ceci indique que la présence d'agglomérats a peu d'effet sur le pressage et la lubrification par le stéarate de zinc dans les conditions testées.**

#### 3.2.2.2. Masse de poudre lubrifiée

L'étape de lubrification passe par une opération de mélange du lubrifiant avec la poudre d'oxydes. L'influence de la qualité de cette opération a été évaluée en comparant les IF de lots de poudre de masse variable.

En fonction des lots et du nombre d'essais prévus, des quantités différentes de poudre ont été lubrifiées. Des masses de 70, 80, 100, 130 ou 150 g ont été lubrifiées par ajout de 0,3% massique de stéarate avant d'être mélangées dans un mélangeur à turbine de volume constant (250 mL). L'écart d'indice de friction reste dans l'incertitude avec la variation de la masse employée. L'indice de friction varie entre 0,060 et 0,066 pour des lots de masses comprises entre 80 et 145 g lubrifiés avec du stéarate de zinc. L'indice de friction varie entre 0,064 et 0,069 pour des lots de 72 g et 100 g respectivement, lubrifiés par du stéarate de magnésium. Les résultats d'indice de friction indiquent que la masse initiale lubrifiée et mélangée n'a pas d'effet sur la qualité de la lubrification et donc sur la répartition du stéarate dans le mélange. Notons que même pour les masses les plus importantes, le volume mélangé occupe moins d'un tiers du volume total du mélangeur (la densité apparente de l'UO<sub>2</sub> lubrifié est d'environ 2,2). Ce faible volume permet un brassage efficace des poudres.

**Dans la gamme étudiée et les conditions de mélange employées, la masse de poudre lubrifiée n'a pas d'impact significatif sur la lubrification et sur l'indice de friction.**

#### 3.2.2.3. Temps de vieillissement des poudres lubrifiées

Pour diverses raisons (problèmes techniques, disponibilité de la presse...), les poudres lubrifiées peuvent être stockées plus ou moins longtemps avant d'être pressées. Ce temps de

stockage et donc de vieillissement du stéarate au contact de l'oxyde peut avoir un impact sur ses propriétés de lubrification. L'atmosphère en boîte à gant étant neutre, il n'y a pas lieu de supposer une oxydation du lubrifiant employé. Si le stéarate est entreposé au contact d'oxyde de plutonium, il peut en revanche être dégradé par la radiolyse induite par le plutonium. La dose reçue étant de plus en plus importante avec le temps d'exposition, il est probable que, plus le temps de stockage est important, plus les propriétés de lubrification sont dégradées. Cet effet a été observé lors du pressage d'un lot  $\text{UO}_2\text{-}20\%\text{PuO}_2$  et d'un lot  $\text{UO}_2\text{-}30\%\text{PuO}_2$  de même isotopie (Figure 111).

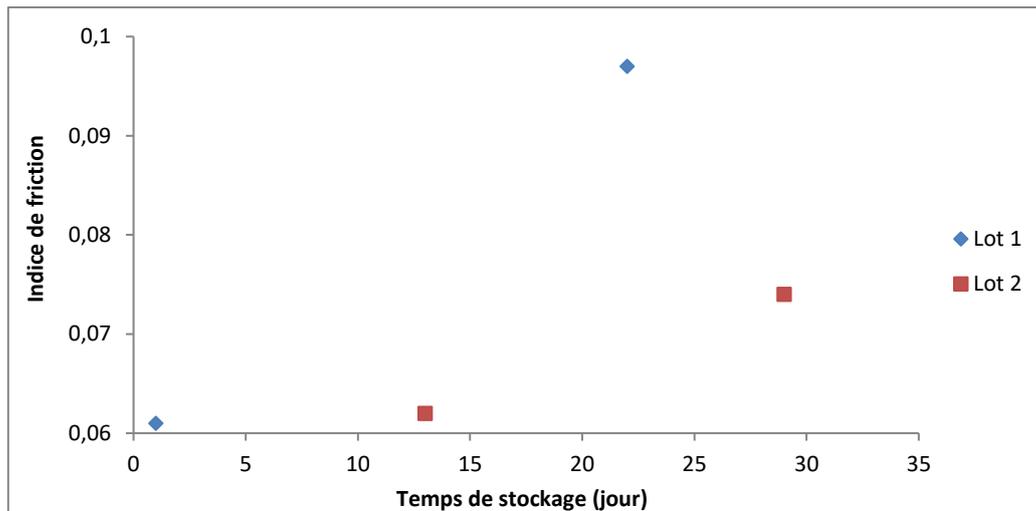


Figure 111: Variation de l'indice de friction avec le temps de stockage de poudres  $\text{UO}_2\text{-}30\%\text{PuO}_2$  (lot 1) et  $\text{UO}_2\text{-}20\%\text{PuO}_2$  (lot 2) lubrifiées avec du stéarate de zinc

L'augmentation observée de l'indice de friction s'explique par la dégradation des propriétés lubrifiantes du stéarate de zinc avec la dose reçue, qui dépend du temps d'irradiation, de la quantité de  $\text{PuO}_2$  et de son isotopie (qui est la même ici). Il est donc nécessaire de prendre en compte ce temps de contact à partir du moment où le lubrifiant est ajouté et mélangé aux poudres nucléaires contenant du plutonium. Cet aspect sera traité lors de l'étude sur l'effet de la radiolyse alpha (§ 5.2.2). Cette contrainte n'a pas lieu d'être lorsque des poudres d'oxyde d'uranium seules sont utilisées (indice de friction équivalent après cinq jours ou un mois de stockage), ce qui simplifie d'autant plus la manipulation de ces poudres.

### 3.2.3. Effet du traitement thermique sur la compressibilité d' $\text{UO}_2$

Rappelons que pour étudier l'effet de la température sur les propriétés de lubrification du stéarate de zinc, des traitements thermiques sont réalisés sur la poudre lubrifiée. Il est nécessaire de vérifier que ce traitement thermique n'a pas une influence « parasite » sur la poudre  $\text{UO}_2$ , le but étant de vérifier si les réactions surfaciques susceptibles d'intervenir lors du traitement thermique (telles que le départ de molécules physisorbées) peuvent modifier les interactions  $\text{UO}_2\text{-StZn}$ , et donc impacter la lubrification. Pour cela, la poudre d'oxyde d'uranium a été traitée seule avant d'être lubrifiée et pressée pour comparer l'IF à celui obtenu avec la poudre non traitée lubrifiée. 80 g de poudre  $\text{UO}_2$  ont été traités à  $110^\circ\text{C}$

pendant 24h (cas le plus extrême testé dans cette étude) avant d'ajouter 0,3% en masse de stéarate de zinc. La lubrification est réalisée rapidement sous atmosphère d'azote (atmosphère de boîte à gants) après traitement thermique.

Les résultats d'indice de friction sur l'UO<sub>2</sub> traité thermiquement seul avant d'être lubrifié par le stéarate de zinc, en comparaison avec ceux de l'UO<sub>2</sub> lubrifié non traité (Tableau 32), montrent que le traitement n'a pas d'effet sur la lubrification d'UO<sub>2</sub>. La moyenne de ces essais est de 0,067, alors que l'UO<sub>2</sub> lubrifié non traité donne un IF moyen de 0,066. Le traitement thermique peut donc se faire sur les poudres d'oxydes lubrifiées sans que cela n'entraîne une erreur sur les valeurs d'IF.

Tableau 32: Valeurs d'IF après traitement thermique de l'UO<sub>2</sub>

Essais	IF UO <sub>2</sub> traité thermiquement puis lubrifié	IF UO <sub>2</sub> lubrifié non traité thermiquement
1	0,071	0,067
2	0,068	0,066
3	0,068	0,066
4	0,068	0,066
5	0,067	0,066
6	0,067	0,066
7	0,067	0,065
8	0,067	0,066
9	0,067	0,066
10	0,068	0,067

### 3.3. Reproductibilité des essais

La reproductibilité des résultats d'indice de friction a été étudiée en effectuant 20 essais de pressage d'UO<sub>2</sub> + StZn à la suite (Tableau 33). Sur chaque série d'essais, il a été remarqué que l'indice de friction du premier essai était systématiquement plus élevé que ceux des pressages suivants. Deux hypothèses peuvent expliquer ce phénomène :

- La première valeur est erronée
- La première valeur est exacte et influe sur toutes les autres valeurs (résidus de lubrifiant sur les parois après cet essai)

Sans information supplémentaire, il a été décidé pour la suite de retirer cette valeur pour le calcul de la moyenne des résultats d'IF.

On remarque une diminution des valeurs d'IF obtenues par rapport aux essais présentés précédemment. Ceci peut s'expliquer par l'utilisation d'une matrice de pressage différente lors des essais de répétabilité.

Tableau 33: Valeurs d'IF obtenues lors des essais de répétabilité effectués avec de l'UO<sub>2</sub> lubrifié avec 0,3% massique de stéarate de zinc

Pressage	IF
1	0,049
2	0,041
3	0,043
4	0,045
5	0,039
6	0,039
7	0,042
8	0,042
9	0,040
10	0,043
11	0,044
12	0,043
13	0,044
14	0,044
15	0,044
16	0,048
17	0,049
18	0,049
19	0,051
20	0,049

La reproductibilité des résultats est bonne jusqu'à 14 essais à la suite. Après 15 essais de pressage, un encrassement de la matrice semble se produire, conduisant à une augmentation de l'IF.

Sur les essais de répétabilité, la valeur moyenne calculée en prenant les valeurs d'IF des essais 2 à 15, est de 0,042 avec une incertitude de  $\pm 0,003$ . Cette incertitude sera utilisée dans le reste de l'étude.

## 4. Effet de la température sur les propriétés de lubrification

### 4.1. Démarche expérimentale

#### 4.1.1. Méthodologie

Le comportement en température du stéarate de zinc lorsqu'il est utilisé comme lubrifiant a été étudié à travers une étude du pressage de poudre d'UO<sub>2</sub> lubrifiée avec 0,3 % en masse de StZn dans l'installation LEFCA (INB 123). L'utilisation d'une presse instrumentée a rendu possible la mesure d'un indice de friction (§ 2.3) en fonction de la température et du temps de traitement de la poudre lubrifiée. Pour cela, des traitements thermiques ont été réalisés sous argon à différentes températures (70, 90 et 110°C), c'est-à-dire à des températures inférieures à la température de fusion du stéarate de zinc (125°C). L'effet cinétique de la dégradation a été évalué à travers des traitements de différentes durées (2, 5 et 24 h). Ces temps de traitement ont été retenus de manière à s'assurer qu'ils couvrent bien les temps de stockage habituellement rencontrés chez les industriels.

Après pressage, les comprimés ont été mesurés au palmer pour calculer les densités à cru. Le frittage a ensuite été réalisé sous atmosphère réductrice sèche (Ar/5%H<sub>2</sub>) à haute température. La densité apparente des pastilles a été déterminée par pesée hydrostatique dans le bromobenzène, et les porosités ouvertes et fermées en ont été déduites.

Des analyses céramographiques ont été réalisées sur certaines pastilles frittées de manière à observer la présence ou non de défauts macro- ou microscopiques dus au pressage et à une mauvaise lubrification. En parallèle, des mesures de cylindricité ont été faites par profilométrie laser sur les autres pastilles.

Pour compléter la caractérisation de l'effet de la température, une étude du comportement mécanique des comprimés a été réalisée à travers des essais de compression diamétrale, dits essais brésiliens. Le principe et la méthodologie employée sont présentés en Annexe 8. Ces essais ont été effectués dans une autre installation, le laboratoire UO<sub>2</sub> (INB 155), et il a été nécessaire de fabriquer de nouveaux lots de comprimés.

Une étude du comportement au pressage de stéarates présentant des températures de fusion supérieures a été proposée en complément. Quelques essais ont été réalisés en lubrifiant de la poudre d'UO<sub>2</sub> avec 0,3 % en masse de stéarate de calcium préalablement déshydraté (StCa) ou de stéarate de lithium (StLi). Dans ce cas, des températures de traitement plus élevées ont été testées (jusqu'à 190°C) pour une durée unique de 5 heures.

#### 4.1.2. Equipements

Les traitements thermiques ont été menés dans des fours généralement utilisés pour effectuer des calcinations à des températures très élevées (> 1000°C). Un étalonnage a donc été nécessaire pour qualifier leur fonctionnement dans le domaine de température d'intérêt

(< 200°C). Les deux fours utilisés sont des fours tubulaires permettant un balayage d'argon. La Figure 112 présente une photographie du four utilisé au LEFCA.

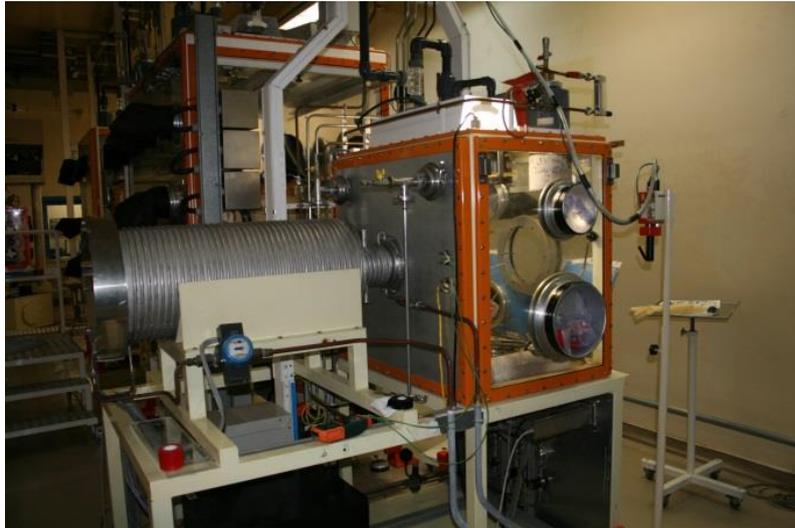


Figure 112 : Four tubulaire de calcination nucléarisé du LEFCA

Les poudres sont placées dans des nacelles en alumine avant d'être insérées dans les fours (Figure 113).



Figure 113 : Nacelles de calcination utilisées au LEFCA (en haut) et au Laboratoire UO<sub>2</sub> (en bas)

L'étalonnage du four du LEFCA a été fait avec un thermocouple placé au plus près des poudres (visible sur la Figure 113 entre les deux nacelles). Cette mesure a permis de déterminer l'écart entre la température de consigne et la température réelle dans le four. Un écart systématique entre 10 et 20°C, selon la température de consigne, est observé. Les temps de traitement ont également été rectifiés afin de prendre en compte le temps de stabilisation de la température pour atteindre le palier.

Dans le four du Labo UO<sub>2</sub>, le thermocouple n'est pas au contact des poudres, mais plus éloigné. Cette configuration du four a révélé un écart de 20°C entre la température de consigne et celle du four. Un test supplémentaire a été réalisé pour déterminer si la température était homogène le long de la nacelle. Pour cela, plusieurs tas de poudre de StZn ou de StCa ont été placés dans la nacelle (Figure 113) et des traitements à des températures proches de la fusion (125°C et 180°C respectivement) ont été réalisés pour mettre en évidence la fusion du stéarate. Suite à ces essais, il a été remarqué que seuls certains amas présentaient des signes de fusion. Pour pallier ce problème d'homogénéité de la température au sein du lit de poudre, les nacelles en alumine ont été remplacées par des nacelles en inox.

Les essais brésiliens ont été réalisés sur le dispositif de la presse INSTRÖN du LCU (Laboratoire UO<sub>2</sub>) permettant de mesurer la contrainte à la rupture de comprimés crus. Préalablement, les comprimés ont été obtenus à l'aide de la presse Osterwalder du LCU (Laboratoire UO<sub>2</sub>) utilisant un sabot de remplissage.

#### 4.1.3. Grille expérimentale

Pour s'affranchir de tout biais expérimental associé à la préparation des poudres, un lot unique de poudre d'UO<sub>2</sub> a été lubrifié avec le stéarate de zinc puis a été divisé en sous-lots pour les différents traitements thermiques.

Dans le cas des essais au LEFCA, le lot de poudre lubrifiée a été divisé en 10 sous-lots : 9 correspondant aux traitements thermiques et un lot non traité servant de référence. 12 comprimés ont été réalisés à partir de chaque sous-lot calciné, et 15 comprimés pour la référence. Le Tableau 34 récapitule les essais réalisés pour étudier la tenue thermique du stéarate de zinc.

Tableau 34 : Grille expérimentale des essais réalisés au LEFCA

<b>UO<sub>2</sub> + 0,3% massique de StZn</b>	<b>Division</b>	<b>Température de traitement thermique</b>	<b>Durée de traitement thermique</b>	<b>Nomenclature</b>
	AFCUZN (55g)	-	-	AFCUZN

Mélange mère AFCUZN (435g)	AFCUZN1 (126g)	70°C	2h	AFCUZN12
			5h	AFCUZN15
			24h	AFCUZN124
	AFCUZN2 (126g)	90°C	2h	AFCUZN22
			5h	AFCUZN25
			24h	AFCUZN224
	AFCUZN3 (126g)	110°C	2h	AFCUZN32
			5h	AFCUZN35
			24h	AFCUZN324

Les analyses céramographiques et les profilométries laser ont été réalisées sur certaines pastilles : la référence et les conditions de traitement thermique les plus critiques 70°C-24h, 90°C-24h et 110°C pour les trois durées.

Dans le cas des essais au laboratoire UO<sub>2</sub> pour les essais brésiliens, des lots de poudre plus conséquents sont réalisés de manière à disposer d'au moins 30 comprimés. L'étude s'est limitée à caractériser les poudres traitées à 90°C pendant 5 et 24 heures, et à 110°C pendant 5 heures, en comparaison avec la poudre non calcinée.

## 4.2. Résultats sur le stéarate de zinc

### 4.2.1. Indice de friction

La variation de l'indice de friction au cours du cycle de pressage a été comparée pour les différents lots étudiés. Une différence de comportement est observée pour les poudres traitées à 110°C : la valeur de l'indice de friction croît lorsque la pression appliquée augmente de 100 à 500 MPa, alors que la courbe est quasiment constante dans cet intervalle de pression pour les poudres traitées à plus faible température (Figure 114).

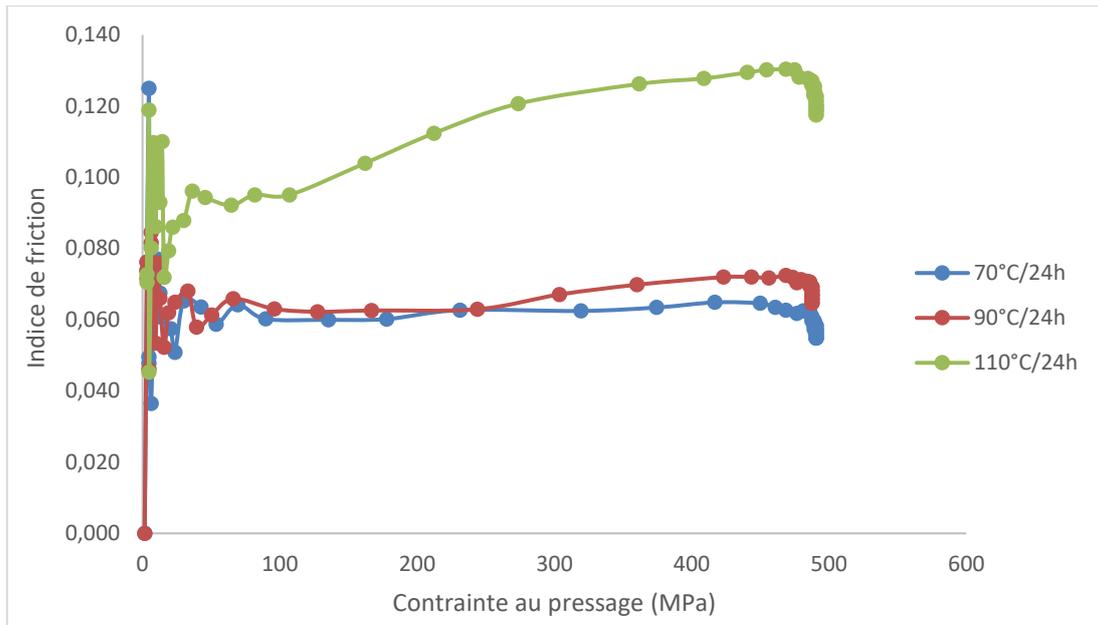


Figure 114 : Variation de l'indice de friction en fonction de la pression appliquée pour une poudre  $UO_2 + StZn$  traitée 24 h à 70, 90 et 110°C

Ce changement dans l'allure de la courbe de variation de l'IF semble traduire une dégradation des propriétés de lubrification, avec des frottements qui augmentent lors de la phase de compression.

Aucun comprimé n'est cassé ni ne présente de défauts à l'œil nu, sauf un dont la face supérieure est endommagée (feuilletage).

Les résultats d'indice de friction obtenus ont été divisés en 3 tableaux pour plus de visibilité (Tableau 35, Tableau 36 et Tableau 37). Chaque tableau regroupe les valeurs moyennes d'indice de friction mesurées pour la référence et une température de traitement, ainsi que leur écart-type.

Tableau 35 : Résultats de pressage des poudres  $UO_2 + StZn$  traitées à 70°C

LOTS	AFCUZN	AFCUZN12	AFCUZN15	AFCUZN124
<b>Indice de Friction (écart type)</b>	0,0660 (0,0007)	0,0610 (0,0006)	0,0610 (0,0006)	0,0630 (0,0007)

Tableau 36 : Résultats de pressage des poudres  $UO_2 + StZn$  traitées à 90°C

LOTS	AFCUZN	AFCUZN22	AFCUZN25	AFCUZN224
<b>Indice de Friction (écart type)</b>	0,0660 (0,0007)	0,0620 (0,0007)	0,0630 (0,0003)	0,0670 (0,0006)

Tableau 37 : Résultats de pressage des poudres  $UO_2 + StZn$  traitées à  $110^\circ C$

LOTS	AFCUZN	AFCUZN32	AFCUZN35	AFCUZN324
<b>Indice de Friction (écart type)</b>	0,0660 (0,0007)	0,0970 (0,0029)	0,1040 (0,0064)	0,1300 (0,0105)

Les valeurs d'IF de chaque essai sont présentées dans l'Annexe 9.

Les valeurs d'indices de friction moyens varient très peu pour les poudres traitées à  $70$  et  $90^\circ C$ . En revanche, elles augmentent avec le temps de traitement à  $110^\circ C$ . La comparaison de toutes les valeurs d'indice de friction révèle que pour le lot de poudre traitée à  $110^\circ C$  pendant 2 h, la valeur obtenue pour le 1<sup>er</sup> essai est supérieure aux autres valeurs, comme si le 2<sup>ème</sup> essai et les suivants profitaient de la lubrification des parois de la matrice induite par le 1<sup>er</sup> essai. Pour les lots obtenus à partir de poudres traitées 5 et 24 h, cette décroissance au fur et à mesure des essais est plus importante, avec dans les 2 cas des valeurs d'indice de friction qui ré-augmentent au milieu de la série (Figure 115).

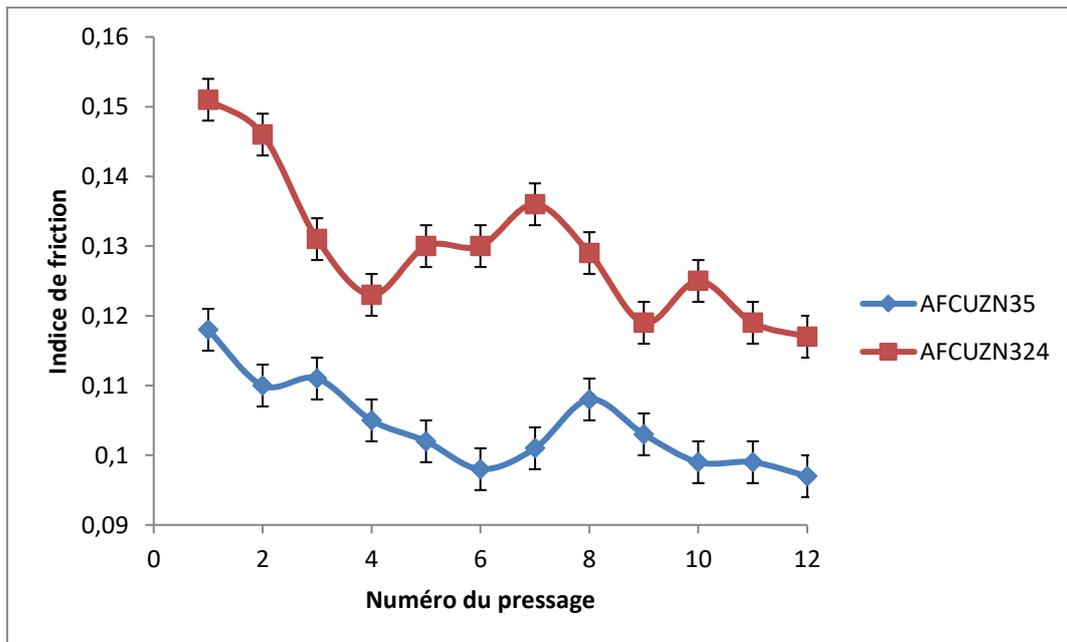


Figure 115 : Variation de l'indice de friction au cours des essais de pressage successifs de poudres  $UO_2 + StZn$  traitées à  $110^\circ C$  pendant 5 et 24 h

Chaque essai de pressage semble laisser une certaine quantité de lubrifiant sur les parois de la matrice, ce qui améliore la valeur globale de l'indice de friction qui dépend à la fois de la lubrification grain/matrice et de la lubrification grain/grain. A mesure que la lubrification de la paroi s'améliore (par la répétition des essais), le poids de la lubrification grain/grain dans le calcul de l'IF diminue. L'amélioration de la lubrification de la paroi fait diminuer la valeur d'indice de friction jusqu'à ce que l'essai suivant permette d'éliminer le surplus de lubrifiant sur la paroi de la matrice. Pour vérifier cette hypothèse, un nettoyage de la matrice de presse a été réalisé au cours d'une campagne de pressage. L'effet du nettoyage est clairement mis

en évidence (Figure 116), confirmant ainsi que la diminution de l'indice de friction est due à une lubrification progressive de la paroi de la matrice de presse.

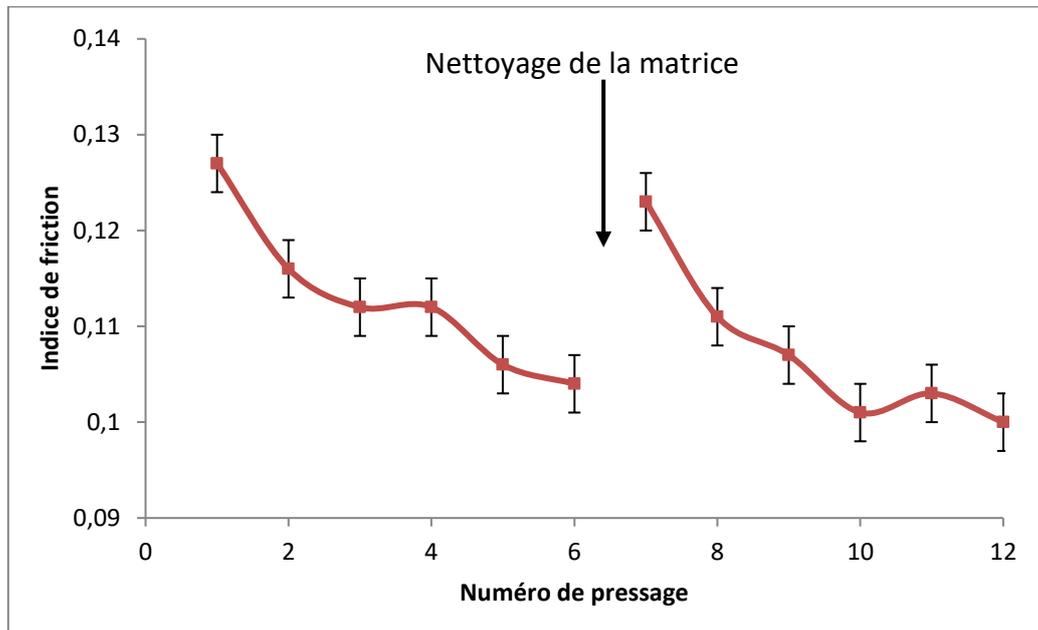


Figure 116 : Variation de l'IF d'une poudre  $UO_2 + StZn$  traitée à  $110^\circ C$  pendant 24 h avec nettoyage de la matrice au cours de la campagne d'essais

Ce phénomène de lubrification de la paroi au fur et à mesure des essais existe dans les autres essais, la différence entre la valeur du 1<sup>er</sup> essai et les suivants en est la preuve, mais la lubrification grain/grain est suffisamment efficace pour que l'amélioration de la lubrification de la paroi reste négligeable et donc peu visible dans la valeur de l'IF. La dégradation moins importante des propriétés lubrifiantes de StZn dans le cas du traitement à  $110^\circ C$  pendant 2 heures confirme cette hypothèse : la diminution de l'IF au cours des essais est bien moindre que pour le cas du traitement pendant 24 heures.

**Ces essais révèlent donc une dégradation des propriétés lubrifiantes du stéarate de zinc lors de traitement thermique à une température supérieure à  $90^\circ C$ , avec un effet cinétique marqué.**

#### 4.2.2. Densités

Les densités des différents échantillons sont données dans le Tableau 38.

Tableau 38 : Densité à cru et densité apparente après frittage, ainsi qu'écart-types (rouge)

LOT	Densité à cru	Densité apparente	% densité théorique (%)	% porosité ouverte (%)	% porosité fermée (%)
AFCUZN	6,070	10,59	96,56	0,24	3,20
	0,017	0,02	0,19	0,16	0,07
AFCUZN12	6,060	10,58	96,46	0,35	3,19
	0,005	0,02	0,15	0,12	0,07
AFCUZN15	6,040	10,59	96,49	0,28	3,19
	0,015	0,01	0,14	0,14	0,06
AFCUZN124	5,990	10,57	96,09	0,41	3,50
	0,016	0,01	0,58	0,10	0,56
AFCUZN22	6,030	10,59	96,57	0,26	3,16
	0,006	0,02	0,15	0,13	0,06
AFCUZN25	6,010	10,58	96,45	0,33	3,22
	0,018	0,02	0,21	0,20	0,07
AFCUZN224	5,90	10,59	96,57	0,15	3,28
	0,19	0,01	0,13	0,09	0,07
AFCUZN32	5,960	10,58	96,47	0,30	3,22
	0,009	0,02	0,21	0,14	0,20
AFCUZN35	5,94	10,58	96,47	0,30	3,22
	0,04	0,02	0,21	0,14	0,20
AFCUZN324	5,86	10,59	96,56	0,20	3,24
	0,04	0,02	0,20	0,15	0,13

Une diminution de la densité à cru est observée lorsque la température et le temps de traitement augmentent (surtout à 110°C). La valeur élevée d'écart-type pour le sous lot AFCUZN224 s'explique par la valeur de densité géométrique d'un comprimé cassé (face supérieure feuilletée) qui est entachée d'une grande incertitude. En ne tenant pas compte de cette valeur, l'écart-type est équivalent aux autres (0,032). Les valeurs d'écart-type plus élevées observées pour cette poudre et celles traitées à 110°C pendant 5h et 24h peut s'expliquer par un défaut de cylindricité des comprimés, comme cela sera montré par la suite.

Une fois frittées, les densités des pastilles sont quasiment identiques quel que soit le traitement initial subi ; la porosité (essentiellement fermée) varie très peu également. Les écart-types relevés sont très faibles.

**Il n'apparaît donc aucun effet de la lubrification et donc de sa dégradation potentielle sur les densités des pastilles après frittage.**

#### 4.2.3. Microstructures

Des analyses céramographiques de pastilles du lot de référence et du lot le plus critique (110°C/24h) ont été réalisées en coupe longitudinale (CL) et en coupe transversale (CT) (Figure 117).

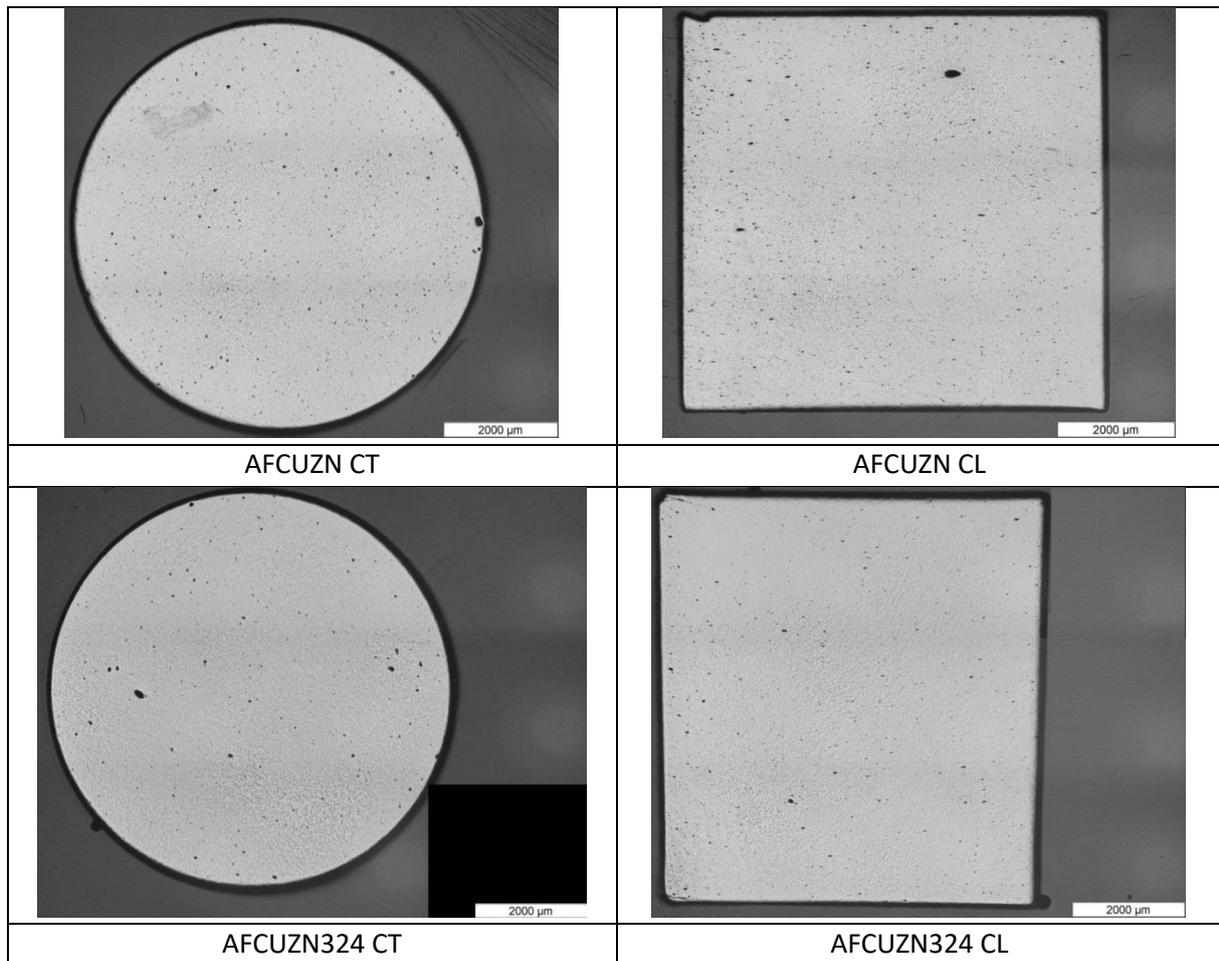


Figure 117 : Macrographies de pastilles de référence (AFCUZN) et de pastilles issues de poudres traitées à 110°C pendant 24 h (AFCUZN324) en coupes transversale et longitudinale

Les observations macrographiques ne montrent aucun défaut important. Ce constat est appuyé par les macrographies des autres pastilles (Figure 118). En revanche il semble qu'un défaut de conicité des pastilles apparaît pour les traitements thermiques les plus sévères. Ceci sera vérifié par des mesures des diamètres tout le long de la hauteur des pastilles à l'aide d'un profilomètre laser (§ 4.2.4).

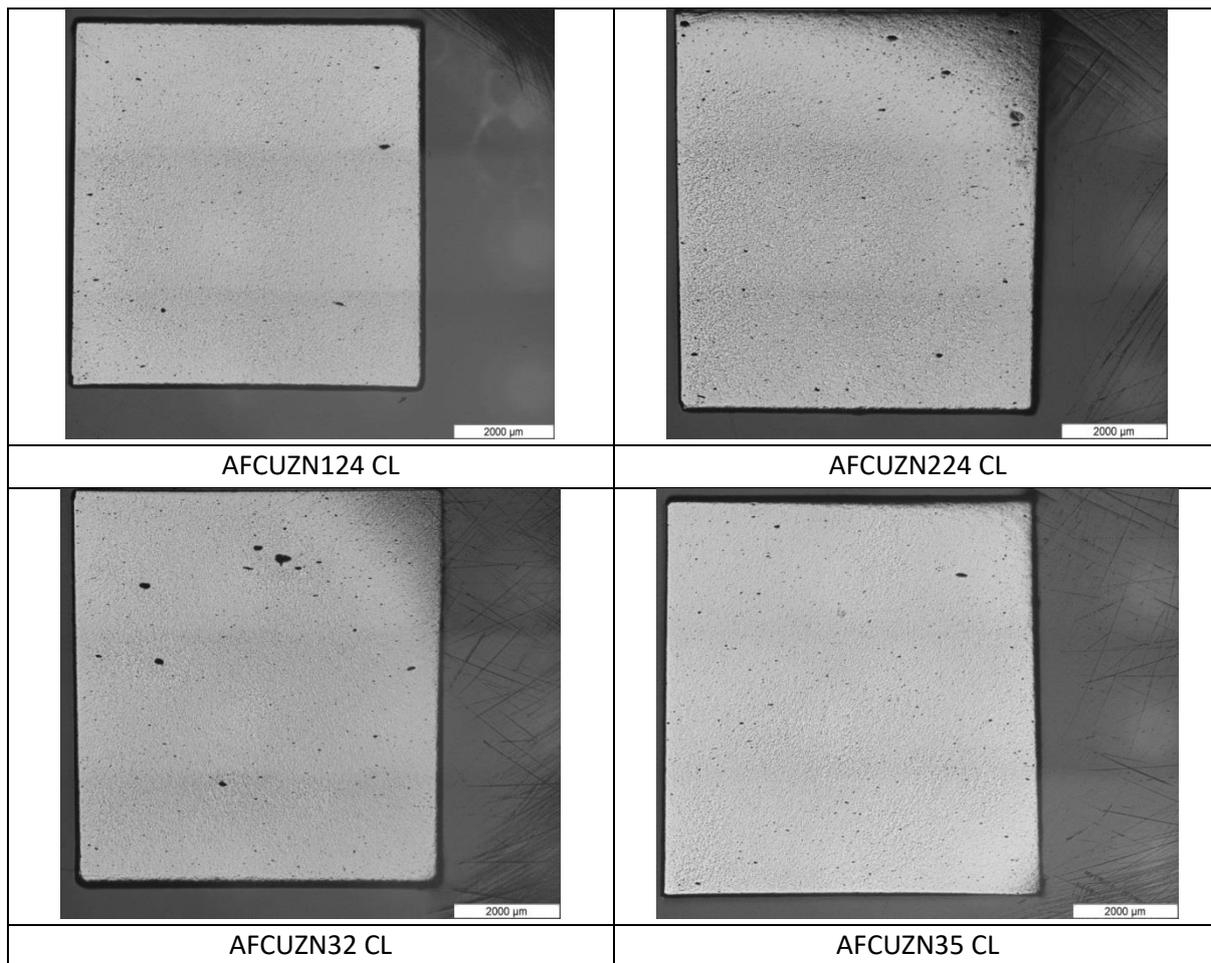


Figure 118 : Macrographies en coupe longitudinale de pastilles issues de traitement à 70°C/24h, 90°C/24h, 110°C/2h et 110°C/5h

Des micrographies à cœur et sur les bords de pastilles issues de ces lots ont été réalisées. Les clichés sont présentés en Annexe 10. Malgré une augmentation importante de l'indice de friction par rapport au lot de référence, aucune fissuration ou défaut de bord n'est présent sur les pastilles traitées thermiquement, ce qui garantit un pressage homogène et une extraction des comprimés sans dommage. Au niveau de la microstructure, on ne note pas de modification, hormis une légère augmentation de macroporosité sur les pastilles issues des traitements les plus critiques. Il est difficile de relier cette macroporosité à des défauts de lubrification pendant le pressage. En revanche, la présence de cette porosité exacerbée pourrait s'expliquer par un mauvais remplissage du moule de presse dû à un phénomène d'agglomération de la poudre d'UO<sub>2</sub> accentué par la température et par un début de fusion de StZn.

#### 4.2.4. Défaut de forme

Sur les macrographies, un défaut de cylindricité peut être observé sur les pastilles issues de poudres traitées thermiquement. Un effet de conicité de la pastille semble apparaître à partir des traitements à 90°C pendant 24 h. Pour confirmer la tendance observée, des mesures par profilométrie laser ont été faites sur des pastilles issues du traitement à 90°C pendant 24 heures et de tous les traitements à 110°C en comparaison avec des pastilles de référence. Des

mesures de diamètre ont été réalisées tous les 30° sur toute la hauteur des pastilles. A titre d'exemple, la Figure 119 et la Figure 120 présentent la variation de diamètre en fonction de la hauteur et des 6 angles utilisés respectivement pour la référence et pour le cas le plus sévère.

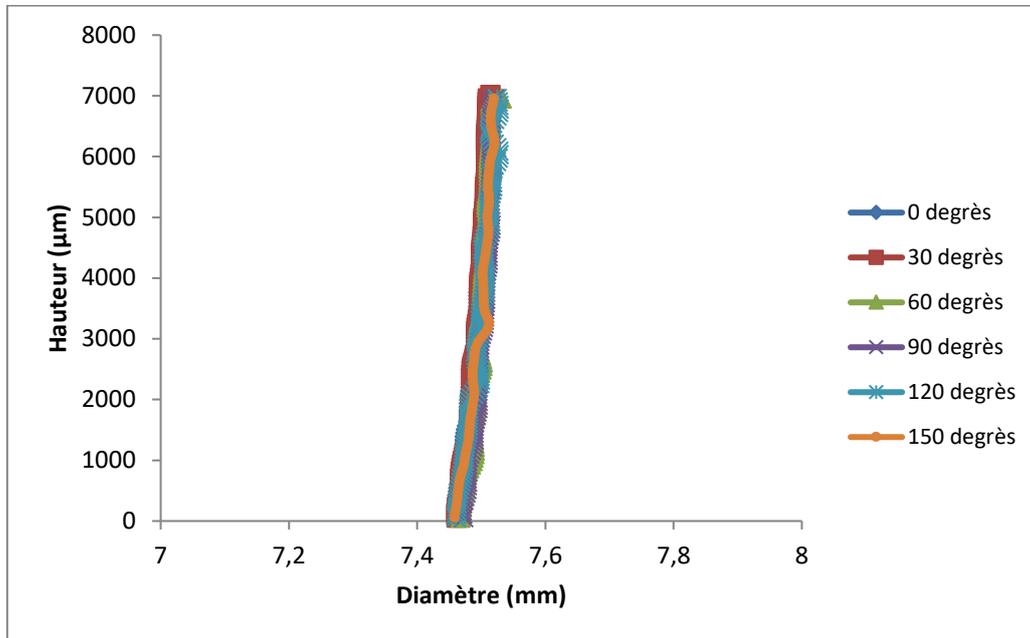


Figure 119 : Profilométrie laser d'une pastille de référence

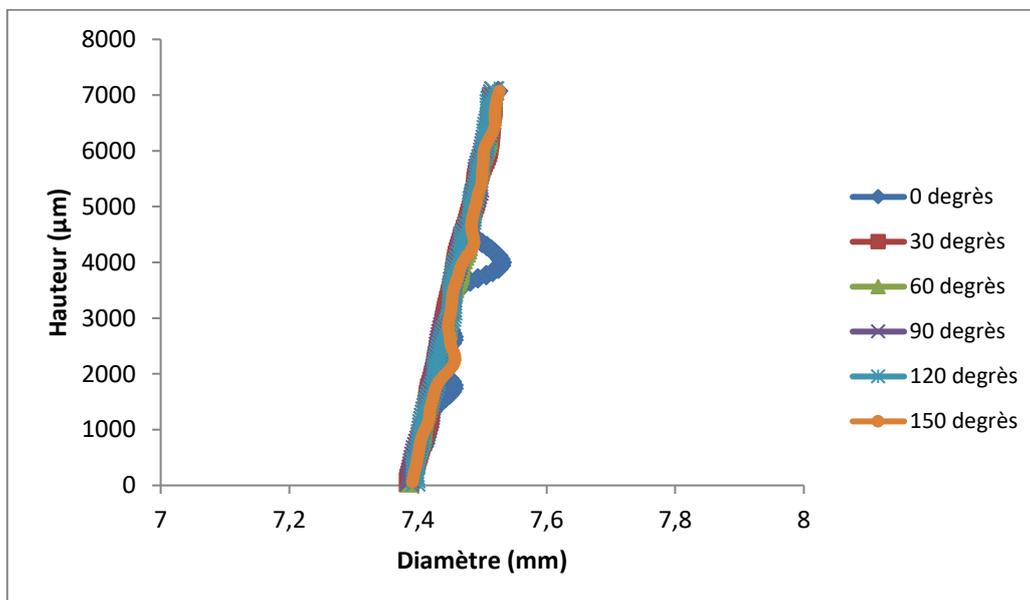


Figure 120 : Profilométrie laser de pastilles d'une pastille issue de poudres traitées à 110°C/24h

Sur les pastilles de référence, un très léger défaut de conicité est déjà observé avec une diminution du diamètre sur le bas des pastilles. Ce défaut est dû au pressage simple effet. Cette méthode de pressage entraîne un gradient de pression au sein du comprimé du haut vers le bas. Le comprimé est donc moins dense en partie basse, et contient une porosité plus importante. Lors du frittage, les gradients de densité dans le comprimé conduisent à des

gradients de densification qui finalement aboutissent à des pastilles frittées présentant des diamètres plus faibles sur la partie inférieure [58]. Un effet de conicité plus important est clairement visible sur la pastille à partir d'une poudre traitée à 110°C pendant 24 h (Figure 120).

Ainsi, les profilométries des pastilles issues de poudres calcinées mettent en évidence ce qui avait déjà été observé sur les macrographies. La Figure 121 montre que l'écart à la cylindricité devient de plus en plus important avec le traitement thermique subi, et donc avec l'indice de friction.

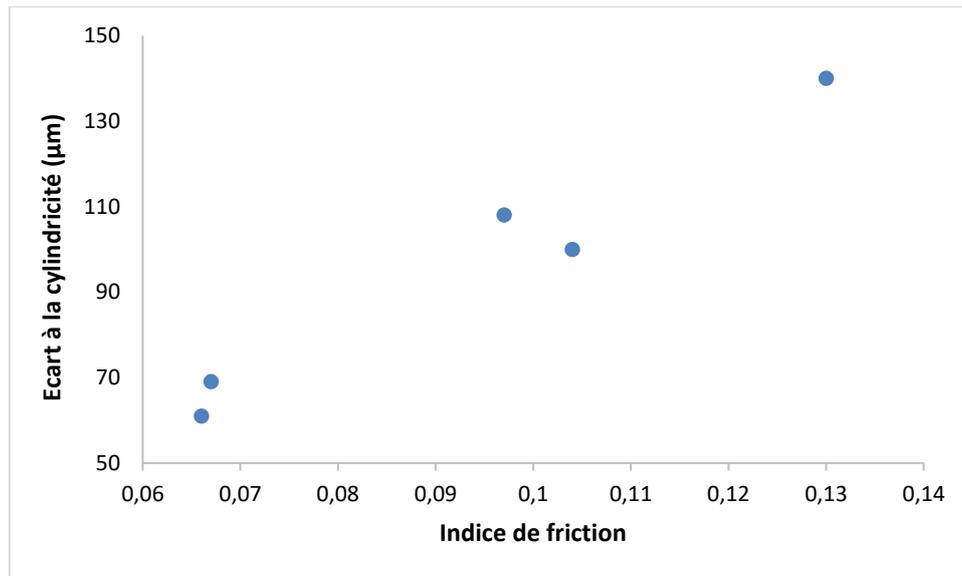


Figure 121 : Ecart à la cylindricité des pastilles  $UO_2 + StZn$  en fonction de l'indice de friction

**Cette caractérisation confirme donc que la mesure de l'indice de friction est bien représentative de la présence d'un défaut de lubrification, qui entraîne des écarts de forme des pastilles finales.**

#### 4.2.5. Tenue mécanique

Des essais de compression diamétrale sur comprimés crus, ou encore appelés essais brésiliens, ont été réalisés pour qualifier la résistance à la rupture des comprimés en fonction des traitements thermiques préalablement réalisés. Le principe des essais brésiliens et la méthode de calcul de la contrainte à la rupture sont détaillés en Annexe 8.

Une diminution de la tenue mécanique est observée lorsque les propriétés de lubrification diminuent (Figure 122). Une relation linéaire existe entre la contrainte à la rupture et l'indice de friction. Une légère variation de la contrainte à la rupture est observée à partir de 90°C, avec un effet cinétique notable entre des durées de traitement de 5h et de 24h. Les poudres traitées à 110°C présentent une plus faible contrainte à la rupture. Notons que les valeurs d'indice de friction sont différentes de celles présentées précédemment car les essais de pressage ont été réalisés sur une autre presse, installée au laboratoire  $UO_2$ .

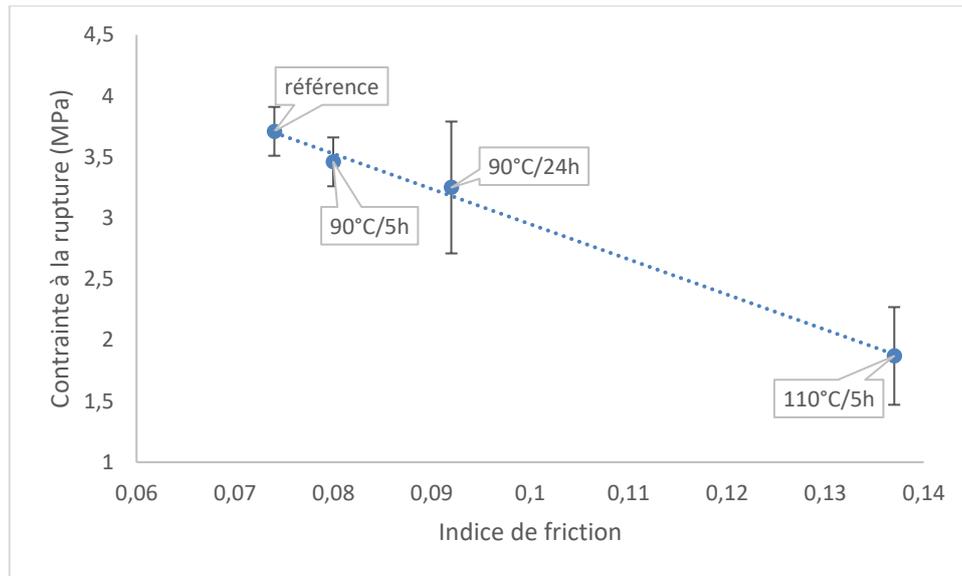


Figure 122 : Variation de la contrainte réelle à la rupture en fonction de l'indice de friction

La mauvaise lubrification de la poudre lors du pressage entraîne des défauts dans les comprimés. Un fort gradient de pression est présent sur la hauteur du comprimé, ce qui implique une grande différence de pression entre le haut et le bas de la pastille, qui est moins dense et donc plus fragile (moins de cohésion entre les grains).

**La corrélation entre l'indice de friction et la tenue mécanique des crus confirme la dégradation des propriétés de lubrification déterminées par la mesure de l'indice de friction.**

### 4.3. Résultats sur d'autres stéarates

Des études de pressage ont également été réalisées sur de la poudre d' $UO_2$  lubrifiée avec des stéarates de calcium ( $T_{fus} \approx 180^\circ C$ ) et de lithium ( $T_{fus} \approx 220^\circ C$ ). Leur température de fusion étant plus élevée que celle du stéarate de zinc ( $T_{fus} \approx 125^\circ C$ ), des traitements thermiques à des températures plus élevées ont été effectués, dans un domaine proche de leur température de fusion. Seuls des traitements de 5 heures ont été réalisés. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 39 avec les résultats précédents obtenus sur le stéarate de zinc traité 5 heures, pour comparaison.

Tableau 39: Résultats d'IF en température pour le stéarate de zinc, de calcium et de lithium

IF	25°C	70°C	90°C	110°C	150°C	190°C
StZn	0,066 ± 0,003	0,061 ± 0,003	0,063 ± 0,003	0,104 ± 0,006		
StCa	0,037 ± 0,003		0,041 ± 0,003	0,044 ± 0,003	0,051 ± 0,003	
StLi	0,064 ± 0,003			0,064 ± 0,003		0,086 ± 0,003

Tous les comprimés formés sont sains et ne présentent pas de défauts. Le stéarate de calcium et le stéarate de lithium présentent des résistances thermiques plus importantes que le stéarate de zinc, étant donné que leur température de fusion est plus élevée. Le stéarate de calcium semble être un meilleur lubrifiant que les deux autres, avec des valeurs d'indice de friction beaucoup plus faibles, même en température.

Pour comparer les résultats en prenant en compte leur écart de température de fusion, les températures d'essai ont été rapportées à la température de fusion respective de chaque stéarate ( $T/T_{fus}$ ). De plus, les valeurs d'IF ont été normalisées par la valeur d'IF sans traitement thermique ( $IF/IF_0$ ) (Figure 123).

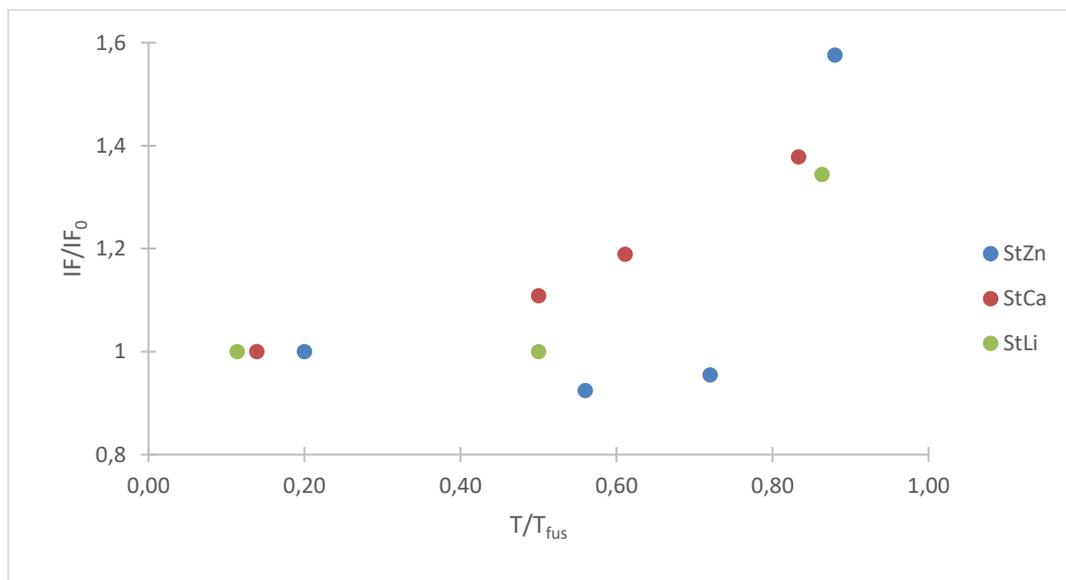


Figure 123 : Variation de  $IF/IF_0$  du stéarate de zinc, de calcium et de lithium en fonction de  $T/T_{fus}$

Pour chaque stéarate, la variation de l'indice de friction par rapport à son IF de référence est similaire à l'approche de la fusion : une dégradation prononcée des propriétés de lubrification est observée pour une température d'environ 80 % de la température de fusion. Ce résultat est proche de ce qui est observé par Barman et Vasudevan sur la dégradation de la structure des chaînes hydrocarbonées (diminution des bandes d'absorption IR caractéristiques de la configuration « all-trans » à partir de  $T/T_{fus} = 75\%$ ) [14]. Pour le stéarate de calcium, la dégradation est progressive alors que le stéarate de zinc semble être le plus sensible à la température avec une augmentation plus abrupte et un  $IF/IF_0$  plus important à l'approche de la fusion.

**Cette comparaison suggère que le mécanisme de dégradation en température est le même pour tous les stéarates testés.**

## 4.4. Conclusions

La comparaison des résultats de différentes caractérisations des comprimés (résistance à la rupture des crus) et des frittés (défauts de forme) a confirmé la pertinence d'utiliser l'indice de friction comme paramètre de quantification des capacités de lubrification du stéarate de zinc.

Le traitement thermique de poudres d' $UO_2$  lubrifiées avec du stéarate de zinc à des températures inférieures à sa température de fusion ( $125^\circ C$ ) a révélé une augmentation de l'indice de friction avec la température et avec le temps de traitement (Figure 124).

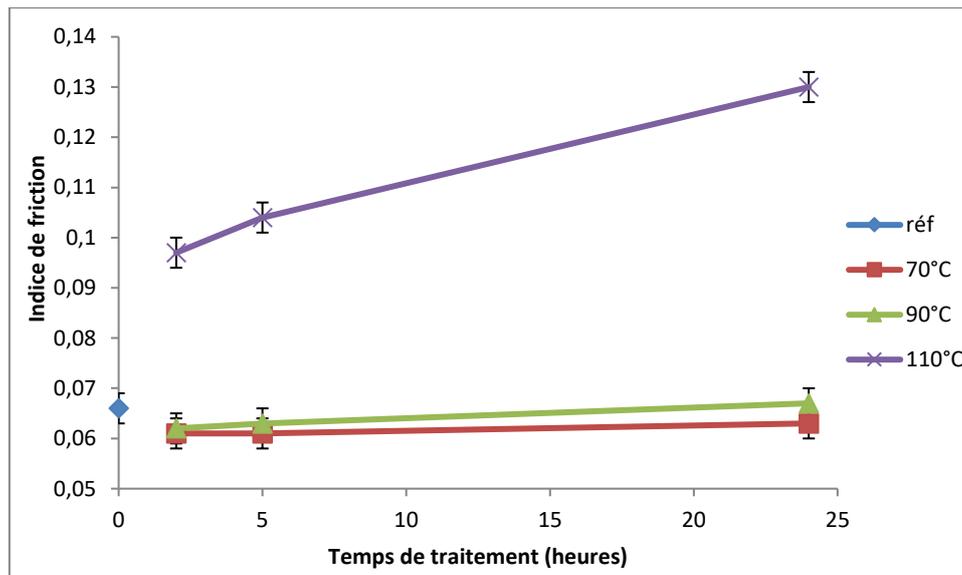


Figure 124: Variation de l'indice de friction en fonction de la température de traitement

La cinétique de dégradation, surtout visible à  $110^\circ C$ , semble être linéaire avec le temps, mais seulement 3 durées de traitement ont été appliquées. Ces résultats peuvent être reliés aux modifications observées dans la structure cristalline du stéarate de zinc lorsqu'il est traité à  $110^\circ C$ . Des mouvements dans l'ordre des chaînes carbonées apparaissent à l'approche de la température de fusion. L'agitation thermique et le désordre qui s'en suit peuvent être mis en évidence par un changement du paramètre de maille de la structure cristalline du stéarate qui augmente du fait d'un espacement plus grand des feuillets. Le désordre provoqué par l'augmentation de température peut être considéré comme pseudo-irréversible car le matériau ne retrouve pas exactement sa configuration initiale lorsqu'il revient à température ambiante : la symétrie des feuillets est modifiée par le désordre des chaînes carbonées, ce qui doit probablement avoir un effet sur la capacité de glissement des feuillets les uns par rapport aux autres. Il paraît pertinent d'affirmer qu'une diminution de la capacité de glissement des feuillets aboutit à une moindre capacité de lubrification. Les résultats d'indice de friction obtenus sur les poudres traitées à  $110^\circ C$  pourraient ainsi être expliqués par une perte de symétrie des feuillets et une réduction de leurs capacités de glissement.

Il a également été observé un changement de morphologie du stéarate de zinc après un traitement à  $110^\circ C$ . Les plaquettes formées par les grains se lient les unes aux autres à travers

des interfaces de matière fondue. L'agglomération des grains qui en découle peut influencer sur la dispersion du lubrifiant au sein de la poudre et donc impacter la lubrification.

A travers cette étude, il est recommandé de limiter l'utilisation du stéarate de zinc à une température inférieure à 110°C. La mise en forme par pressage de poudre avec un lubrifiant traité à 110°C conduit à des comprimés fragiles et à des frittés présentant des défauts de forme. Ce dernier point pourrait être résolu à travers une optimisation des conditions de pressage mais qui devraient être mises à jour à chaque changement des conditions de dégradation du lubrifiant. Dans une fabrication industrielle, les défauts observés sont rédhibitoires car ils occasionneraient une quantité de rebuts inacceptable pour le procédé. A ce jour, la température retenue serait 90°C mais des essais à des températures intermédiaires, entre 90 et 110°C, seraient nécessaires pour déterminer plus finement les conditions limites (température, temps) d'utilisation du stéarate de zinc.

Deux autres stéarates ont été testés, avec des températures de fusion supérieures et des structures différentes (cation bivalent pour StCa et cation monovalent pour StLi). La variation de leurs propriétés lubrifiantes en température semble suivre une tendance similaire clairement liée à leur température de fusion. Ainsi les stéarates de calcium et de lithium peuvent être utilisés à des températures plus élevées que le stéarate de zinc. En effet, les premiers résultats indiquent qu'ils seraient un peu moins sensibles à la température. Il paraît intéressant d'évaluer ces stéarates comme lubrifiant de substitution au stéarate de zinc. En revanche, il faut remarquer que le stéarate de calcium ne pourra être complètement éliminé lors de la rampe de chauffe de l'étape de frittage (la décomposition du stéarate de calcium conduit à la formation d'oxyde de calcium). De plus, si le lithium n'est pas bien éliminé au cours du frittage, une réaction nucléaire du lithium avec les neutrons est à prendre en compte.

## 5. Impact des irradiations sur la mise en forme par pressage

### 5.1. Démarche expérimentale

Afin d'étudier l'effet des irradiations sur les propriétés lubrifiantes du stéarate de zinc, il a été proposé deux approches :

- L'irradiation du stéarate de zinc à travers une irradiation externe par rayonnement gamma et l'étude de sa capacité de lubrification de poudre d'UO<sub>2</sub> en fonction de la dose et de l'atmosphère d'irradiation
- L'étude de la mise en forme par pressage de poudre UO<sub>2</sub>-PuO<sub>2</sub> avec du PuO<sub>2</sub> fortement enrichi en <sup>238</sup>Pu de manière à produire un rayonnement alpha sur le stéarate de zinc utilisé comme lubrifiant

#### 5.1.1. Irradiation externe par radiolyse gamma

Des irradiations par rayonnements gamma issus de la désactivation du <sup>60</sup>Co ont été menées par le LRMO (CEA Saclay) sur l'installation IONISOS (prestataire de service pour le traitement par rayonnements ionisants) à Dagneux. Le stéarate de zinc a été irradié sous air à différentes doses : 500 kGy, 1 et 2 MGy. Des irradiations sous atmosphère inerte (hélium) ont également été menées à des doses de 1 et 2 MGy. Les composés irradiés ont ensuite été utilisés pour la mise en forme par pressage de l'UO<sub>2</sub> afin d'étudier l'effet de la dose et de l'atmosphère d'irradiation sur les propriétés lubrifiantes du stéarate de zinc.

Des analyses gaz ainsi que des caractérisations du solide ont déjà été présentées dans le chapitre radiolyse (Chapitre II). Jusqu'à 2 MGy absorbés, les effets de la radiolyse sont faibles. En revanche un effet de la dose sur le comportement en température du stéarate de zinc a été mis en évidence : la température de fusion et la température de décomposition diminuent avec la dose. Comme indiqué dans le Chapitre I, la diminution de la température de fusion peut être corrélée à un changement d'ordre dans les feuillets du stéarate. L'analyse par spectroscopie vibrationnelle ne montre pas de signe évident d'amorphisation de la structure feuillet, mais un désordre dans les chaînes inter-feuillets est possible. L'atmosphère d'irradiation joue un rôle minime dans la détérioration du stéarate de zinc ; L'atmosphère oxydante conduit à un nombre plus important de molécules à chaînes courtes par coupures de chaînes.

Le stéarate de calcium et le stéarate de lithium ont également été irradiés en gamma sous air jusqu'à 2 MGy.

L'étude de la mise en forme par pressage de la poudre d'UO<sub>2</sub> a été réalisée avec les stéarates irradiés introduits à hauteur de 0,3 % en masse. Les valeurs d'indice de friction sont comparées avec la valeur de référence du stéarate de zinc non irradié.

#### 5.1.2. Irradiation interne par radiolyse alpha

Pour étudier l'effet de la radiolyse alpha sur les propriétés lubrifiantes du stéarate de zinc, il n'est pas possible d'utiliser le stéarate irradié en externe aux hélions (Chapitre 2) car le

parcours des particules alpha est trop limité et le stéarate n'est irradié qu'en surface. Il est donc nécessaire de mettre en œuvre des poudres plutonifères garantissant un rayonnement alpha au plus près du stéarate de zinc.

Pour cela, une poudre de PuO<sub>2</sub> présentant une isotopie d'intérêt a été utilisée. Il s'agit du Pu-LEFCA (§ 2.1.2), avec une isotopie se rapprochant de celle du combustible ASTRID. Il présente un fort taux de <sup>238</sup>Pu (Tableau 40).

Tableau 40: Isotopies du Pu-ASTRID de référence et du Pu-LEFCA utilisé pour l'étude

Lot	<sup>238</sup> Pu	<sup>239</sup> Pu	<sup>240</sup> Pu	<sup>241</sup> Pu	<sup>242</sup> Pu	<sup>241</sup> Am
<b>Pu-ASTRID</b>	4,2	49,1	25,3	10,5	9,2	1,7
<b>Pu-LEFCA</b>	3,17	52,21	26,06	7,09	7,80	3,68

Un mélange de poudres UO<sub>2</sub>-30%PuO<sub>2</sub> est préparé par co-broyage (§ 2.1.3) puis lubrifié avec 0,3 % en masse de stéarate de zinc.

Pour étudier l'effet de la dose sur le pouvoir lubrifiant du stéarate de zinc, la poudre UO<sub>2</sub>-30% PuO<sub>2</sub> ainsi lubrifiée a été stockée plusieurs temps avant d'être pressée. La quantité de poudre de PuO<sub>2</sub> disponible et les contraintes de manipulation de cette poudre fortement irradiante ont limité le nombre d'essais possible. Le lot de poudre lubrifié a été divisé en 2 sous-lots : l'un a été pressé 1 h et l'autre 24 h après l'ajout du stéarate de zinc.

D'autres essais ont été menés pour comparaison avec une poudre de PuO<sub>2</sub> (Pu-M401) moins irradiante, et disponible en quantité plus importante au laboratoire.

L'effet de la radiolyse alpha sur les comprimés crus a également été étudié. Les comprimés ont été conservés 24 heures, 5 jours et jusqu'à 90 jours avant d'être frittés, et l'évolution de leur densité a été mesurée au cours du temps. Pour rappel, le stéarate de zinc se décompose lors de la rampe de chauffe du frittage. La réalisation de l'étape de frittage après plusieurs jours de stockage du comprimé, c'est-à-dire plusieurs jours de contact entre le stéarate de zinc et le rayonnement alpha issue de la poudre plutonifère, devrait permettre d'identifier l'effet de la radiolyse alpha sur les caractéristiques du fritté.

Le frittage a été réalisé sous atmosphère réductrice (Ar/5%H<sub>2</sub>) contenant 1500 ppm d'H<sub>2</sub>O. Une purge et un balayage de plusieurs heures ont été réalisés dans les conditions fixées avant la montée en température afin de stabiliser le potentiel d'oxygène. La rampe de température est fixée à 120°C/h avant la réalisation d'un palier de 4 h à 1700°C et d'une descente à 240°C/h. Ensuite, des analyses céramographiques ont été faites sur les pastilles frittées à différentes échéances de temps.

## 5.2. Résultats

### 5.2.1. Effet de l'irradiation gamma

L'étude du pressage d'UO<sub>2</sub> lubrifié avec 0,3 % en masse de stéarate de zinc préalablement irradié à différentes doses a été réalisée. Les courbes de variation de l'indice de friction lors du cycle de pressage montrent un palier relativement constant en fonction de la contrainte appliquée quelle que soit la dose déposée. La Figure 125 montre pour exemple la courbe de variation dans le cas de StZn irradié sous He à 2 MGy.

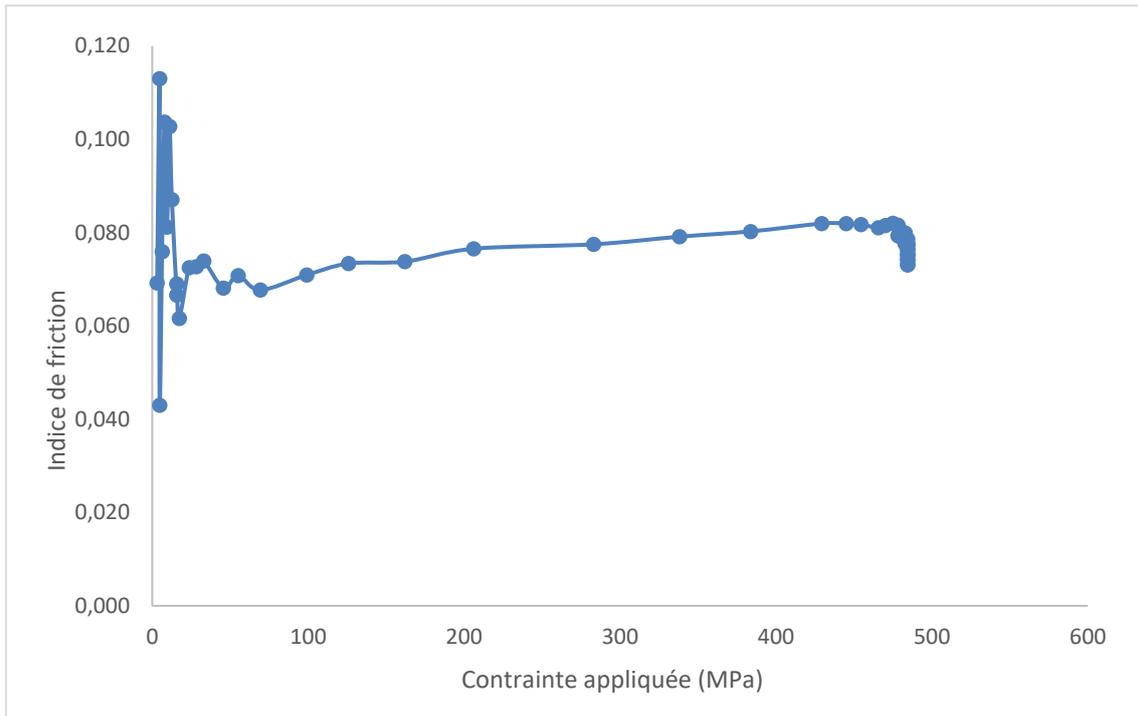


Figure 125 : Variation de l'IF en fonction de la pression appliquée pour une poudre StZn préalablement irradiée à 2 MGy sous hélium et mélangée avec UO<sub>2</sub>

Les résultats d'indice de friction obtenus sur de l'UO<sub>2</sub> lubrifié avec les poudres irradiées gamma sont donnés dans le Tableau 41. Le résultat obtenu pour le stéarate de zinc non irradié est également donné pour rappel.

Tableau 41 : Valeurs moyennes d'indice de friction obtenues lors du pressage d'UO<sub>2</sub> lubrifié avec du stéarate de zinc pré-irradié en gamma

Irradiations	Non irradié	500 kGy sous air	1 MGy sous air	2 MGy sous air	2 MGy sous hélium
<b>Indice de friction</b>	0,066 ± 0,003	0,078 ± 0,003	0,076 ± 0,003	0,078 ± 0,003	0,074 ± 0,003

L'irradiation gamma a un effet sur les propriétés de lubrification du stéarate de zinc dès 500 kGy. Toutefois, la dégradation engendrée est faible et reste constante lorsque la dose reçue augmente. Les irradiations sous atmosphère oxydante sont légèrement plus pénalisantes que celles sous hélium, mais les résultats restent proches (ils sont compris dans l'incertitude).

La différence d'IF entre le StZn non irradié et le StZn irradié indique un effet de l'irradiation sur les propriétés lubrifiantes de StZn, mais qui n'évolue pas avec le temps d'irradiation et la dose déposée. Il a été vu dans le chapitre 2 que de nouvelles molécules sont formées avec l'augmentation de la dose (alcanes, carboxylates à chaînes courtes, diacides, cétone...). Cependant elles semblent avoir un impact relativement faible sur la lubrification. Il est probable que la quantité de stéarate de zinc complètement dégradé et transformé ne soit pas assez importante (non quantifiée) pour que l'impact sur la lubrification soit clairement visible. Des essais avec des proportions massiques en stéarate de zinc plus faibles dans l'UO<sub>2</sub> auraient certainement permis de mettre en évidence l'effet des nouvelles molécules formées par l'irradiation en déterminant la quantité minimale de stéarate de zinc non dégradé est nécessaire pour obtenir une lubrification équivalente.

Les résultats sur le stéarate de calcium et le stéarate de lithium pré-irradiés en externe par des rayonnements gamma, en comparaison avec ceux sur le stéarate de zinc sont présentés dans le Tableau 42.

Tableau 42 : Evolution de la valeur de l'indice de friction (IF) en fonction de la dose (irradiations gamma sous air) et de la nature du stéarate (stéarate de zinc, de calcium et de lithium) en présence d'UO<sub>2</sub>

IF	Non irradié	500 kGy	1 MGy	2 MGy
StZn	0,066 ± 0,003	0,078 ± 0,003	0,076 ± 0,003	0,78 ± 0,006
StCa	0,037 ± 0,003	0,049 ± 0,003	0,051 ± 0,003	0,076 ± 0,003
StLi	0,064 ± 0,003	0,069 ± 0,003	0,072 ± 0,003	0,079 ± 0,003

Contrairement au cas du stéarate de zinc, l'IF augmente avec la dose reçue pour le stéarate de calcium et le stéarate de lithium. L'effet de l'irradiation apparaît donc plus progressif, avec une variation particulièrement marquée pour le stéarate de calcium. De manière non expliquée, tous les IF sont équivalents pour une dose de 2 MGy. A ce stade de l'étude, il semble que l'effet de l'irradiation sur les propriétés de lubrification n'est pas identique pour tous les stéarates.

### 5.2.2. Effet de l'irradiation alpha

L'étude du passage de poudres d'UO<sub>2</sub>-PuO<sub>2</sub> lubrifiées a permis de mettre en évidence l'effet de la radiolyse alpha sur les propriétés de lubrification du stéarate de zinc. Les courbes de passage montrent un palier relativement constant lors de la montée en pression quels que soient le mélange utilisé et la dose déposée (Figure 126).

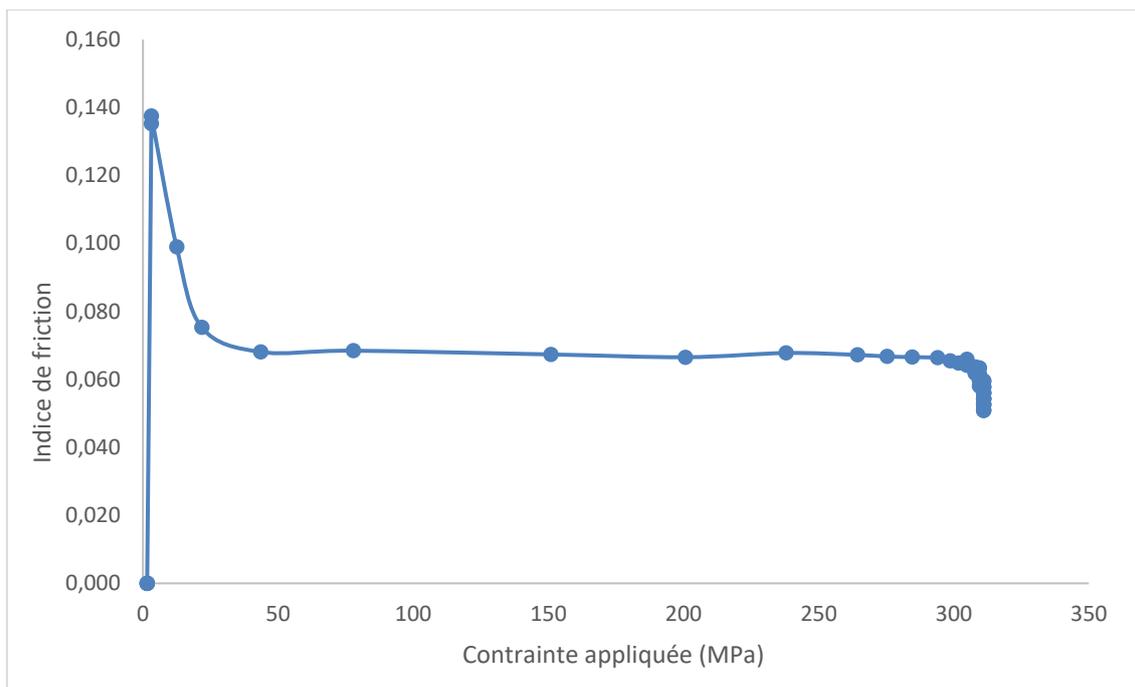


Figure 126 : Variation de l'IF en fonction de la pression appliquée pour un lot UO<sub>2</sub>-30%PuO<sub>2</sub> avec le PuO<sub>2</sub> LEFCA

Afin d'évaluer l'effet de la dose sur le comportement au pressage, il a été nécessaire de calculer le débit de dose de chaque mélange UO<sub>2</sub>-PuO<sub>2</sub> étudié. Pour cela, la méthode 1 décrite dans le Chapitre II a été utilisée.

Le calcul donne un débit de dose de 15,4 Gy/s pour le mélange UO<sub>2</sub>-30%PuO<sub>2</sub> avec le Pu-LEFCA. Les doses reçues par le stéarate avant pressage sont donc de 55,4 kGy et 1,33 MGy pour les poudres stockées 1 h et 24 h respectivement. Les résultats d'indices de friction correspondants sont de 0,067 et 0,077. La valeur d'IF à 55,4 kGy est équivalente à celle d'un StZn non irradié. La valeur à 1,33 MGy est similaire à celle obtenue pour le StZn irradié dès 500 kGy. Ces résultats sont cohérents avec les résultats obtenus lors des irradiations gamma, ce qui conforte les hypothèses utilisées pour le calcul de la dose déposée en configuration mélange. On note donc une légère dégradation des propriétés de lubrification du stéarate de zinc avec la dose reçue.

Dans le cas de mélange UO<sub>2</sub>-PuO<sub>2</sub> utilisant Pu-M401, le débit de dose pour 20%PuO<sub>2</sub> et pour 30%PuO<sub>2</sub> est respectivement de 1,66 Gy/s et de 2,49 Gy/s. Ces poudres ont été mises en forme à différentes échéances de temps, que l'on peut traduire en dose absorbée par le stéarate de zinc. Le Tableau 43 résume les résultats d'indices de friction obtenus avec ces poudres en fonction de la dose déposée.

Tableau 43 : Résultats d'IF obtenus pour différentes doses absorbées par le stéarate de zinc au contact de poudres UO<sub>2</sub>-PuO<sub>2</sub>

Lot	UO <sub>2</sub> -20%PuO <sub>2</sub>		UO <sub>2</sub> -30%PuO <sub>2</sub>	
	Dose absorbée (kGy)			
	1860	4300	215	4950
Indice de friction	0,063 ± 0,003	0,074 ± 0,003	0,061 ± 0,003	0,095 ± 0,003

La Figure 127 rassemble tous les résultats d'indice de friction obtenus sur l'effet de la radiolyse alpha.

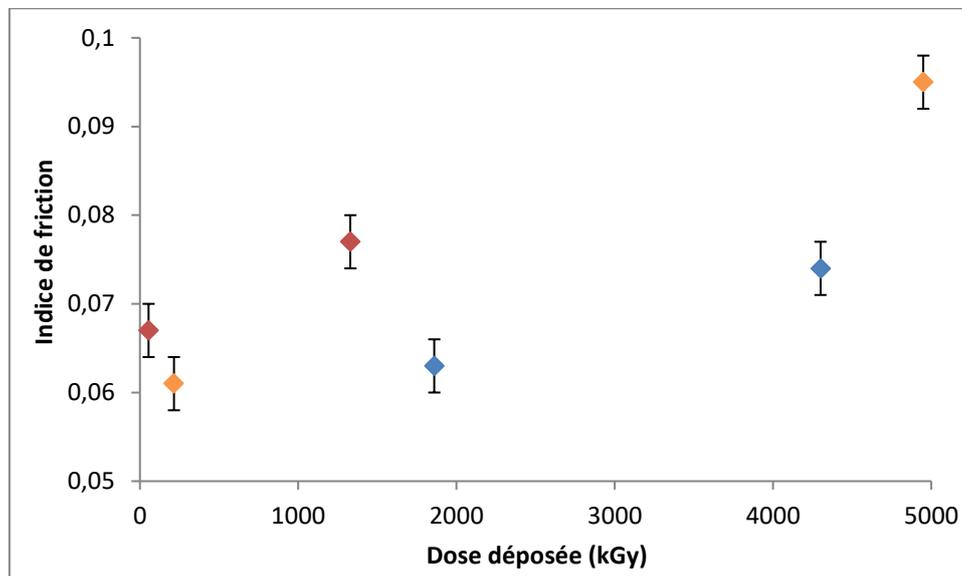


Figure 127: Variation de l'IF en fonction de la dose absorbée dans des mélanges  $UO_2$ - $PuO_2$  à 30 % en  $PuO_2$  avec Pu-LEFCA (en rouge), Pu-M401 (en orange) et à 20 % en  $PuO_2$  avec Pu-M401 (en bleu)

L'indice de friction pour les poudres lubrifiées avec du stéarate de zinc augmente avec la dose reçue par ce dernier. La dégradation des propriétés de lubrification semble être progressive avec la dose, contrairement à ce qui a été vu avec la radiolyse gamma. Il est difficile de se prononcer de manière définitive car seules une ou deux doses déposées par poudre ont été testées. A noter que la température a pu jouer un rôle dans la dégradation du stéarate de zinc lors de l'utilisation du Pu-LEFCA car sa puissance thermique n'est pas négligeable, contrairement au lot M401. Malheureusement la température au contact de cette poudre n'a pas pu être estimée.

La Figure 127 montre que les valeurs d'IF pour une quantité de  $PuO_2$  de 20% sont plus faibles que celles obtenus pour des mélanges contenant 30% de  $PuO_2$ . Ce résultat peut être dû au calcul de la dose déposée, qui considère le mélange de manière globale et qui ne prend pas en compte la dispersion du  $PuO_2$  au sein de la matrice  $UO_2$ . Cette erreur est plus marquée pour les faibles quantités de  $PuO_2$  en raison d'une plus faible probabilité de contact entre le stéarate de zinc et les grains de  $PuO_2$ . Si la dose est surestimée dans ce cas, il est possible d'imaginer une relation quasi-linéaire entre l'IF et la dose déposée.

L'impact de la radiolyse alpha du stéarate de zinc dans les comprimés crus a également été étudié. La densité des comprimés a été mesurée régulièrement jusqu'à leur frittage (Figure 128).

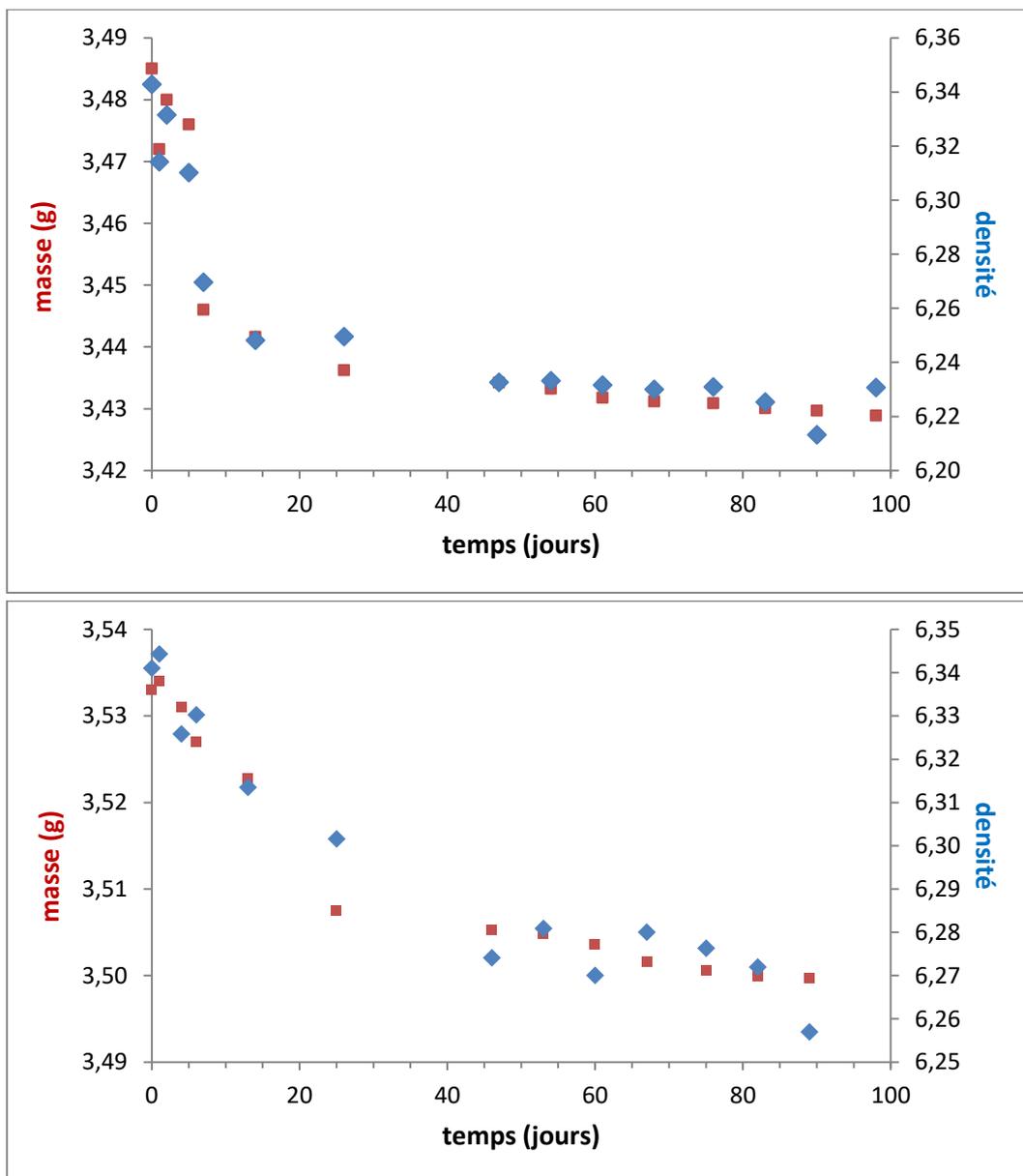


Figure 128: Evolution de la masse et de la densité des crus issus du pressage après 1 h (en haut) et après 24 h (en bas) de stockage des poudres lubrifiées

On observe dans les deux cas une perte de masse particulièrement marquée dans les premiers jours, et qui se traduit par une diminution de la densité. A noter que lors de chaque analyse, une vérification de l'état de la pastille avant et après manipulation a été réalisée. L'évolution de la masse et de la densité est moins importante pour les comprimés pressés après 24 h. Ceci peut s'expliquer par le fait que la quantité de gaz produits par radiolyse du stéarate est un peu moins importante dans le deuxième cas car le stéarate a déjà été dégradé avant pressage. Il est raisonnable de penser que le stéarate de zinc n'est pas irradié durant le stockage des poudres pendant 1 heure (IF non modifié). Lorsqu'il reste en contact avec le Pu-LEFCA durant le stockage des comprimés crus, sa dégradation est plus forte et plus marquée, avec une diminution brutale de la masse (1,1 %) et de la densité (1,7 %) dans les 10 premiers jours, comparée au deuxième cas (respectivement 0,8 % et 1,1 % après 40 jours).

Des observations céramographiques ont été faites sur des pastilles frittées des sous-lots  $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$  utilisant le Pu-LEFCA et comparées à une macrographie de  $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$  de référence (Figure 129). Ces observations ont deux objectifs : vérifier si la répartition  $\text{UO}_2\text{/PuO}_2$  est bien homogène, et observer si l'irradiation a engendré des défauts dans les pastilles lors du pressage (diminution des propriétés de lubrification) et/ou lors du stockage des comprimés.

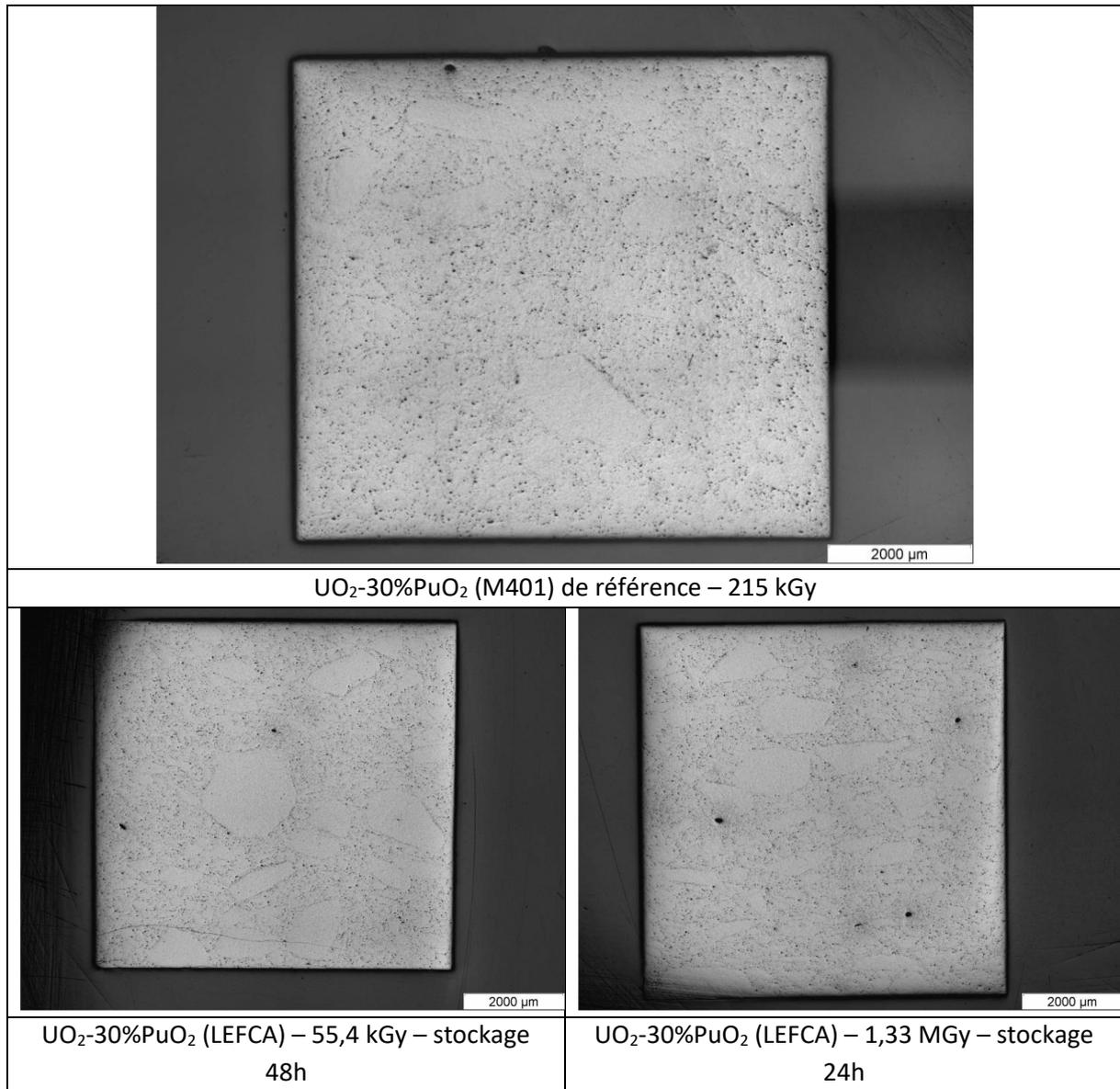


Figure 129 : Macrographies de pastilles d' $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$  lubrifiées avec du stéarate de zinc

Les macrographies révèlent la formation de gros agglomérats de plusieurs centaines de microns au sein de toutes les pastilles, ce qui indique une mauvaise répartition de la poudre plutonifère, et va induire une erreur sur la dose réelle reçue par le stéarate de zinc. Au cœur de ces agglomérats, la porosité est submicronique. Une microporosité importante est observée autour de ces agglomérats.

Par comparaison avec la pastille de référence, des macropores sont mis en évidence dans le cas des échantillons fabriqués avec Pu-LEFCA. Il semble que le nombre de macropores est plus

important pour les pastilles dont le stéarate a reçu une forte dose (1,33 MGy). Les macropores, tout comme les agglomérats, possèdent une porosité accrue en périphérie.

Les pastilles produites sont saines, malgré la présence de fissures dues au pressage simple effet ou à la préparation de l'échantillon. Aucun défaut important n'est observé.

Afin de vérifier la répartition du  $\text{PuO}_2$ , une attaque chimique spécifique à la révélation des grains d' $\text{UO}_2$  est faite sur une des pastilles (Figure 130).

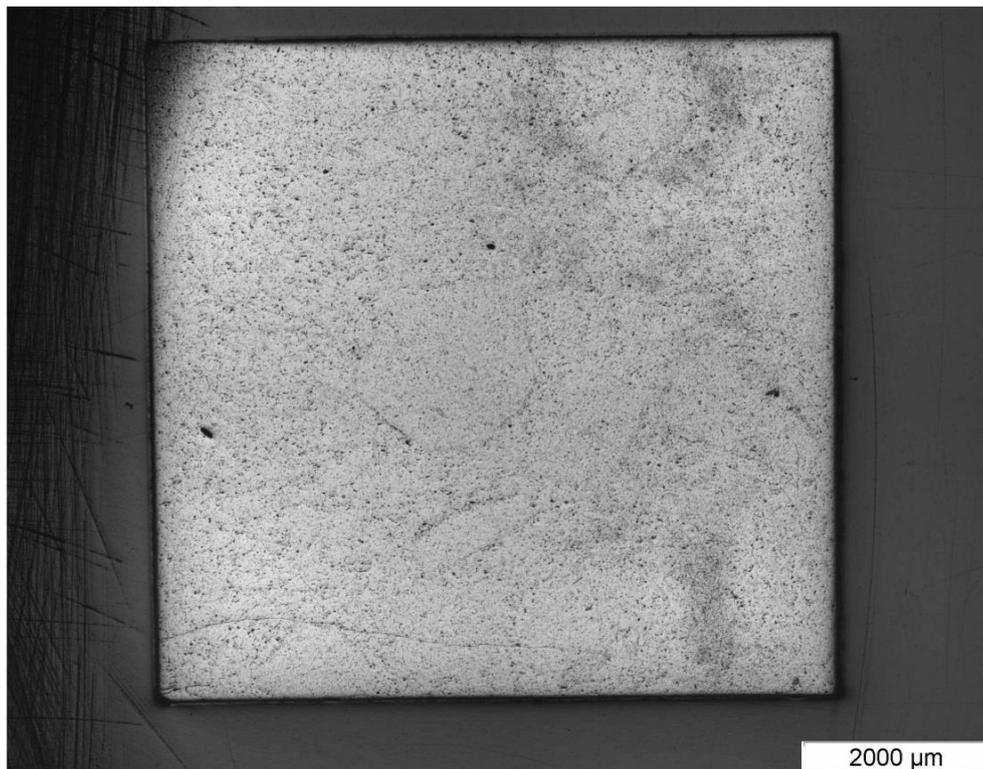


Figure 130 : Macrographie d'une pastille  $\text{UO}_2$ -30% $\text{PuO}_2$  LEFCA (55,4 kGy) après attaque chimique d' $\text{UO}_2$

Les zones attaquées apparaissent en gris plus foncé, elles ne contiennent pas de Pu. On constate que les grains d' $\text{UO}_2$  sont localisés autour des gros agglomérats et/ou regroupés sous forme d'amas. Hormis ces grains, la répartition de l'oxyde de plutonium est homogène, ce qui révèle une bonne homogénéisation obtenue grâce au co-broyage malgré la présence des gros agglomérats.

D'autres analyses céramographiques ont été effectuées sur des pastilles frittées après 90 jours de stockage sous forme de cru (Figure 131).

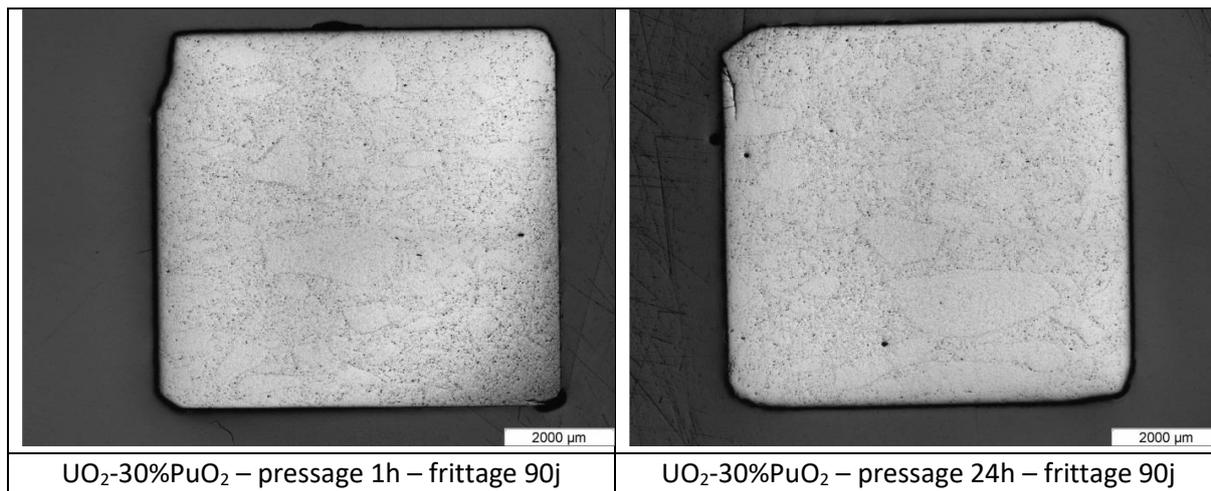


Figure 131 : Macrographies de pastilles  $\text{UO}_2\text{-30\%PuO}_2$  LEFCA issues de poudres stockées 1 h (à gauche) et 24 h (à droite) avant pressage et issues de crus stockés 90 jours avant frittage

Les macrographies montrent des défauts de bords, sûrement dus à la manipulation répétée des crus (mesures de densité répétées), mais aucune fissure ou macro-défaut.

Les mesures de densité apparente (pesée hydrostatique) révèlent une porosité plus importante que sur les lots frittés directement (4,3 % au lieu de 2,7 %). Cette différence n'est pas clairement observée sur les macrographies, mais des micrographies obtenues au cœur des pastilles (Figure 132) révèlent une microporosité plus importante.

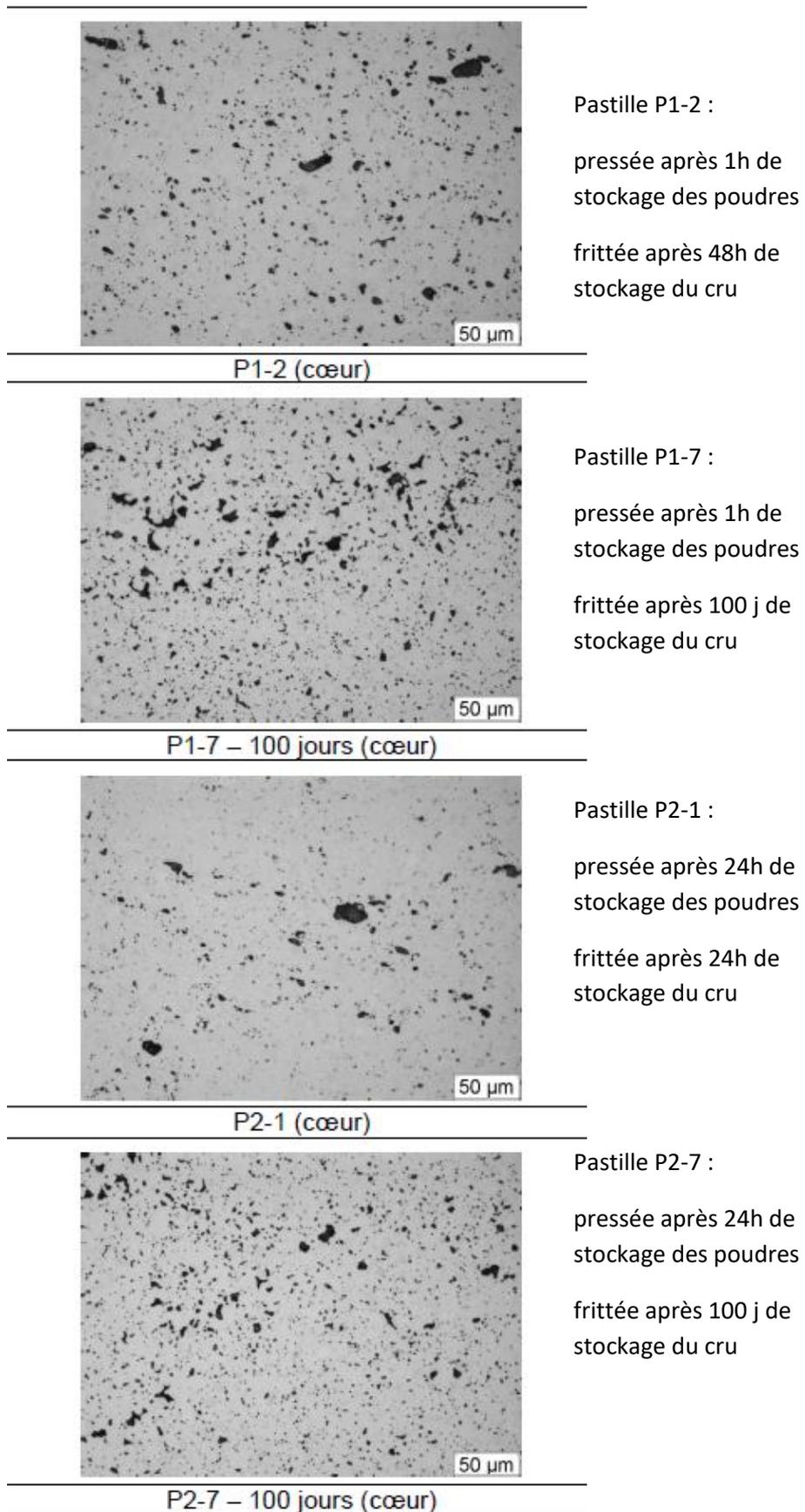


Figure 132: Micrographies à cœur de pastilles  $\text{UO}_2\text{-30\%PuO}_2$  LEFCA

La réduction de densité des pastilles frittées après 90 jours de stockage des comprimés crus (95,6 % au lieu de 97 % pour les pastilles frittées après 2 jours de stockage) s'explique par la radiolyse du stéarate de zinc contenu dans les comprimés qui produit des gaz et crée des pores plus gros et plus nombreux, dilatant le comprimé avant le frittage. Néanmoins, les pastilles formées sont saines et présentent des densités en accord avec les spécifications (> 94 % de la densité théorique). La faible quantité de stéarate de zinc introduite (0,3% en masse) ne semble pas permettre, par sa décomposition radiolytique, une dégradation suffisante des comprimés crus, même après 90 jours d'entreposage. Il serait toutefois nécessaire de tester les propriétés mécaniques des comprimés et des pastilles afin de vérifier si la microporosité induite par la radiolyse n'a pas un impact sur les propriétés mécaniques du combustible.

Par ailleurs, il serait intéressant de tester les propriétés lubrifiantes du stéarate de zinc après un stockage de la poudre lubrifiée de 20 à 40 jours.

### 5.2.3. Bilan

Les résultats de mesure des propriétés de lubrification du stéarate de zinc après irradiation montrent que la radiolyse dégrade ses propriétés. L'impact de la dose semble différent en fonction du type d'irradiation. Pour les irradiations gamma, le rayonnement dégrade le matériau dès la plus faible dose testée (500 KGy), mais cette dégradation n'évolue pas avec l'augmentation de la dose (jusqu'à 2 MGy). Pour les irradiations alpha, l'effet de la dose est progressif. Rappelons que la dose absorbée est déterminée par calcul avec pour hypothèse une répartition homogène des grains de  $\text{PuO}_2$  dans  $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$  et des grains de stéarate de zinc dans le mélange d'oxydes.

Au vu des résultats d'IF et des caractérisations faites sur le stéarate irradié, l'origine de la dégradation semble différente en fonction du rayonnement.

Les irradiations gamma produisent une grande variété de molécules à chaînes courtes par coupures de chaîne et perturbent l'arrangement entre les feuillets même si cette structure est conservée. L'accumulation de coupures et de désordre avec la dose ne dégrade pas davantage la lubrification car la structure en feuillets reste présente et continue à assurer la lubrification.

La radiolyse alpha entraîne également des coupures de chaînes et de la réticulation. Ces phénomènes ont pour effet d'amorphiser progressivement le matériau avec la dose. La réticulation tend à faire disparaître la structure en feuillets et donc à détruire les propriétés de lubrification du stéarate de zinc.

Seules des irradiations gamma ont pu être menées sur d'autres stéarates (calcium et lithium). Les résultats sont différents en fonction du cation. L'indice de friction est constant avec la dose déposée pour le stéarate de zinc alors qu'il augmente pour les deux autres stéarates, avec un effet beaucoup plus important sur le stéarate de calcium. Il aurait fallu tester d'autres valeurs de doses déposées pour confirmer cette tendance. Des études du comportement des stéarate de calcium et de lithium sous irradiation alpha restent à faire.

## 6. Effet couplé température-irradiation

Afin d'évaluer s'il existe un effet couplé de la température et de l'irradiation, une partie des poudres d' $\text{UO}_2$  lubrifiées avec le stéarate de zinc irradié par rayonnement gamma a été traitée en température. La quantité limitée de stéarate irradié n'a pas permis de réaliser la même grille expérimentale que lors de l'étude sur l'effet thermique seul. L'effet de la variation de température a été privilégié sur l'effet du temps de traitement. C'est pourquoi seuls des traitements thermiques de 5 h sous argon ont été réalisés à 70 et 90°C sur le stéarate irradié sous air à 500 kGy et 1 MGy. Pour chaque condition, 8 essais de pressage ont été effectués. L'allure des courbes de pressage est modifiée par le couplage des effets de la température et de la radiolyse gamma (Figure 132).

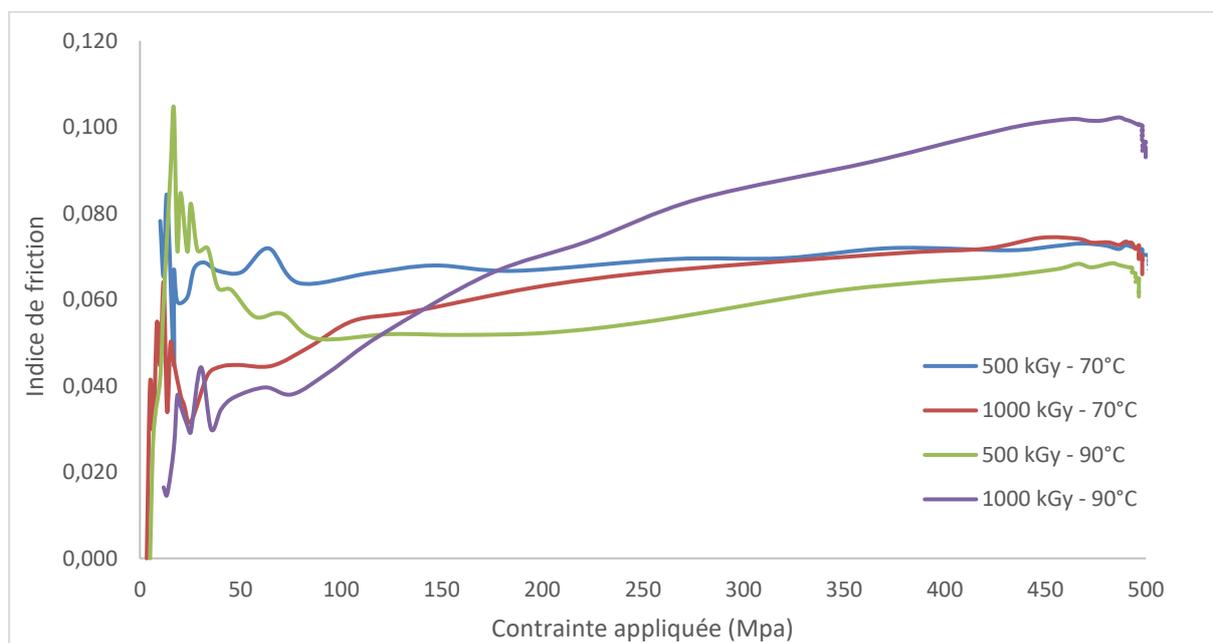


Figure 133 : Variation de l'IF en fonction de la pression appliquée pour des poudres d' $\text{UO}_2$  lubrifiées avec du StZn irradié en gamma puis traitées thermiquement

Pour rappel, un palier était observé de 50 à 500 MPa pour des poudres  $\text{UO}_2$  traitées thermiquement 5 h à 90°C avec du stéarate de zinc non irradié (Figure 114), ainsi que pour des poudres  $\text{UO}_2$  avec du stéarate de zinc irradié (Figure 125). L'augmentation de l'IF avec la contrainte observée pour les essais couplant les effets de l'irradiation gamma et de la température indique que la pré-irradiation gamma modifie l'impact de la température sur les propriétés de lubrification du stéarate de zinc. Ces observations sont confirmées par les résultats d'indice de friction (Tableau 44).

Tableau 44 : Résultats d'IF de poudres UO<sub>2</sub> lubrifiées avec du stéarate de zinc en fonction de la dose reçue par le stéarate et le traitement thermique appliqué aux poudres

Stéarate de zinc	Température ambiante	70°C	90°C
Non irradié	0,066 ± 0,003	0,061 ± 0,003	0,063 ± 0,003
500 kGy	0,078 ± 0,003	0,072 ± 0,003	0,069 ± 0,006
1 MGy	0,076 ± 0,003	0,074 ± 0,003	0,088 ± 0,008

Les résultats d'indices de friction pour les poudres ayant subi des irradiations gamma avant d'être traitées thermiquement montrent un effet de la température à partir de 90°C pour le stéarate de zinc irradié à 1 MGy. Cet effet est plus important que celui observé lors des essais en température pour cette même température et un traitement de 5 h (IF de 0,063). La dégradation apportée par le couplage radiolyse/température est plus importante sur les propriétés de lubrification que les traitements seuls à partir d'une certaine dose et une certaine température. Cette synergie peut être due au fait que la radiolyse détériore le stéarate de zinc et initie un désordre au sein des chaînes hydrocarbonées, notamment en les coupant, ce qui accélère la dégradation apportée par la température. On a vu que la dégradation apportée par la radiolyse gamma diminue la température de fusion du matériau, il est donc plus sensible à la température.

La poudre UO<sub>2</sub>-30%PuO<sub>2</sub> lubrifiée et stockée pendant 1 mois mettant en œuvre du Pu-LEFCA (4,95 MGy) a été traitée à 110°C pendant 24 h. Après ce traitement thermique, l'indice de friction de la poudre augmente fortement passant de 0,095 (poudre irradiée non traitée) et de 0,130 (poudre non irradiée traitée 24 h à 110°C) à 0,185. Cette valeur très importante est équivalente aux valeurs obtenues pour les poudres d'UO<sub>2</sub> non lubrifiées. Ce résultat montre que le couplage irradiation/température a un impact beaucoup plus important sur les propriétés de lubrification dès lors que le stéarate est déjà très endommagé par l'irradiation. Les dégâts engendrés par la radiolyse sont accentués par la température. L'amorphisation et la destruction de la structure des feuilletts se font plus rapidement et plus facilement.

Notons toutefois que malgré un fort indice de friction et un traitement thermique de 24h à 110°C, la courbe de variation de l'IF en fonction de la pression appliquée reste constante lors de la montée en pression, contrairement à ce qui a été observé précédemment pour le même traitement thermique seul (Figure 134).

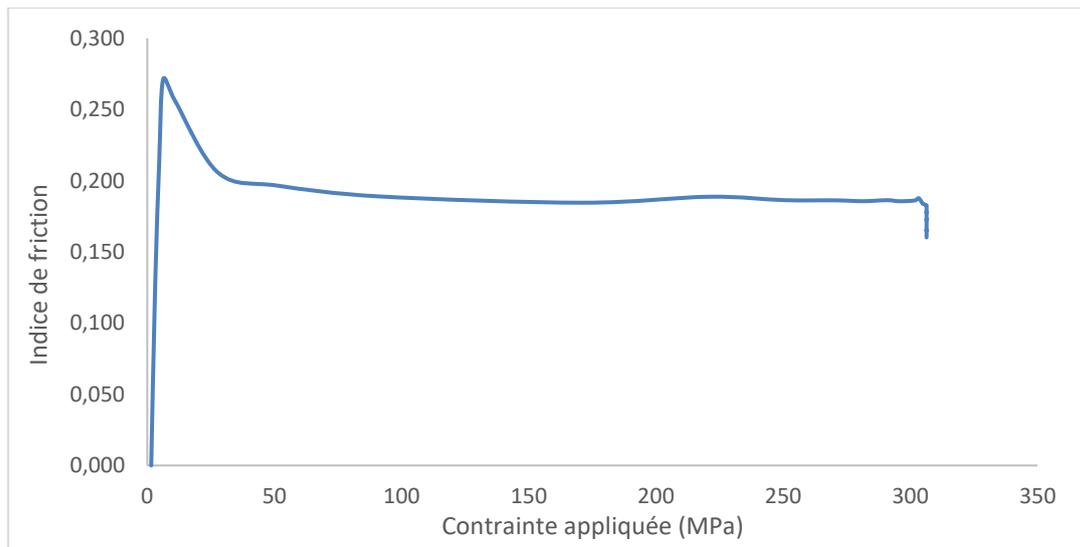


Figure 134 : Variation de l'IF en fonction de la pression appliquée pour une poudre  $UO_2$ - $30\%PuO_2$  lubrifiée avec StZn, traitée thermiquement à  $110^\circ C$  pendant 24h après 1 mois de stockage

Ce résultat montre que l'impact de la température n'est pas le même avec ou sans couplage à des irradiations alpha, et que l'effet des irradiations gamma n'est pas le même que celui induit par les particules alpha émises par le plutonium. Ces différences ne sont pas visibles sur les valeurs d'indice de friction, mais clairement observées sur les courbes de pressage qui apportent des informations supplémentaires en relation avec les forces de frottement grain/grain et grain/paroi.

## 7. Conclusions

La mesure de l'indice de friction lors d'un cycle de pressage est un moyen efficace pour déterminer et quantifier les propriétés de lubrification du stéarate de zinc. Les valeurs d'indice de friction obtenues dans cette étude ne sont pas des valeurs intrinsèques, elles dépendent des conditions de pressage et du type de presse utilisée, mais elles peuvent être comparées pour déterminer l'impact de la température ou de la radiolyse sur les propriétés de lubrification du stéarate de zinc. La détermination de la tenue mécanique des comprimés formés et la mesure de la forme des pastilles obtenues après frittage confirment les résultats acquis avec l'indice de friction.

L'effet de la température sur le stéarate de zinc est particulièrement marqué au plus proche de la température de fusion, à partir de 110°C, dans les conditions testées. La dégradation engendrée à cette température devient plus importante avec le temps de traitement. L'augmentation de température génère une désorganisation des chaînes inter-feuillets qui nuit au glissement des feuillets. Plus le temps de traitement est long, plus le désordre est important. L'observation des pastilles frittées montre que, même dans les conditions les plus critiques (24h à 110°C), aucun défaut n'est présent au sein des pastilles. Seule la forme des pastilles est modifiée (conicité), ce qui nécessiterait une étape de rectification pour restaurer la forme cylindrique. La densité finale des pastilles ne change pas avec la température de traitement.

Cette étude sur l'effet de la température sur les propriétés de lubrification du stéarate de zinc, et plus particulièrement sur l'indice de friction, est biaisée par le fait que le traitement thermique est effectué en amont du pressage, qui lui est fait à température ambiante. Il est donc possible que certaines modifications induites par la température sur le stéarate de zinc ne soient plus présentes lors du retour à température ambiante. Dans le cas de la fabrication du combustible nucléaire, le pressage sera réalisé en température car l'émission de chaleur sera induite en continu par le plutonium. Il est donc possible que dans ce cas, une dégradation des propriétés de lubrification soit observée pour des températures inférieures, ou que la dégradation soit beaucoup plus importante que celle mesurée lors de ces essais.

Les effets des rayonnements gamma et des particules alpha sur le stéarate de zinc sont proches en termes de mécanismes de radiolyse, mais leur impact sur les propriétés de lubrification diffère. Pour les rayonnements gamma, la dose reçue par le stéarate n'a pas d'effet sur l'indice de friction alors que cet indice augmente lorsque la dose déposée par irradiation alpha augmente. Cette différence peut s'expliquer par la détérioration de la structure des feuillets par la radiolyse alpha, conduisant à l'amorphisation progressive du matériau. Cette amorphisation est préjudiciable pour les capacités lubrifiantes car c'est certainement la structure ordonnée des feuillets de stéarates qui confère à ce matériau ses propriétés. La radiolyse gamma a pour effet de couper des chaînes et de provoquer peu de désordre dans l'arrangement spatial des chaînes. Cette modification a un impact moindre sur la lubrification. En revanche, quel que soit le type de radiolyse, la détérioration des propriétés

de lubrification a peu d'impact sur les pastilles produites dans les gammes de dose étudiées. Quelques macropores supplémentaires sont observés par un effet porogène induit par la décomposition radiolytique du stéarate, mais aucun défaut majeur n'est présent.

Les courbes représentant la variation de l'indice de friction en fonction de la pression appliquée pour du stéarate de zinc dégradé ne sont pas les mêmes en fonction de l'origine de la dégradation (température ou radiolyse alpha) (Figure 135).

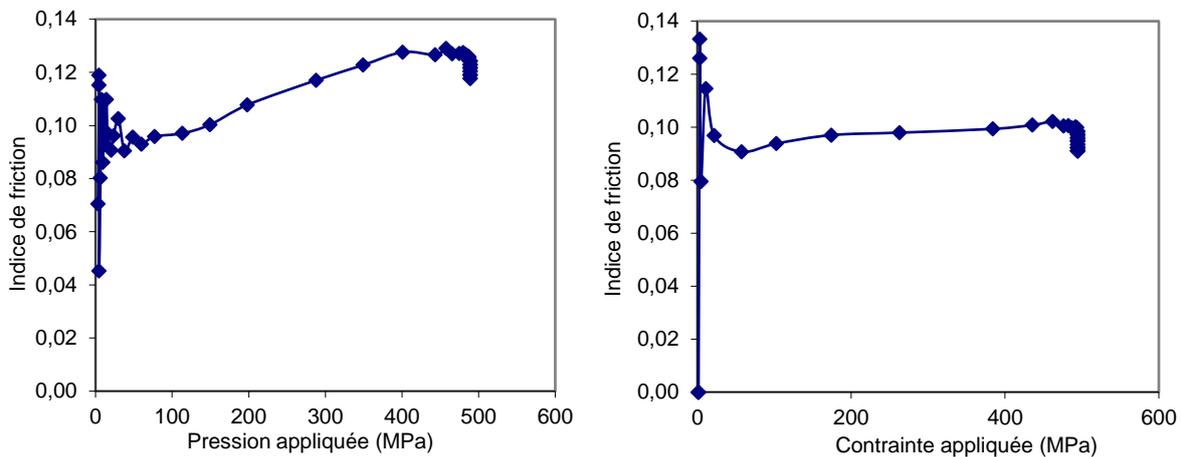


Figure 135 : Variation de l'indice de friction avec la pression appliquée pour une poudre dégradée en température (à gauche) ou par radiolyse gamma (à droite)

L'indice de friction reste stable avec la pression pour le stéarate irradié, alors qu'il augmente lorsque le stéarate a subi un traitement thermique (frottement croissant avec la compression). Par ailleurs, le pressage de poudres dégradées par radiolyse n'a pas montré de modification de la valeur de l'indice de friction avec la répétition des essais. Ceci révèle qu'il n'y a pas d'amélioration de la lubrification grain/paroi au cours des campagnes de pressage, contrairement à ce qui a été observé lors des essais en température. Ainsi, il semble que les diverses dégradations du stéarate de zinc mises en évidence dans cette étude conduisent à des effets différents sur le mécanisme de lubrification lors du pressage. Ces effets restent à expliquer.

L'action couplée de la radiolyse et de la température, à travers le traitement thermique de poudres pré-irradiées en gamma, a révélé une dégradation exacerbée. Une diminution des capacités de lubrification est ainsi observée pour des doses et des températures plus faibles que lorsque les essais à effet séparé ont été réalisés. L'effet de la température est décuplé et semble révéler les défauts initiés par la radiolyse.

Il est ainsi difficile de déterminer une température, un temps de contact et une dose limites pour l'utilisation du stéarate de zinc dans la fabrication de combustibles nucléaires. On peut dire cependant que la radiolyse seule semble moins dommageable que la température. Dans les conditions de l'étude, l'utilisation d'une poudre de  $\text{PuO}_2$  fortement irradiante a diminué les capacités de lubrification du stéarate de zinc dans des proportions moindres qu'un traitement à  $110^\circ\text{C}$ . Concernant les caractéristiques des produits finis, les pastilles produites

à partir de plutonium contenant une grande quantité de  $^{238}\text{Pu}$  possèdent de bonnes caractéristiques et ne présentent pas de défauts rédhibitoires. Les pastilles formées à partir d'une poudre traitée à  $110^\circ\text{C}$  nécessiteraient une rectification pour être conformes et devraient être testées mécaniquement. Cependant, dans tous les cas étudiés, les pastilles fabriquées étaient denses et conformes, quel que soit l'indice de friction obtenu lors du pressage.

L'étude montre que les résultats sous irradiation gamma et sous irradiation alpha diffèrent. L'approche par des irradiations externes est pertinente mais ne permet pas de s'affranchir d'essais avec du plutonium. Le modèle de calcul du débit de dose développé dans cette étude a permis de déterminer approximativement la dose déposée sur le stéarate de zinc en fonction du pourcentage de  $\text{PuO}_2$  et de son isotopie. Il reste à modéliser la température dans ces poudres de manière à prendre en compte ce paramètre et découpler les effets.

D'autres stéarates présentant des températures de fusion supérieures, comme les stéarates de calcium et de lithium, peuvent être envisagés pour la fabrication du combustible ASTRID pour pallier le problème de tenue en température. En revanche, il reste à étudier leur comportement sous radiolyse alpha. Une étude du pressage de poudres  $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$  lubrifiées avec ces stéarates est nécessaire pour vérifier la conformité de pastilles, c'est-à-dire sans la présence de micro- ou macro-défauts apparents.



## Conclusion générale

Le combustible envisagé pour les réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium (RNR-Na) sera constitué de plutonium multirecyclé. Les différents passages en réacteur vont entraîner une modification du vecteur isotopique de l'oxyde de plutonium. Les effets les plus notables sont la diminution de la quantité d'isotopes fissiles mais également l'augmentation du pourcentage de  $^{238}\text{Pu}$  qui va contribuer à accroître la radiolyse alpha et la température au sein du mélange d'oxyde. Ces phénomènes pénalisants peuvent être incompatibles avec l'utilisation d'un lubrifiant organique, tel le stéarate de zinc, qui est indispensable à l'étape de pressage pour obtenir des comprimés conformes.

Une méthodologie d'étude de la dégradation du lubrifiant en température et/ou sous rayonnement ionisant a ainsi été proposée. Les études se sont principalement centrées sur le stéarate de zinc, en tant que référence, et quelques essais ont été réalisés sur d'autres stéarates (stéarates de magnésium, de calcium, de lithium) comme alternative au stéarate de zinc.

Une caractérisation chimique et cristallographique du stéarate de zinc  $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO})_2\text{Zn}$  a permis de préciser sa structure cristalline et son évolution en température avant la fusion ( $125^\circ\text{C}$ ). Le stéarate de zinc possède une structure lamellaire avec des feuillettes en deux dimensions, composés par des atomes de zinc dans des tétraèdres d'oxygène. Chaque atome d'oxygène est apporté par un stéarate différent. Les feuillettes sont dits de type II avec un espacement inter-feuillettes de  $42 \text{ \AA}$ . Les chaînes stéarate se situent entre les plans d'atomes de zinc, dans une configuration all-trans. Les interactions entre les chaînes hydrocarbonées venant de feuillettes voisins sont de type Van der Waals. Ces interactions faibles entre les feuillettes peuvent expliquer la faible résistance au cisaillement de ce matériau. Lorsque le stéarate est porté au-delà de  $100^\circ\text{C}$ , un désordre dans les chaînes carbonées inter-feuillettes est mis en évidence avec modification de la conformation des méthylènes, et probablement coupure des chaînes. La perte de structure lamellaire peut être une source de changement des propriétés de cisaillement du stéarate de zinc et donc de ses propriétés lubrifiantes. C'est ce qui a été étudié à travers des essais de pressage de poudres lubrifiées avec 0,3% massique de stéarate de zinc, à l'aide d'une presse instrumentée permettant de définir les variations d'un paramètre, appelé indice de friction, en fonction de la température et du temps de traitement de ces poudres.

L'étude du pressage de poudres d'oxydes nucléaires ( $\text{UO}_2$  et  $\text{UO}_2+\text{PuO}_2$ ) préalablement chauffées entre  $70$  et  $110^\circ\text{C}$  de 2 à 24 heures a révélé une dégradation des propriétés de lubrification pour un traitement à  $110^\circ\text{C}$ . La détérioration des capacités lubrifiantes du stéarate de zinc avec la température et le temps de traitement est à mettre en parallèle avec les évolutions structurales observées lors des études de vieillissement du stéarate de zinc à  $110^\circ\text{C}$ . Ainsi il est clairement montré que le changement de configuration au sein des chaînes carbonées et donc la détérioration de l'arrangement lamellaire du stéarate ont pour

conséquence une dégradation des capacités de lubrification. Les changements de configuration semblent intervenir quel que soit le stéarate employé (stéarate de zinc, stéarate de calcium et stéarate de lithium), avec une diminution des propriétés de lubrification lorsqu'une température environ égale à 80% de la température de fusion est atteinte. Dans le cas du stéarate de zinc, il est donc recommandé de se limiter à une température inférieure à 110°C pour conserver ses propriétés lubrifiantes. Néanmoins, dans les conditions testées, les pastilles obtenues à partir du stéarate dégradé sont intègres et conformes aux spécifications de l'exploitant. Cependant il convient de limiter l'utilisation de lubrifiant à propriétés dégradées pour prévenir l'usure de la matrice de pressage et éviter les défauts de forme sur les comprimés.

La résistance à la radiolyse alpha du stéarate de zinc a été appréhendée à partir de deux types d'expérience : des essais de mise en contact du stéarate avec de la poudre de dioxyde de plutonium présentant différentes isotopies en Pu et des essais d'irradiation externe par des hélions. L'analyse des gaz de radiolyse a permis de déterminer les rendements radiolytiques de production de certains gaz. Ces résultats sont les premiers sur ce matériau et sur l'étude de sa dégradation radiolytique en milieu nucléaire. La production de dihydrogène moléculaire est largement majoritaire devant les autres molécules gazeuses, avec un rendement de production proche de 4 mol/J. Le rendement en H<sub>2</sub> obtenu avec le stéarate de zinc correspond aux valeurs rapportées dans la littérature sur le polyéthylène. Ce résultat confirme que le stéarate de zinc se comporte essentiellement comme le polyéthylène sous irradiation avec des mécanismes de dégradation par radiolyse similaires, si ce n'est l'influence du groupement COO-Zn. La caractérisation du stéarate irradié associée à ces analyses de gaz a permis de proposer un mécanisme de radiolyse du stéarate de zinc, sans toutefois fournir des informations quantitatives permettant de définir les cinétiques de dégradation. Pour compléter les analyses réalisées, il serait intéressant de caractériser un stéarate irradié dans toute son épaisseur. Dans le cas des irradiations externes, le parcours des hélions à 45 MeV étant d'environ 800 µm dans le stéarate de zinc, l'irradiation de pastilles très fines permettrait notamment des études de chromatographie pour quantifier les produits formés, de diffractométrie de rayons X afin de déterminer l'impact de la radiolyse sur la structure en feuillet, ou encore de RMN<sup>13</sup>C permettant de déterminer la quantité d'atomes de carbone réticulés.

Pour étudier le comportement au pressage du stéarate irradié, il n'a pas été possible d'utiliser les poudres précédentes. Les essais ont été menés avec des mélanges de poudres UO<sub>2</sub> et PuO<sub>2</sub> avec différentes teneurs en PuO<sub>2</sub> et différentes compositions isotopiques de Pu. L'effet de la radiolyse a été étudié avant pressage (mise en contact prolongé de la poudre plutonifère et du stéarate de zinc) mais également après pressage (vieillessement des crus). En complément, des essais ont aussi été réalisés avec des stéarates préalablement irradiés gamma.

Les essais de pressage ont révélé une dégradation des propriétés de lubrification avec la dose déposée par radiolyse alpha. Le calcul de la dose reçue par le stéarate en fonction de la configuration a permis la comparaison entre les essais de radiolyse et les essais de pressage.

Le stéarate de zinc, après 24 heures au contact de  $\text{UO}_2\text{-30\%PuO}_2$  (plus de 3% en  $^{238}\text{Pu}$  et  $^{241}\text{Am}$ ) peut recevoir jusqu'à 2 MGy. On sait qu'à cette dose, une émission de gaz  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$  est mise en évidence, caractéristique de coupures autour de la fonction carboxylate, et que de nouvelles molécules sont créées (alcanes, nouveaux carboxylates, diacides, cétone) révélant une destruction partielle de la structure lamellaire du composé. Ces modifications structurales expliquent la dégradation des propriétés lubrifiantes du stéarate de zinc. Cependant, même aux plus fortes doses étudiées, l'impact sur les propriétés au pressage semble moins important que dans le cas d'un traitement à  $110^\circ\text{C}$ . Les pastilles formées après radiolyse du stéarate avant et après pressage respectent les spécifications de l'exploitant, mais des modifications de forme (conicité exacerbée) et une porosité fermée accrue sont observées. Des caractérisations complémentaires, telles que la mesure de la résistance mécanique du cru, seraient nécessaires. Le fait que les pastilles formées lors de ces essais restent conformes malgré la forte irradiation alpha émise par le plutonium peut s'expliquer par une quantité de stéarate de zinc dégradée trop peu importante au regard de la quantité mise dans le mélange  $\text{UO}_2\text{+PuO}_2$ . Pour essayer de déterminer la quantité de stéarate dégradé, il pourrait être intéressant d'étudier des teneurs en stéarate de zinc inférieures.

Pour des doses équivalentes, les essais de pressage avec des stéarates irradiés gamma n'ont révélé que peu d'effet de la radiolyse sur les propriétés de lubrification du stéarate de zinc, quelle que soit l'atmosphère d'irradiation. La différence avec la radiolyse alpha peut s'expliquer par la moindre quantité de réactions secondaires et donc de couplages entre les chaînes lors des irradiations gamma. Le couplage de l'effet de la température et de la radiolyse gamma augmente significativement la dégradation des propriétés de lubrification du stéarate. Ainsi, il est probable que la température et la dose limites soient diminuées dans le cas d'une fabrication de combustible RNR.

Pour préciser ces données, des essais complémentaires pourraient être réalisés en étudiant la radiolyse alpha du stéarate de zinc en température, c'est-à-dire en utilisant une cellule thermostatée pour les essais de radiolyse, mais aussi en calculant la température au cœur des poudres plutonifères lors des essais de pressage. Il serait également intéressant de compléter les caractérisations physico-chimiques faites sur le stéarate pré-irradié en gamma en réalisant des expériences en température similaires à celles faites sur le stéarate non irradié. Cela permettrait une meilleure compréhension du couplage des effets Irradiation + Température et d'observer les différences de comportement entre le stéarate non irradié et irradié.

L'étude de l'effet de la température sur les propriétés lubrifiantes du stéarate de zinc pourrait être judicieusement complétée en développant un système permettant le pressage des poudres à une température contrôlée. En effet, les essais réalisés dans cette thèse ont été menés à température ambiante après refroidissement de la poudre. Il serait important de vérifier que cette configuration n'occasionne pas de biais dans l'interprétation des résultats.

Cette première étude a permis la mise en place d'une méthodologie d'étude de l'évolution des propriétés de lubrification du stéarate de zinc avec des oxydes nucléaires. Des données

sur les limites d'utilisation de ce composé ont été obtenues. Cette méthodologie peut maintenant être employée pour d'autres composés lubrifiants.

De manière plus générale, il paraît important d'approfondir la connaissance sur la lubrification solide. Par l'utilisation d'une presse équipée d'un capteur radial, des valeurs physiques telles que l'indice de fluidité et le coefficient de frottement poudre/matrice pourraient être mesurées en fonction des modifications apportées au lubrifiant. Des essais mécaniques, tels que des essais de frottement ou des mesures de contrainte de cisaillement, pourraient être menés sur le lubrifiant, en fonction du matériau hôte et en fonction des sollicitations. De tels essais pourraient permettre de dégager une caractéristique propre à la lubrification, qu'il serait possible de suivre et de relier directement à la dégradation des propriétés de lubrification en température et sous irradiation observée lors des essais de pressage.



## Références

- [1] A. V. Capilla and A. R. Aranda, "Anhydrous zinc(II) acetate (CH<sub>3</sub>-COO)<sub>2</sub>Zn," *Cryst Struct Commun*, vol. 8, pp. 795–798, 1979.
- [2] W. Clegg, I. R. Little, and B. P. Straughan, "Monoclinic anhydrous zinc(II) acetate," *Acta Crystallogr C*, vol. 42, no. 12, pp. 1701–1703, Dec. 1986.
- [3] A. Mesbah, "(I) Cristallographie des Carboxylates Métalliques Inhibiteurs de la Corrosion des Métaux et II) Structure et Magnétisme de Dicarboxylates (téréphtalate et thiophène) de Métaux de Transition." Thèse Université Henri Poincaré, Nancy I, 2008.
- [4] R. A. Taylor, H. A. Ellis, P. T. Maragh, and N. A. S. White, "The room temperature structures of anhydrous zinc(II) hexanoate and pentadecanoate," *J. Mol. Struct.*, vol. 787, no. 1–3, pp. 113–120, avril 2006.
- [5] R. A. Taylor and H. A. Ellis, "Room temperature molecular and lattice structures of a homologous series of anhydrous zinc(II) n-alkanoate," *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 68, no. 1, pp. 99–107, Sep. 2007.
- [6] R. A. Taylor, H. A. Ellis, and P. T. Maragh, "Solid state <sup>13</sup>C NMR and infrared studies on the molecular packing of anhydrous Zinc(II) n-alkanoates," *J. Mol. Struct.*, vol. 921, no. 1–3, pp. 118–125, Mar. 2009.
- [7] P. N. Nelson, H. A. Ellis, and R. A. Taylor, "Odd–even alternation in a homologous series of Zn (II) n-alkanoates," *J. Mol. Struct.*, vol. 986, no. 1–3, pp. 10–15, février 2011.
- [8] T. Ishioka, Y. Shibata, M. Takahashi, and I. Kaneshiki, "Vibrational spectra and structures of zinc carboxylates II. Anhydrous zinc acetate and zinc stearate," *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 54, no. 12, pp. 1811–1818, Oct. 1998.
- [9] L. Robinet and M.-C. Corbeil, "The Characterization of Metal Soaps," *Stud. Conserv.*, vol. 48, no. 1, pp. 23–40, 2003.
- [10] T. Ishioka, K. Maeda, I. Watanabe, S. Kawauchi, and M. Harada, "Infrared and XAFS study on structure and transition behavior of zinc stearate," *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 56, no. 9, pp. 1731–1737, août 2000.
- [11] M. A. Mesubi, "An infrared study of zinc, cadmium, and lead salts of some fatty acids," *J. Mol. Struct.*, vol. 81, no. 1, pp. 61–71, avril 1982.
- [12] I. Konkoly-Thege, I. Ruff, S. O. Adeosun, and S. J. Sime, "Properties of molten carboxylates. Part 6: A quantitative differential thermal analysis study of phase transitions in some zinc and cadmium carboxylates," *Thermochim. Acta*, vol. 24, no. 1, pp. 89–96, mai 1978.
- [13] P. N. Nelson, H. A. Ellis, and R. A. Taylor, "Effects of molecular and lattice structure on the thermal behaviours of some long chain length potassium(I) n-alkanoates," *J. Mol. Struct.*, vol. 1058, pp. 234–243, Jan. 2014.
- [14] S. Barman and S. Vasudevan, "Melting of Saturated Fatty Acid Zinc Soaps," *J Phys Chem B*, vol. 110, no. 45, pp. 22407–22414, Nov. 2006.
- [15] R. A. Taylor and H. A. Ellis, "Polymorphism, crystal–crystal and liquid crystalline thermotropic phase transition behaviour of even chain length zinc(II) n-alkanoates," *Liq. Cryst.*, vol. 36, no. 3, pp. 257–268, May 2009.
- [16] Alfa Aesar, "Fiche De Sécurité: Stéarate de zinc n°33238." [Online]. Available: <https://www.alfa.com/fr/content/msds/french/33238.pdf>.
- [17] S. Arata, H. Kurosu, S. Kuroki, and I. Ando, "Structural characterization of stearic acid in the crystalline state by the cross polarization in solid state <sup>13</sup>C NMR," *J. Mol. Struct.*, vol. 513, no. 1–3, pp. 133–138, Dec. 1999.
- [18] P. N. Nelson and R. A. Taylor, "Powder X-ray diffraction, infrared and <sup>13</sup>C NMR spectroscopic studies of the homologous series of some solid-state zinc(II) and sodium(I) n-alkanoates," *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 138, pp. 800–806, Mar. 2015.

- [19] M. Ferry, D. Lebeau, M. Cornaton, L. Beuvier, and S. Esnouf, "Caractérisation des stéarates avant et après irradiation." SECR/LRMO - NT 2013-043, 11-Apr-2013.
- [20] V. Picq, "L'émission gazeuse des polymères aliphatiques sous irradiation: effet du pouvoir d'arrêt électronique." Thèse Université de Caen, 2000.
- [21] G. Garaix, "Radiolyse alpha de solutions aqueuses d'acide nitrique." Thèse Université de Montpellier II, 2014.
- [22] H. G. Paretzke, "Kinetics of nonhomogeneous processes : a practical introduction for chemists, biologists, physicists and materials scientists - 3 Radiation track structure theory," *First Ed. John Wiley Sons Inc Freeman Gordon R*, 1987.
- [23] D. Lebeau *et al.*, "Aging of magnesium stearate under high doses gamma irradiation and oxidative conditions," *J. Nucl. Mater.*, vol. 460, pp. 130–138, May 2015.
- [24] W. W. Nawar, "Reaction mechanisms in the radiolysis of fats: a review," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 26, no. 1, pp. 21–25, Jan. 1978.
- [25] L. Audouin, X. Colin, B. Fayolle, E. Richaud, and J. Verdu, *Polymères en ambiance nucléaire*. edp sciences, 2012.
- [26] E. Balanzat, S. Bouffard, A. Le Moël, and N. Betz, "Physico-chemical modifications induced in polymers by swift heavy ions," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 91, no. 1, pp. 140–145, Jun. 1994.
- [27] E. Balanzat, N. Betz, and S. Bouffard, "Swift heavy ion modification of polymers," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 105, no. 1, pp. 46–54, Nov. 1995.
- [28] G. Földiák, *Radiation Chemistry of Hydrocarbons*, Elsevier Scientific Pub. Co., vol. 14. 1981.
- [29] A. Charlesby, A. R. Gould, and K. J. Ledbury, "Comparison of alpha and gamma radiation in polyethylene," *Proc R Soc Lond Ser Math Phys Sci*, vol. 277, no. 1370, pp. 348–364, Feb. 1964.
- [30] L. Calcagno, G. Compagnini, and G. Foti, "Structural modification of polymer films by ion irradiation," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 65, no. 1, pp. 413–422, Mar. 1992.
- [31] E. H. Lee, G. R. Rao, and L. K. Mansur, "LET effect on cross-linking and scission mechanisms of PMMA during irradiation," *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 55, no. 3, pp. 293–305, 1999.
- [32] G. Ungar, "Radiation effects in polyethylene and n-alkanes," *J Mater Sci*, vol. 16, no. 10, pp. 2635–2656, Oct. 1981.
- [33] M. Mélot, Y. Ngono-Ravache, and E. Balanzat, "Role of the irradiation temperature on the modifications of swift-heavy-ion irradiated polyethylene," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 209, pp. 205–211, Aug. 2003.
- [34] Z. Chang and J. A. Laverne, "Hydrogen production in  $\gamma$ -ray and helium-ion radiolysis of polyethylene, polypropylene, poly(methyl-methacrylate), and polystyrene," *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 38, no. 9, pp. 1656–1661, 2000.
- [35] J. A. LaVerne, Z. Chang, and M. S. Araos, "Heavy ion radiolysis of organic materials," *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 60, no. 4–5, pp. 253–257, 2001.
- [36] A. Costagliola, "Evaluation du comportement sous rayonnement alpha de la butyraldoxime, substituant potentiel au nitrate d'hydrazinium dans le procédé PUREX." Thèse Université de Nantes, 2015.
- [37] C. S. Schoepfle and C. H. Fellows, "Gaseous Products from Action of Cathode Rays on Hydrocarbons," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 23, no. 12, pp. 1396–1398, Dec. 1931.
- [38] M. Burton, "Radiation Chemistry.," *J. Phys. Colloid Chem.*, vol. 51, no. 2, pp. 611–625, Feb. 1947.
- [39] M. Burton, "Effects of High-energy Radiation on Organic Compounds.," *J. Phys. Colloid Chem.*, vol. 51, no. 3, pp. 786–797, Mar. 1947.
- [40] Z. Chang and J. A. LaVerne, "The gases produced in gamma and heavy-ion radiolysis of poly(methyl methacrylate)," *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 62, no. 1, pp. 19–24, Jul. 2001.
- [41] M. Mohammadian-Kohol, M. Asgari, and H. R. Shakur, "A detailed investigation of the gamma-ray radiation effects on the optical properties of polyvinyl butyral film," *Opt. - Int. J. Light Electron Opt.*, vol. 127, no. 19, pp. 7459–7468, Oct. 2016.

- [42] T.-H. Le, "Mesure de production de gaz de radiolyse en relation avec les problèmes de sûreté." Stage Université Paris-Sud 11 - CEA Saclay, Juin-2010.
- [43] D. Lebeau, S. Esnouf, J. Gracia, F. Audubert, and M. Ferry, "New generation of nuclear fuels: Stability of different stearates under high doses gamma irradiation in the manufacturing process," *J. Nucl. Mater.*, vol. 490, pp. 288–298, Jul. 2017.
- [44] M. V. Vladimirova and I. A. Kulikov, "Formation of H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> in Radiolysis of Water Sorbed on PuO<sub>2</sub>," *Radiochemistry*, vol. 44, no. 1, pp. 86–90.
- [45] F. Audubert, F. Garel, R. Rambier, and Y. Marc, "Essais de tenue à la radiolyse alpha du stéarate de zinc lors de la fabrication de combustible nucléaire." SECA/LFC - NT DR 15-017, 23-Apr-2015.
- [46] P. Bouniol, "Etat des connaissances sur la radiolyse de l'eau dans les colis de déchets cimentés et son approche par simulation." CEA-Rapport-6069, 2004.
- [47] J. Gracia *et al.*, "Stability of zinc stearate under alpha irradiation in the manufacturing process of SFR nuclear fuels," *Radiat. Phys. Chem.*, Nov. 2017.
- [48] P. B. Ayscough, K. Mach, J. P. Oversby, and A. K. Roy, "Electron spin resonance studies of fundamental processes in radiation- and photo-chemistry. Part 6.—The radiolysis of acetic acid," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 67, no. 0, pp. 360–374, Jan. 1971.
- [49] S. Lukáč, J. Teplý, and K. Vacek, "Radiolysis of carboxylic compounds. Part 1.—Comparison of potassium acetate and acetic acid radiolysis," *J Chem Soc Faraday Trans 1*, vol. 68, no. 0, pp. 1377–1383, Jan. 1972.
- [50] J. Gaillard, "Réactivité de l'eau à la surface des oxydes mixtes (U,Pu)O<sub>2</sub>." Thèse Université de Montpellier II, 2013.
- [51] O. Roth and J. A. LaVerne, "Effect of pH on H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Production in the Radiolysis of Water," *J. Phys. Chem. A*, vol. 115, no. 5, pp. 700–708, Février 2011.
- [52] D. J. T. Hill and A. K. Whittaker, "Radiation Chemistry of Polymers," in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons, Inc., 2002.
- [53] W. T. S. Llc, "Rh-Tru Waste Content Codes (rh-Trucon)," Waste Isolation Pilot Plant (WIPP), Carlsbad, NM, DOE/WIPP-90-045, Rev. 8, Aug. 2007.
- [54] N. Khelidj, X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, C. Monchy-Leroy, and V. Prunier, "Oxidation of polyethylene under irradiation at low temperature and low dose rate. Part I. The case of 'pure' radiochemical initiation," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 91, no. 7, pp. 1593–1597, Jul. 2006.
- [55] Z. Chang and J. A. LaVerne, "The gases produced in gamma and heavy-ion radiolysis of poly(methyl methacrylate)," *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 62, no. 1, pp. 19–24, Jul. 2001.
- [56] M. Dole and V. M. Patel, "Comparison of irradiation crosslinking and chain scission in extended chain and bulk film samples of linear polyethylene," *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 9, pp. 433–444, 1977.
- [57] F. Audubert, "Etude de la dégradation radiolytique du lubrifiant: stéarate de zinc et stéarate de calcium." SPUA/LTEC - NT 12-074, Mai-2012.
- [58] P. Pizette, "Simulation de la compaction de poudres céramiques par la méthode des éléments discrets: Application à la mise en forme des combustibles nucléaires mixtes." Thèse Institut National Polytechnique de Grenoble, 2009.
- [59] P. Pizette, C. L. Martin, G. Delette, F. Sans, and T. Geneves, "Green strength of binder-free ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 33, no. 5, pp. 975–984, May 2013.
- [60] J. S. Reed, *Principles of Ceramics Processing, Second Edition*. 1995.
- [61] S. Vieth, M. Uhlmann, D. Linke, U. Klemm, D. Sobek, and F.-D. Börner, "Effect of surface silanisation on the dry pressing behaviour of silicon nitride powder," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 23, no. 12, pp. 1997–2004, Nov. 2003.
- [62] R. A. Dimilia and J. S. Reed, "Stress Transmission During the Compaction of a Spray-Dried Alumina Powder in a Steel Die," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 66, no. 9, pp. 667–672, Sep. 1983.
- [63] S. Patel, A. M. Kaushal, and A. K. Bansal, "Compression physics in the formulation development of tablets," *Crit. Rev. Ther. Drug Carrier Syst.*, vol. 23, no. 1, pp. 1–65, 2006.
- [64] G. Moody, M. H. Rubinstein, and R. A. FitzSimmons, "Tablet lubricants I. Theory and modes of action," *Int. J. Pharm.*, vol. 9, no. 2, pp. 75–80, août 1981.

- [65] T. A. Miller and P. York, "Pharmaceutical tablet lubrication," *Int. J. Pharm.*, vol. 41, no. 1, pp. 1–19, Jan. 1988.
- [66] J. Ribet, K. Poret, D. Arseguel, D. Chulia, and F. Rodriguez, "Talc functionality as lubricant: texture, mean diameter, and specific surface area influence," *Drug Dev. Ind. Pharm.*, vol. 29, no. 10, pp. 1127–1135, Nov. 2003.
- [67] K. P. Rao, G. Chawla, A. M. Kaushal, and A. K. Bansal, "Impact of solid-state properties on lubrication efficacy of magnesium stearate," *Pharm. Dev. Technol.*, vol. 10, no. 3, pp. 423–437, 2005.
- [68] C. K. Bolhuis, C. F. Lerk, and P. Broersma, "Mixing Action and Evaluation of Tablet Lubricants in Direct Compression," *ResearchGate*, vol. 6, no. 1, pp. 15–33, Oct. 2008.
- [69] U. I. Leinonen, H. U. Jalonen, P. A. Vihervaara, and E. S. U. Laine, "Physical and Lubrication Properties of Magnesium Stearate," *J. Pharm. Sci.*, vol. 81, no. 12, pp. 1194–1198, décembre 1992.
- [70] R. V. Haware, R. Shivagari, P. R. Johnson, S. Staton, W. C. Stagner, and M. R. Gupta, "Application of Multivariate Methods to Evaluate the Functionality of Bovine- and Vegetable-Derived Magnesium Stearate," *J. Pharm. Sci.*, vol. 103, no. 5, pp. 1466–1477, mai 2014.
- [71] T. A. Miller and P. York, "Frictional assessment of magnesium stearate and palmitate lubricant powders," *Powder Technol.*, vol. 44, no. 3, pp. 219–226, Oct. 1985.
- [72] L. Roblot-Treupel and F. Puisieux, "Distribution of magnesium stearate on the surface of lubricated particles," *Int. J. Pharm.*, vol. 31, no. 1, pp. 131–136, juillet 1986.
- [73] M. Perrault, F. Bertrand, and J. Chaouki, "An investigation of magnesium stearate mixing in a V-blender through gamma-ray detection," *Powder Technol.*, vol. 200, no. 3, pp. 234–245, juin 2010.
- [74] S. Lakio, B. Vajna, I. Farkas, H. Salokangas, G. Marosi, and J. Yliruusi, "Challenges in detecting magnesium stearate distribution in tablets," *AAPS PharmSciTech*, vol. 14, no. 1, pp. 435–444, Mar. 2013.
- [75] K. D. Ertel and J. T. Carstensen, "Chemical, Physical, and Lubricant Properties of Magnesium Stearate," *J. Pharm. Sci.*, vol. 77, no. 7, pp. 625–629, juillet 1988.
- [76] B. Scruton, D. Tabor, and R. F. Willis, "Shear Strength of Lubricant Monolayers," *Nature*, vol. 236, no. 65, pp. 59–60, Mar. 1972.
- [77] A. H. De Boer, G. K. Bolhuis, and C. F. Lerk, "Bonding characteristics by scanning electron microscopy of powders mixed with magnesium stearate," *Powder Technol.*, vol. 20, no. 1, pp. 75–82, mai 1978.
- [78] M. Otsuka, I. Yamane, and Y. Matsuda, "Effects of lubricant mixing on compression properties of various kinds of direct compression excipients and physical properties of the tablets," *Adv. Powder Technol.*, vol. 15, no. 4, pp. 477–493, Jan. 2004.
- [79] R. C. Rowe, "Interactions in powders and granules — a reappraisal," *Int. J. Pharm.*, vol. 79, no. 1, pp. 257–261, février 1992.
- [80] J. Kushner IV, "Incorporating Turbula mixers into a blending scale-up model for evaluating the effect of magnesium stearate on tablet tensile strength and bulk specific volume," *Int. J. Pharm.*, vol. 429, no. 1–2, pp. 1–11, juin 2012.
- [81] M. Seiss, "Etude du broyage de poudres d'oxydes nucléaires." Thèse Université Pierre et Marie Curie, 1995.
- [82] H. H. S. Santana, G. Maier, and J. Ródenas, "Flowability analysis of uranium dioxide powder at different temperatures containing different lubricants," *Appl. Radiat. Isot.*, vol. 69, no. 8, pp. 1162–1164, août 2011.
- [83] J. Danroc, "Evolution superficielle et aptitude au compactage des poudres d'oxydes d'uranium," Thèse Institut National Polytechnique de Grenoble, 1982.
- [84] "Standart Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature." ASTM International, ASTM C1161-3, 2013.
- [85] W. Weibull, "A Statistical Distribution Function of Wide Applicability," *J. Appl. Mech.-Trans. Asme*, vol. 18, no. 3, pp. 293–297, 1951.



## Table des Figures

Figure 1 : Représentation schématique du stéarate de zinc _____	13
Figure 2 : Conformation syn-anti _____	13
Figure 3: Représentation d'un feuillet d'acétate de zinc anhydre sous forme monoclinique [2] _____	14
Figure 4: Projection des feuillets de type I et II de carboxylate de zinc suivant le grand paramètre [3] _____	15
Figure 5: Coordination du stéarate de zinc avec arrangement des chaînes carbonées [3] __	16
Figure 6: Agencement des feuillets de type I (haut) et de type II (bas) [3] _____	16
Figure 7: Variation de l'espacement inter-feuillets calculé $d_L$ et expérimental $d_{exp}$ en fonction de la longueur de la chaîne carbonée [5] _____	17
Figure 8: Schéma de l'enchevêtrement des chaînes carbonées pour les carboxylates de $ZnC_n$ avec $n \geq 9$ [6] _____	17
Figure 9: Spectre IRTF du stéarate de zinc à température ambiante sur la zone 400-1800 $cm^{-1}$ [8] _____	18
Figure 10: Spectre Raman du stéarate de zinc à température ambiante sur la zone 100-2000 $cm^{-1}$ [8] _____	19
Figure 11: Evolution de la conformation de la chaîne carbonée avec la température pour le laurate de zinc ( $n=11$ ) et le stéarate de zinc ( $n=17$ ), $T_m$ étant la température de fusion [14]	22
Figure 12: Diffractogrammes RX du stéarate de zinc Alfa Aesar _____	24
Figure 13: Spectre d'absorption IR du stéarate de zinc Alfa Aesar entre 650 et 4000 $cm^{-1}$ __	25
Figure 14: Spectre Raman du stéarate de zinc Alfa Aesar entre 0 et 4000 $cm^{-1}$ (haut), zoom entre 0 et 2000 $cm^{-1}$ (bas) _____	26
Figure 15: RMN $^{13}C[^1H]$ du stéarate de zinc Alfa Aesar avec détail de la zone 0-45 ppm ____	27
Figure 16: Numérotation des atomes de carbone de la chaîne stéarate _____	27
Figure 17: Chromatogramme gaz du stéarate de zinc Alfa Aesar _____	28
Figure 18: Spectre de masse obtenu par DART du stéarate de zinc Alfa Aesar _____	28
Figure 19: Thermogramme du stéarate de zinc Alfa Aesar _____	30
Figure 20: Thermogramme DSC du stéarate de zinc Alfa Aesar _____	31
Figure 21: Diffractogrammes RX in-situ du stéarate de zinc Alfa Aesar en température ____	32

<i>Figure 22: Diffractogrammes RX in-situ du stéarate de zinc Alfa Aesar réalisés tous les 10°C entre la température ambiante et 130°C</i>	33
<i>Figure 23: Diffractogrammes aux rayons X du stéarate de zinc Alfa Aesar après 2 heures de traitement à 130°C en étuve</i>	34
<i>Figure 24: Images MEB du stéarate de zinc Alfa Aesar initial (gauche) et après 2 heures sous air à 130°C (droite)</i>	34
<i>Figure 25: Thermogrammes DSC du stéarate de zinc Alfa Aesar après plusieurs cycles de fusion</i>	35
<i>Figure 26: Spectres IRTF du stéarate de zinc Alfa Aesar initial (noir), après 6 heures (rose) et après 11 heures (rouge) à 110°C sous air</i>	36
<i>Figure 27: Spectres de masse après ionisation DART du stéarate de zinc Alfa Aesar avant (haut) et après traitement de 5 heures à 110°C sous air (bas)</i>	37
<i>Figure 28: Thermogrammes DSC du stéarate de zinc Alfa Aesar brut (a), vieilli à 110°C sous air pendant 4 heures (b) et 11 heures (c)</i>	38
<i>Figure 29: Spectres de masse après ionisation DART du stéarate de zinc Alfa Aesar avant (haut) et après 5 heures de traitement à 110°C sous argon (bas)</i>	40
<i>Figure 30 : Processus d'interaction entre l'ion incident (<math>M_1, Z_1, v_1</math>) et le matériau cible (<math>M_2, Z_2</math>) [20]</i>	45
<i>Figure 31 : Contribution des pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire en fonction de l'énergie dans le cas d'un ion d'hélium dans le stéarate de zinc (SRIM2008) [20]</i>	46
<i>Figure 32: Evolution du TEL d'hélions de différentes énergies initiales dans le stéarate de zinc</i>	48
<i>Figure 33: Schéma d'une trace d'excitation-ionisation faite par le passage d'une particule lourde chargée [21]</i>	49
<i>Figure 34: Prédiction de la distribution radiale de la dose déposée dans le PVDF (polyfluorure de vinylidène) par différents ions lourds à différentes énergies incidentes. Les points représentent les valeurs de rayons des cylindres de traces pour lesquels 10, 30 et 60 % de l'énergie totale est déposée [21]</i>	50
<i>Figure 35: Simulation Monte Carlo de segments de traces formées par le passage de particules alpha dans l'eau en fonction de <math>E_\alpha</math> [21], [22]</i>	50
<i>Figure 36: Comparaison entre les méthodes de détermination d'une vitesse de formation cumulée, une vitesse instantanée de formation et un rendement radiolytique [23]</i>	51

<i>Figure 37: Spectres IRTF (zone 1050-550 cm<sup>-1</sup>) du polyéthylène non irradié, irradié aux électrons à 12,3 MGy et irradié aux ions (C et Kr) à 10 MGy [26]</i>	55
<i>Figure 38: Spectres IRTF du polyéthylène irradié aux électrons et aux ions étain à différentes doses [27]</i>	56
<i>Figure 39: Spectres IRTF du polyéthylène non irradié (trait en pointillés) et irradié à 40 MGy avec des ions étain (trait plein) [27]</i>	57
<i>Figure 40: Nombre total d'atomes de carbone en fonction de la fluence pour des ions hélium à 1 MeV pour différents polymères [30]</i>	58
<i>Figure 41: Mécanisme de dégradation du stéarate de magnésium irradié gamma à température ambiante sous air [23]</i>	65
<i>Figure 42: Evolution du rendement G(H<sub>2</sub>) en fonction du TEL pour différents polymères [34]</i>	66
<i>Figure 43: Schéma de la cellule de radiolyse (ici avec un mélange de poudres)</i>	70
<i>Figure 44: Vue en coupe d'une colonne capillaire de type Plot fournie par SRA Instruments</i>	71
<i>Figure 45: Dispositif d'analyse des gaz de radiolyse mis en place au L18 avec a) la cellule de radiolyse, b) le tamis moléculaire de 5 Å (Voie A) et c) le module PoraPlot Q (Voie B)</i>	72
<i>Figure 46: Courbe d'étalonnage du dihydrogène sur le tamis moléculaire de la μ-GC</i>	73
<i>Figure 47: Presse manuelle utilisée au L18 sur Atalante pour le pressage des poudres de stéarate de zinc et d'acide stéarique</i>	75
<i>Figure 48: Empilement alternatif de pastilles de stéarate de zinc (blanc) et de disques de PuO<sub>2</sub> (noir/jaune)</i>	76
<i>Figure 49: Exemples de chromatogramme obtenu pour l'analyse des gaz de radiolyse du stéarate de zinc sur le tamis moléculaire (haut) et le PoraPlot Q (bas)</i>	77
<i>Figure 50: Evolution de la quantité de gaz produits par irradiation de l'acide stéarique par PuO<sub>2</sub> (voir conditions des essais Tableau 12)</i>	78
<i>Figure 51: Energie déposée par une particule alpha d'énergie initiale de 5,5 MeV en fonction de la distance parcourue dans UO<sub>2</sub> (calculs SRIM2008)</i>	79
<i>Figure 52: Schéma de différents parcours des particules alpha dans un disque de PuO<sub>2</sub> mis au contact de stéarate de zinc</i>	80
<i>Figure 53: Coefficient d'auto-absorption des particules alpha en fonction de l'épaisseur de la pastille de PuO<sub>2</sub> pour une énergie alpha de 5,40 MeV et une activité de 8,83.10<sup>9</sup> Bq.g<sup>-1</sup></i>	80
<i>Figure 54: Coefficient d'auto-absorption des particules alpha en fonction du rayon du grain de PuO<sub>2</sub> pour une poudre d'énergie alpha de 5,40 MeV et d'activité de 8,83.10<sup>9</sup> Bq.g<sup>-1</sup></i>	82

Figure 55: Configuration "grain incrusté" du logiciel 3DiP choisie pour calculer le débit de dose moyen déposé par un grain de $\text{PuO}_2$ dans un grain de stéarate de zinc de rayon $R_{\text{StZn}}$	83
Figure 56: Distribution granulométrique du stéarate de zinc	84
Figure 57: Distribution granulométrique d'une poudre de $\text{PuO}_2$ préparée par précipitation oxalique	85
Figure 58: Cellule PEEK avec le support pour pastille et le système de récupération de gaz	89
Figure 59: Schéma du module utilisé en extrémité de la ligne 2 du cyclotron du CEMHTI	90
Figure 60: Schéma de la ligne faisceau du cyclotron du CEMHTI présentant la dégradation de l'énergie d'une particule alpha, depuis la sortie du cyclotron ( $E = 28 \text{ MeV}$ ), jusqu'à la pastille ( $E = 7,9 \text{ MeV}$ )	90
Figure 61: Dispositif de conditionnement de la cellule de radiolyse	92
Figure 62: Courbe d'étalonnage du faisceau de particules CEMHTI	93
Figure 63: Evolution de la quantité de $\text{H}_2$ dégagée par le stéarate de zinc en configuration plan/plan en fonction du lot de plutonium utilisé	97
Figure 64: Variation de la quantité de $\text{H}_2$ produit en fonction de la dose reçue en configuration plan/plan pour les 4 lots de $\text{PuO}_2$	98
Figure 65: Evolution de la quantité de gaz dégagé par l'acide stéarique en configuration plan/plan avec le lot 4 de plutonium	99
Figure 66: Variation du rendement initial en fonction du TEL pour les principaux gaz issus de la radiolyse du stéarate de zinc	104
Figure 67: Variation des rendements relatifs de production de gaz pour le stéarate de zinc en fonction du TEL	107
Figure 68: Pastille de stéarate de zinc irradiée au contact de $\text{PuO}_2$	109
Figure 69: Pastilles de stéarate de zinc irradiées 5 min sous un flux de 10 nA (gauche) et 10 min sous un flux de 40 nA (droite)	109
Figure 70: Spectres d'absorption infra-rouge de pastilles irradiées par $\text{PuO}_2$	110
Figure 71: Spectres d'absorption infra-rouge de pastilles irradiées aux hélions	110
Figure 72: Spectres infra-rouge sur la zone $1300\text{-}1900 \text{ cm}^{-1}$ des pastilles irradiées en externe	111
Figure 73: Spectres Raman de pastilles irradiées aux hélions	112
Figure 74: Spectres Raman sur les zones $2800\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$ et $1000\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$ pour des pastilles irradiées aux hélions	113

<i>Figure 75: Spectres d'absorption infra-rouge du stéarate de zinc non irradié (NI) et irradié à 1 et 2 MGy en gamma</i>	114
<i>Figure 76: Spectres de masse DART-MS du stéarate de zinc non irradié et irradié à 1 et 2 MGy en gamma</i>	115
<i>Figure 77: Spectre de masse GC-MS du stéarate de zinc irradié à 1 MGy en gamma</i>	115
<i>Figure 78: Thermogrammes du stéarate de zinc non irradié et irradié à 1 et 2 MGy en gamma</i>	116
<i>Figure 79: Spectres d'absorption infra-rouge sur la zone 2800-3000 cm<sup>-1</sup> du stéarate de zinc irradié aux ions soufre</i>	118
<i>Figure 80: Thermogrammes du stéarate de zinc non irradié et irradié à 4 et 20 MGy aux ions lourds</i>	119
<i>Figure 81: Mécanisme de radiolyse du stéarate de zinc sous atmosphère inerte</i>	123
<i>Figure 82 : Evolution de la densité relative d'une poudre d'UO<sub>2</sub> en fonction de la pression appliquée [59]</i>	127
<i>Figure 83: Profils de pression (pression décroissante de 1 à 4) au sein du comprimé au début (à gauche) et à la fin (à droite) de la phase de compactage lors d'un pressage simple effet par le poinçon supérieur [61]</i>	128
<i>Figure 84 : Défauts de structure courants, visibles après éjection du comprimé cru [59]</i>	129
<i>Figure 85 : Schéma de la lubrification limite illustrant la théorie de Bowden et Tabor [66]</i>	130
<i>Figure 86 : Représentation de la structure en feuillets du graphite [66]</i>	131
<i>Figure 87 : Image en 2D de deux feuillets d'hydrocarbures de zinc de structure similaire à celle du stéarate de zinc (<math>n_c &gt; 9</math>) [7]</i>	131
<i>Figure 88 : Schéma des trois types de dépôt de lubrifiant à la surface du matériau hôte [73]</i>	133
<i>Figure 89 : Image MEB a) d'un granule lubrifié avec du stéarate de magnésium x 80 et b) de la section d'un granule lubrifié avec du stéarate de magnésium x 300 [73]</i>	134
<i>Figure 90 : Diagramme montrant le pouvoir de lubrification de quatre stéarates de magnésium et leur vitesse d'écoulement [68]</i>	136
<i>Figure 91 : Images MEB de la surface d'une tablette d'amylose V (matériau plastique) sans lubrifiant (à gauche) et avec 0,05% de stéarate de magnésium (à droite) [78]</i>	137

<i>Figure 92 : Modèles de lubrification de la cellulose microcristalline (MCC), du lactose (SDL) et du phosphate de calcium dibasique anhydre (DCPA) en passant d'un mélangeur doux (A, C, E) à un mélangeur plus énergétique (B,D,F) [79]</i>	139
<i>Figure 93: Images MEB de la poudre UO<sub>2</sub> TU2</i>	143
<i>Figure 94: Images MEB de la poudre PuO<sub>2</sub> M401</i>	144
<i>Figure 95: Broyeur à boulets nucléarisé présent au LEFCA</i>	145
<i>Figure 96: Configurations du broyeur en fonction du coefficient de remplissage poudre-boulets U [82]</i>	146
<i>Figure 97: Granulométrie de la poudre UO<sub>2</sub>-30%PuO<sub>2</sub> LEFCA (sans microdispersion par ultra-sons)</i>	147
<i>Figure 98: Poudre d'UO<sub>2</sub> (noire) avec 0,3% en masse de stéarate de zinc (blanche)</i>	147
<i>Figure 99: Mélangeur en boîte à gants</i>	148
<i>Figure 100: Comprimés d'UO<sub>2</sub>-PuO<sub>2</sub> stockés</i>	148
<i>Figure 101: Presse Osterwalder nucléarisée présente au LEFCA</i>	149
<i>Figure 102: Courbe représentative d'un cycle de pressage avec pression (kN) et hauteur (mm) en fonction du temps (s)</i>	150
<i>Figure 103: Poudre UO<sub>2</sub> avant remplissage de la matrice de pressage (à gauche) et comprimé extrait de la matrice après pressage (à droite)</i>	150
<i>Figure 104: Courbe représentative de la variation de l'indice de friction en fonction de la pression appliquée</i>	151
<i>Figure 105: Variation de l'indice de friction en fonction de la pression appliquée pour des pressions maximales de 500 MPa (à gauche) et 315 MPa (à droite)</i>	153
<i>Figure 106: Courbes des données fournies par la presse sur la compaction de 5,1 g (à gauche) et 3,5 g (à droite) de poudre UO<sub>2</sub>-30%PuO<sub>2</sub></i>	154
<i>Figure 107: Variation de l'indice de friction en fonction de la pression appliquée pour 5,1 g (à gauche) et 3,5 g (à droite) de poudre UO<sub>2</sub>-30%PuO<sub>2</sub> dans une matrice de diamètre 9mm</i>	154
<i>Figure 108 : Variation de l'indice de friction en fonction de la pression appliquée lors du pressage de poudre UO<sub>2</sub> (à gauche) et de poudre UO<sub>2</sub>-30%PuO<sub>2</sub> (à droite)</i>	156
<i>Figure 109: Mélangeur turbula</i>	157
<i>Figure 110: Mélangeur à turbine</i>	158
<i>Figure 111: Variation de l'indice de friction avec le temps de stockage de poudres UO<sub>2</sub>-30%PuO<sub>2</sub> (lot 1) et UO<sub>2</sub>-20%PuO<sub>2</sub> (lot 2) lubrifiées avec du stéarate de zinc</i>	159

<i>Figure 112 : Four tubulaire de calcination nucléarisé du LEFCA</i>	163
<i>Figure 113 : Nacelles de calcination utilisées au LEFCA (en haut) et au Laboratoire UO<sub>2</sub> (en bas)</i>	163
<i>Figure 114 : Variation de l'indice de friction en fonction de la pression appliquée pour une poudre UO<sub>2</sub> + StZn traitée 24 h à 70, 90 et 110°C</i>	166
<i>Figure 115 : Variation de l'indice de friction au cours des essais de pressage successifs de poudres UO<sub>2</sub> + StZn traitées à 110°C pendant 5 et 24 h</i>	167
<i>Figure 116 : Variation de l'IF d'une poudre UO<sub>2</sub> + StZn traitée à 110°C pendant 24 h avec nettoyage de la matrice au cours de la campagne d'essais</i>	168
<i>Figure 117 : Macrographies de pastilles de référence (AFCUZN) et de pastilles issues de poudres traitées à 110°C pendant 24 h (AFCUZN324) en coupes transversale et longitudinale</i>	170
<i>Figure 118 : Macrographies en coupe longitudinale de pastilles issues de traitement à 70°C/24h, 90°C/24h, 110°C/2h et 110°C/5h</i>	171
<i>Figure 119 : Profilométrie laser d'une pastille de référence</i>	172
<i>Figure 120 : Profilométrie laser de pastilles d'une pastille issue de poudres traitées à 110°C/24h</i>	172
<i>Figure 121 : Ecart à la cylindricité des pastilles UO<sub>2</sub> + StZn en fonction de l'indice de friction</i>	173
<i>Figure 122 : Variation de la contrainte réelle à la rupture en fonction de l'indice de friction</i>	174
<i>Figure 123 : Variation de IF/IF<sub>0</sub> du stéarate de zinc, de calcium et de lithium en fonction de T/T<sub>fus</sub></i>	175
<i>Figure 124: Variation de l'indice de friction en fonction de la température de traitement</i>	176
<i>Figure 125 : Variation de l'IF en fonction de la pression appliquée pour une poudre StZn préalablement irradiée à 2 MGy sous hélium et mélangée avec UO<sub>2</sub></i>	180
<i>Figure 126 : Variation de l'IF en fonction de la pression appliquée pour un lot UO<sub>2</sub>-30%PuO<sub>2</sub> avec le PuO<sub>2</sub> LEFCA</i>	182
<i>Figure 127: Variation de l'IF en fonction de la dose absorbée dans des mélanges UO<sub>2</sub>-PuO<sub>2</sub> à 30 % en PuO<sub>2</sub> avec Pu-LEFCA (en rouge), Pu-M401 (en orange) et à 20 % en PuO<sub>2</sub> avec Pu-M401 (en bleu)</i>	183
<i>Figure 128: Evolution de la masse et de la densité des crus issus du pressage après 1 h (en haut) et après 24 h (en bas) de stockage des poudres lubrifiées</i>	184

<i>Figure 129 : Macrographies de pastilles d'UO<sub>2</sub>-PuO<sub>2</sub> lubrifiées avec du stéarate de zinc</i>	185
<i>Figure 130 : Macrographie d'une pastille UO<sub>2</sub>-30%PuO<sub>2</sub> LEFCA (55,4 kGy) après attaque chimique d'UO<sub>2</sub></i>	186
<i>Figure 131 : Macrographies de pastilles UO<sub>2</sub>-30%PuO<sub>2</sub> LEFCA issues de poudres stockées 1 h (à gauche) et 24 h (à droite) avant pressage et issues de crus stockés 90 jours avant frittage</i>	187
<i>Figure 132: Micrographies à cœur de pastilles UO<sub>2</sub>-30%PuO<sub>2</sub> LEFCA</i>	188
<i>Figure 133 : Variation de l'IF en fonction de la pression appliquée pour des poudres d'UO<sub>2</sub> lubrifiées avec du StZn irradié en gamma puis traitées thermiquement</i>	190
<i>Figure 134 : Variation de l'IF en fonction de la pression appliquée pour une poudre UO<sub>2</sub>-30%PuO<sub>2</sub> lubrifiée avec StZn, traitée thermiquement à 110°C pendant 24h après 1 mois de stockage</i>	192
<i>Figure 135 : Variation de l'indice de friction avec la pression appliquée pour une poudre dégradée en température (à gauche) ou par radiolyse gamma (à droite)</i>	194
<i>Figure 136: Schéma de la source DART (gauche) et photographie du montage mis en place au LRMO à Saclay (droite)</i>	218
<i>Figure 137: Colonne de purification avec du plutonium adsorbé</i>	220
<i>Figure 138: Solution de Pu purifiée (a), solution après ajout d'acide oxalique (b) et précipité de PuO<sub>2</sub> humide (c)</i>	221
<i>Figure 139: Four avec ampoule de calcination (à gauche) et poudre finale PuO<sub>2</sub> (à droite)</i>	221
<i>Figure 140: Schéma de principe d'un cyclotron</i>	222
<i>Figure 141: Répartition des contraintes lors d'un essai brésilien</i>	233
<i>Figure 142: Principe de l'essai brésilien (exemple d'un béton) [86]</i>	233
<i>Figure 143: Hypothèse de validité de l'essai brésilien [86]</i>	234
<i>Figure 144: Exemple de résultat d'essais de rupture [87]</i>	235
<i>Figure 145: Probabilité de rupture de comprimés d'UO<sub>2</sub> contenant 0,3% massique de StZn en fonction de la contrainte</i>	236
<i>Figure 146: Loi de Weibull appliquée aux essais brésiliens sur des comprimés d'UO<sub>2</sub> + 0,3% massique StZn</i>	236

## Table des Tableaux

<i>Tableau 1: Paramètres de maille des carboxylates de zinc de C2 à C12 et C14, C16 et C18 [3]</i>	14
<i>Tableau 2: Longueur d'onde et nature de la vibration des bandes d'absorption IR des liaisons du stéarate de zinc</i>	19
<i>Tableau 3: Longueur d'onde et nature de la vibration des bandes d'absorption Raman des liaisons du stéarate de zinc</i>	20
<i>Tableau 4 : Attribution des pics du stéarate de zinc Alfa Aesar [19]</i>	29
<i>Tableau 5: Valeurs approchées des TEL moyens pour différents types d'irradiation</i>	48
<i>Tableau 6: Rendements instantanés de production de gaz (en <math>10^{-7}</math> mol/J) par radiolyse gamma du stéarate de magnésium [23]</i>	64
<i>Tableau 7: Isotopies des différents lots de <math>\text{PuO}_2</math> utilisés lors de cette étude</i>	69
<i>Tableau 8: Isotopies et débits de dose alpha des différents lots de plutonium utilisés pour cette étude, la dernière ligne donne la valeur référence utilisée pour le Pu ASTRID</i>	74
<i>Tableau 9: Caractéristiques moyennes des pastilles utilisées pour les irradiations en configuration plan/plan</i>	75
<i>Tableau 10: Caractéristiques des empilements utilisés lors des expériences de radiolyse plan/plan</i>	81
<i>Tableau 11: Comparaison des débits de dose reçus par le stéarate de zinc en configuration mélange calculés par les méthodes 1 et 2</i>	86
<i>Tableau 12: Grille expérimentale des essais de radiolyse alpha avec <math>\text{PuO}_2</math></i>	87
<i>Tableau 13: Données sur les faisceaux du cyclotron du CEMHTI utilisés pour les expériences d'irradiation des stéarates</i>	91
<i>Tableau 14: Grille expérimentale des irradiations aux hélions (CEMHTI)</i>	94
<i>Tableau 15: Résultats de vitesses de production de gaz (en <math>\% \text{vol. j}^{-1}</math>) pour les poudres irradiées par <math>\text{PuO}_2</math></i>	95
<i>Tableau 16: Résultats de rendements gazeux initiaux (en molécules/100eV) pour les poudres irradiées par <math>\text{PuO}_2</math></i>	96
<i>Tableau 17: Résultats de rendements gazeux (en molécules/100eV) initiaux obtenus lors des irradiations externes au CEMHTI</i>	96

<i>Tableau 18: Rendements de production de gaz pour le stéarate de zinc en fonction du lot de plutonium utilisé en configuration plan/plan et du débit de dose <math>\alpha</math></i>	98
<i>Tableau 19: Rendements de production de gaz pour l'acide stéarique et le stéarate de zinc (valeurs moyennes)</i>	99
<i>Tableau 20: Résultats de rendements radiolytiques gazeux pour le stéarate de zinc en mélange</i>	100
<i>Tableau 21: Rendements radiolytiques gazeux du stéarate de zinc en configuration mélange (or) et en configuration plan/plan (bleu)</i>	101
<i>Tableau 22: Rendements de production de gaz pour le stéarate de zinc en fonction de l'atmosphère d'irradiation au cyclotron du CEMHTI avec un faisceau d'hélions à 28 MeV</i>	102
<i>Tableau 23: Récapitulatif des rendements de production (molécules/100Ev) de gaz sous atmosphère inerte pour les différents types d'irradiations, avec leur TEL</i>	103
<i>Tableau 24: Energie reçue par la surface des pastilles irradiées</i>	110
<i>Tableau 25: Cycle d'irradiation réalisé sur le stéarate de zinc</i>	117
<i>Tableau 26 : Classement des propriétés du stéarate de magnésium en fonction de leur impact sur le pouvoir de lubrification</i>	136
<i>Tableau 27: Principales caractéristiques physico-chimiques de la poudre UO<sub>2</sub> TU2</i>	143
<i>Tableau 28: Principales caractéristiques physico-chimiques de la poudre PuO<sub>2</sub> M401</i>	144
<i>Tableau 29: Isotopie du Pu-M401 à la date du 03/07/2013</i>	145
<i>Tableau 30: Isotopie du Pu-LEFCA à la date du 03/07/2013</i>	145
<i>Tableau 31: Effet de la lubrification avec le stéarate de zinc sur des poudres d'oxydes</i>	155
<i>Tableau 32: Valeurs d'IF après traitement thermique de l'UO<sub>2</sub></i>	160
<i>Tableau 33: Valeurs d'IF obtenues lors des essais de répétabilité effectués avec de l'UO<sub>2</sub> lubrifié avec 0,3% massique de stéarate de zinc</i>	161
<i>Tableau 34 : Grille expérimentale des essais réalisés au LEFCA</i>	164
<i>Tableau 35 : Résultats de pressage des poudres UO<sub>2</sub> + StZn traitées à 70°C</i>	166
<i>Tableau 36 : Résultats de pressage des poudres UO<sub>2</sub> + StZn traitées à 90°C</i>	166
<i>Tableau 37 : Résultats de pressage des poudres UO<sub>2</sub> + StZn traitées à 110°C</i>	167
<i>Tableau 38 : Densité à cru et densité apparente après frittage, ainsi qu'écart-types (rouge)</i>	169
<i>Tableau 39: Résultats d'IF en température pour le stéarate de zinc, de calcium et de lithium</i>	174

<i>Tableau 40: Isotopies du Pu-ASTRID de référence et du Pu-LEFCA utilisé pour l'étude</i>	<i>_____</i>	<i>179</i>
<i>Tableau 41 : Valeurs moyennes d'indice de friction obtenues lors du passage d'UO<sub>2</sub> lubrifié avec du stéarate de zinc pré-irradié en gamma</i>	<i>_____</i>	<i>180</i>
<i>Tableau 42 : Résultats d'IF du stéarate de zinc, de calcium et de lithium pré-irradiés en gamma sous air utilisés avec de l'UO<sub>2</sub></i>	<i>_____</i>	<i>181</i>
<i>Tableau 43 : Résultats d'IF obtenus pour différentes doses absorbées par le stéarate de zinc au contact de poudres UO<sub>2</sub>-PuO<sub>2</sub></i>	<i>_____</i>	<i>182</i>
<i>Tableau 44 : Résultats d'IF de poudres UO<sub>2</sub> lubrifiées avec du stéarate de zinc en fonction de la dose reçue par le stéarate et le traitement thermique appliqué aux poudres</i>	<i>_____</i>	<i>191</i>
<i>Tableau 45: Caractéristiques de la colonne de purification utilisée</i>	<i>_____</i>	<i>220</i>
<i>Tableau 46: Ecart-types sur la détermination des surfaces de pics chromatographiques</i>	<i>__</i>	<i>230</i>
<i>Tableau 47: Incertitudes sur les valeurs de G<sub>0</sub> de chaque gaz</i>	<i>_____</i>	<i>231</i>

## Annexes

### Annexe 1 : Procédé d'utilisation de la GC-MS et du DART-MS du LRMO

#### Chromatographie gazeuse

L'analyse par chromatographie gazeuse du stéarate de zinc nécessite de solubiliser l'échantillon avant analyse. Un protocole de dérivation a été mis en place afin de rendre les espèces étudiées volatiles en formant des esters méthyliques à partir des acides carboxyliques. Pour cela, 1,7 mg de stéarate de zinc est mis en suspension dans 2 mL de méthanol puis 1 mL de trifluorure de bore ( $\text{BF}_3$ ) est ajouté pour catalyser la réaction. Le mélange est ensuite porté à  $60^\circ\text{C}$  pendant 10 minutes. En fin de réaction, 1 mL d'eau est ajouté pour neutraliser  $\text{BF}_3$  afin de protéger la colonne du chromatographe. La dernière étape du protocole consiste en l'extraction des analytes avec 2 mL d'hexane. Seule la phase organique est conservée.

La colonne utilisée est une CP Ware 58 (FFAP)-CB d'une longueur de 25 m. Le programme de température est une rampe de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  entre  $50$  et  $250^\circ\text{C}$ , tandis que l'injection est effectuée en splitless (sans diviseur de flux), permettant ainsi de détecter les traces.

#### DART-MS

La source DART, de marque Ion Sense, est installée sur un spectromètre de masse à temps de vol de très grande sensibilité et de haute résolution en masse (gamme entre 50 et 2000 uma).

Le principe du DART se base sur le fait qu'une décharge électrique rend un mélange de gaz (hélium/azote) métastable. Celui-ci est ensuite chauffé puis impacte l'échantillon placé entre la sortie de la source et l'entrée de spectromètre de masse. Les molécules de surface sont alors désorbées et ionisées. Le schéma de la source ainsi que la photographie du montage sont donnés Figure 136.

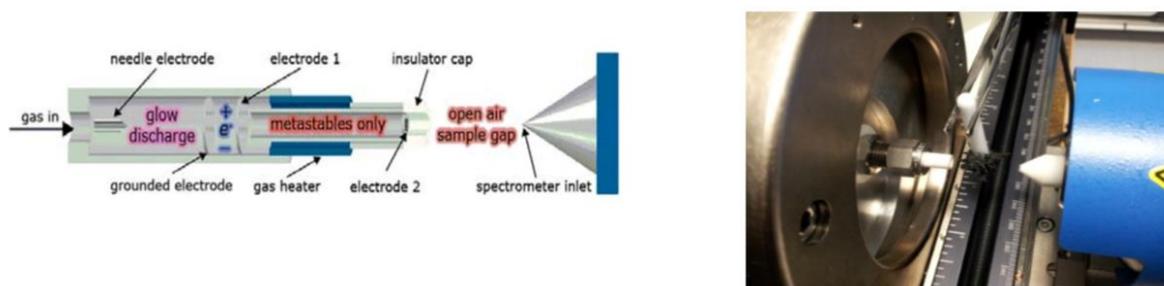


Figure 136: Schéma de la source DART (gauche) et photographie du montage mis en place au LRMO à Saclay (droite)

Annexe 2 : Tableau de données sur les isotopes du Pu et <sup>241</sup>Am

Isotope	Période (années)	Mode de désintégration	Energie moyenne de désintégration (MeV)	Produit de désintégration
<sup>238</sup> Pu	87,7	α	5,49	<sup>234</sup> U
<sup>239</sup> Pu	24 110	α	5,15	<sup>235</sup> U
<sup>240</sup> Pu	6 563	α	5,16	<sup>236</sup> U
<sup>241</sup> Pu	14,4	α (0,002%)	4,9	<sup>237</sup> U
		β (99,998%)	0,005	<sup>241</sup> Am
<sup>242</sup> Pu	375 000	α	4,83	<sup>238</sup> U
<sup>241</sup> Am	432,2	α	5,47	<sup>237</sup> Np

### Annexe 3 : Procédé de recyclage du plutonium au laboratoire Atalante

Les poudres d'oxyde de plutonium utilisées sont issues du recyclage et du retraitement de poudres provenant d'expériences précédentes. Ceci a permis de contrôler l'isotopie de ces poudres.

Le  $\text{PuO}_2$  a été dissous dans l'acide nitrique 7M à chaud dans un ballon avec montage à reflux. La solution obtenue, dont l'acidité doit être de 7M, a été purifiée sur une colonne Temflex (Tableau 45) contenant une résine anionique équilibrée à l'acide nitrique 7M. Le plutonium fixé sur la colonne (en vert foncé sur la Figure 137) a été récupéré en passant une solution d'acide nitrique 2M.

Tableau 45: Caractéristiques de la colonne de purification utilisée

Remplissage	Diamètre (mm)	Longueur (cm)	Volume mort (mL)
TEMEX MP1 50-100 mesh	25	30	45



Figure 137: Colonne de purification avec du plutonium adsorbé

La solution de plutonium purifiée a ensuite été traitée avec du peroxyde d'hydrogène pour réduire le Pu(VI) en Pu(IV). Dans cette solution, d'acidité entre 2 et 3M, de l'acide oxalique a été ajouté pour obtenir un précipité de  $\text{PuO}_2$ . Le solide a été récupéré par passage de la solution sur du papier filtre (Figure 138).

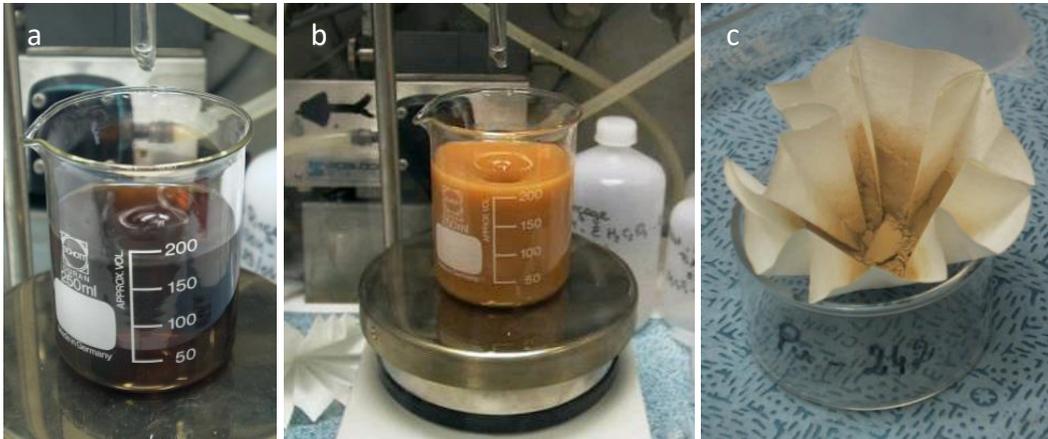


Figure 138: Solution de Pu purifiée (a), solution après ajout d'acide oxalique (b) et précipité de  $\text{PuO}_2$  humide (c)

La poudre obtenue a été calcinée pour la sécher et obtenir la poudre de  $\text{PuO}_2$  finale. Trois cycles de calcination sous argon sont réalisés dans une ampoule (Figure 139).



Figure 139: Four avec ampoule de calcination (à gauche) et poudre finale  $\text{PuO}_2$  (à droite)

## Annexe 4 : Principe de fonctionnement d'un cyclotron

Un cyclotron est un accélérateur de particules en forme de disque. Les particules chargées sont accélérées au moyen de champs électriques et confinées au moyen de champs magnétiques. Les particules suivent une trajectoire en forme de spirale. Les particules sont accélérées dans une chambre ultravide ( $< 10^{-8}$  bar) contenant deux électrodes en forme de D, appelé « DDE ». Une tension alternative est appliquée aux DDEs afin d'accélérer les particules. Dans le même temps, un champ magnétique est appliqué perpendiculairement à la trajectoire des particules, pour générer une force de Lorentz. La combinaison des vitesses de la particule, de l'alternance du champ électrique des DDEs et de l'interaction du champ magnétique perpendiculaire, imposent aux particules de décrire une trajectoire en spirale. Un schéma principe d'un cyclotron est présenté en Figure 140.

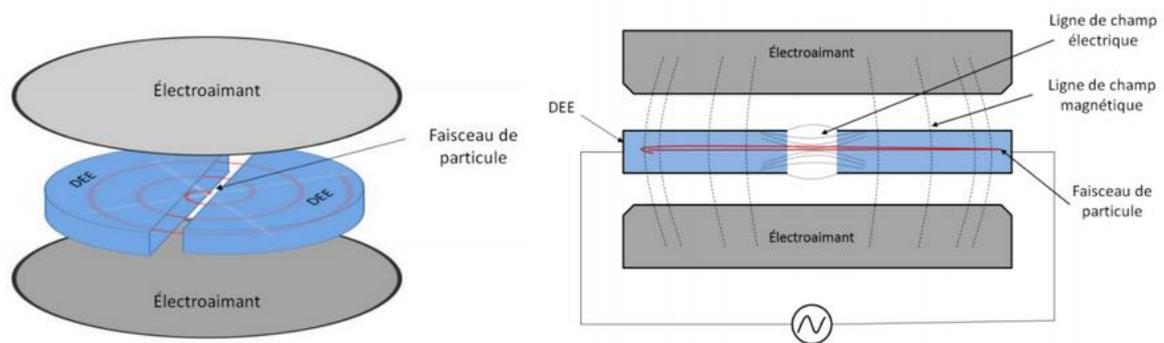
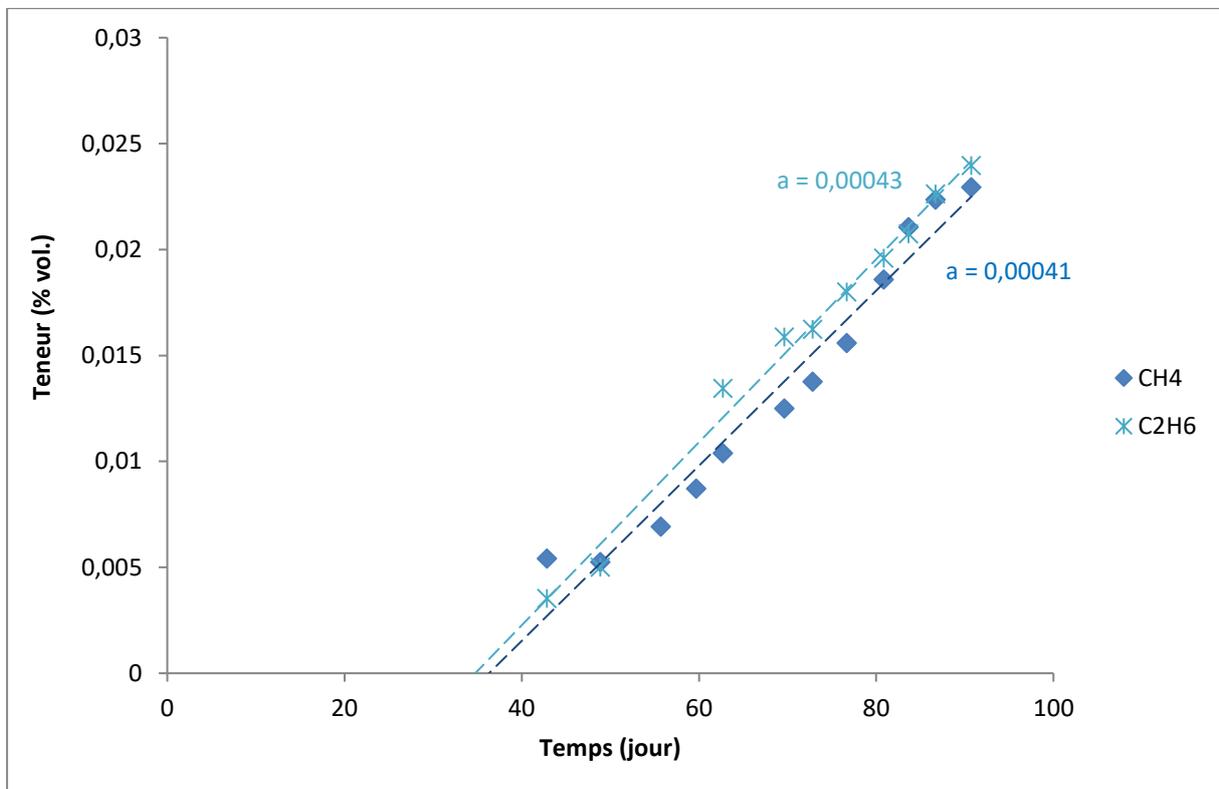
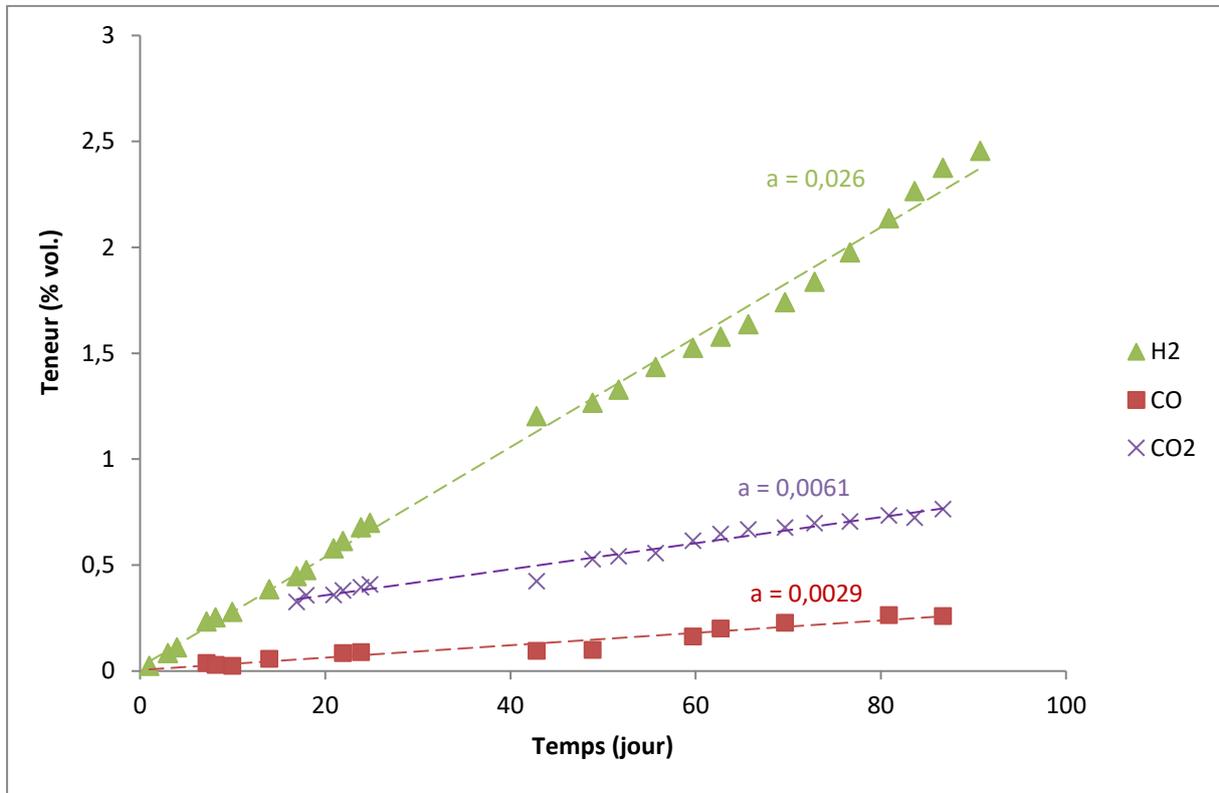


Figure 140: Schéma de principe d'un cyclotron

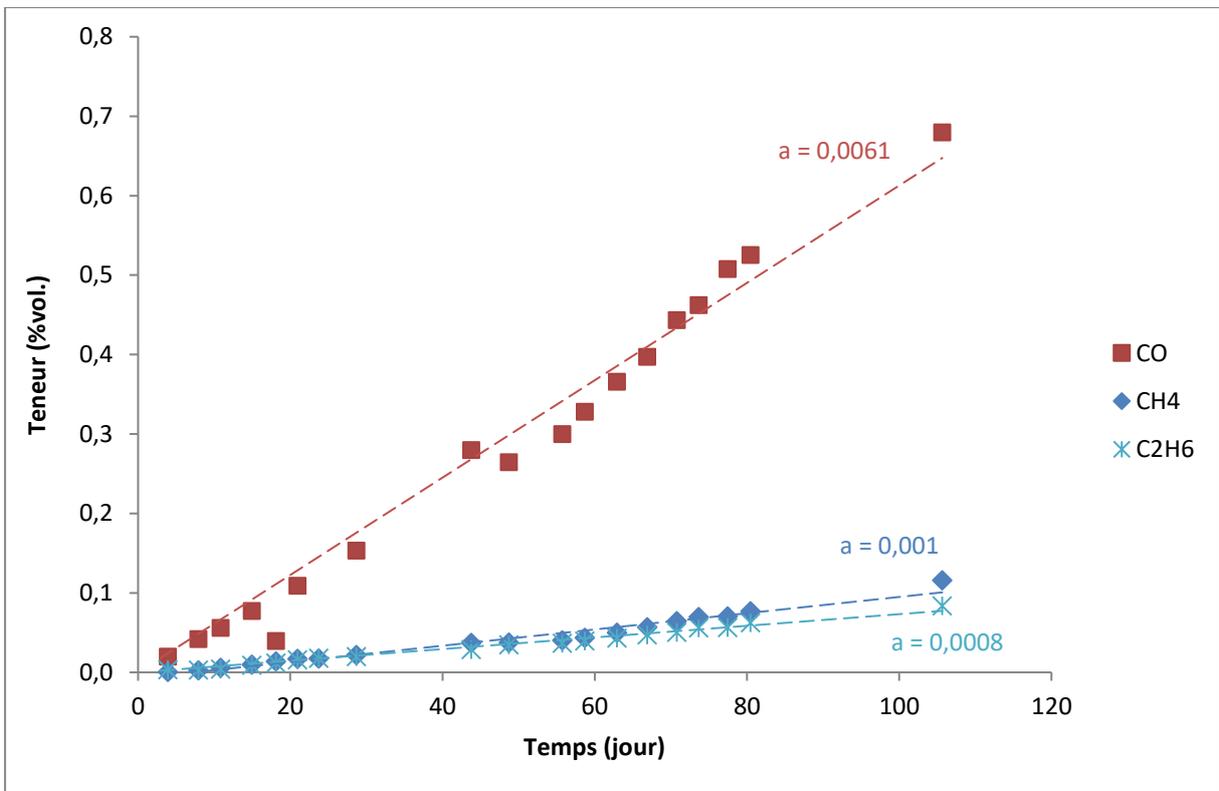
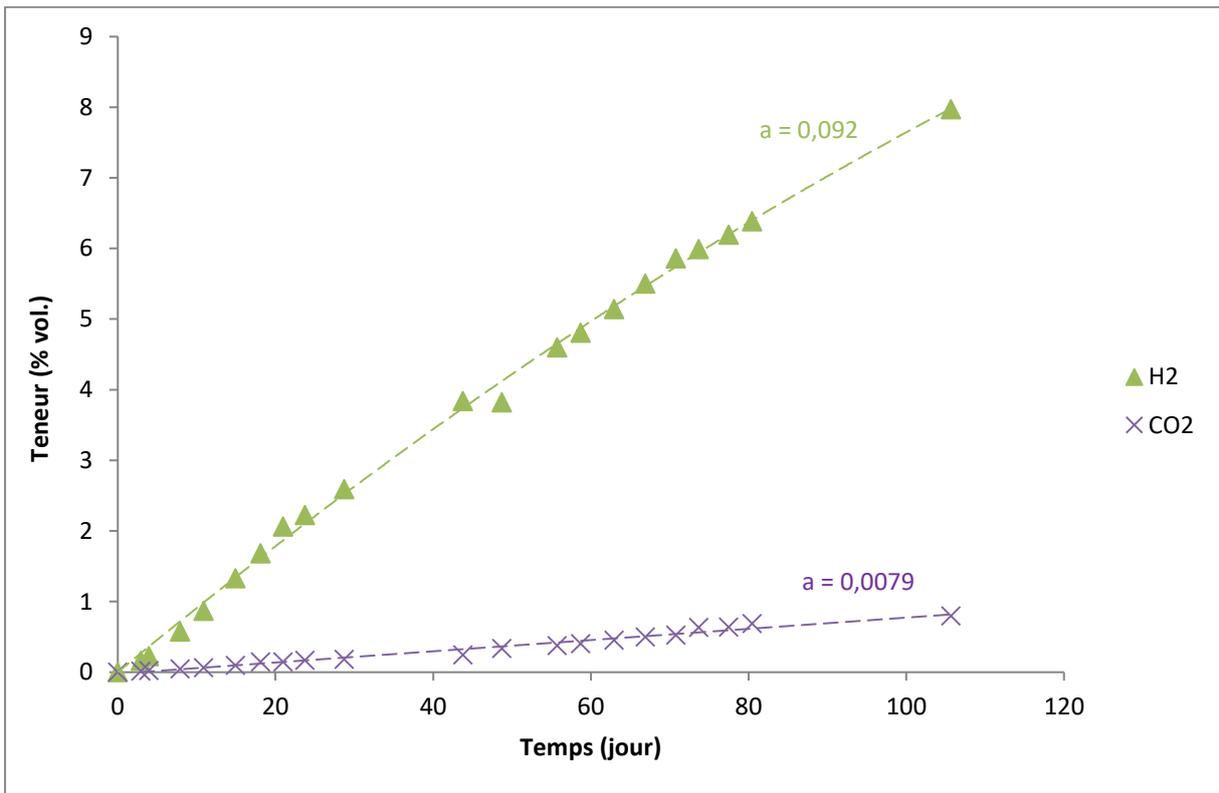
En fin de parcours, les particules sont extraites du cyclotron à l'aide d'un déflecteur électromagnétique et sont injectées dans une ligne de faisceau. Cette ligne de faisceau est également sous ultravide ( $< 10^{-8}$  bar) et se compose de plusieurs électro-aimants qui permettent de contrôler la largeur et la trajectoire du faisceau.

## Annexe 5 : Résultats de dégagements gazeux lors des essais de radiolyse PuO<sub>2</sub>

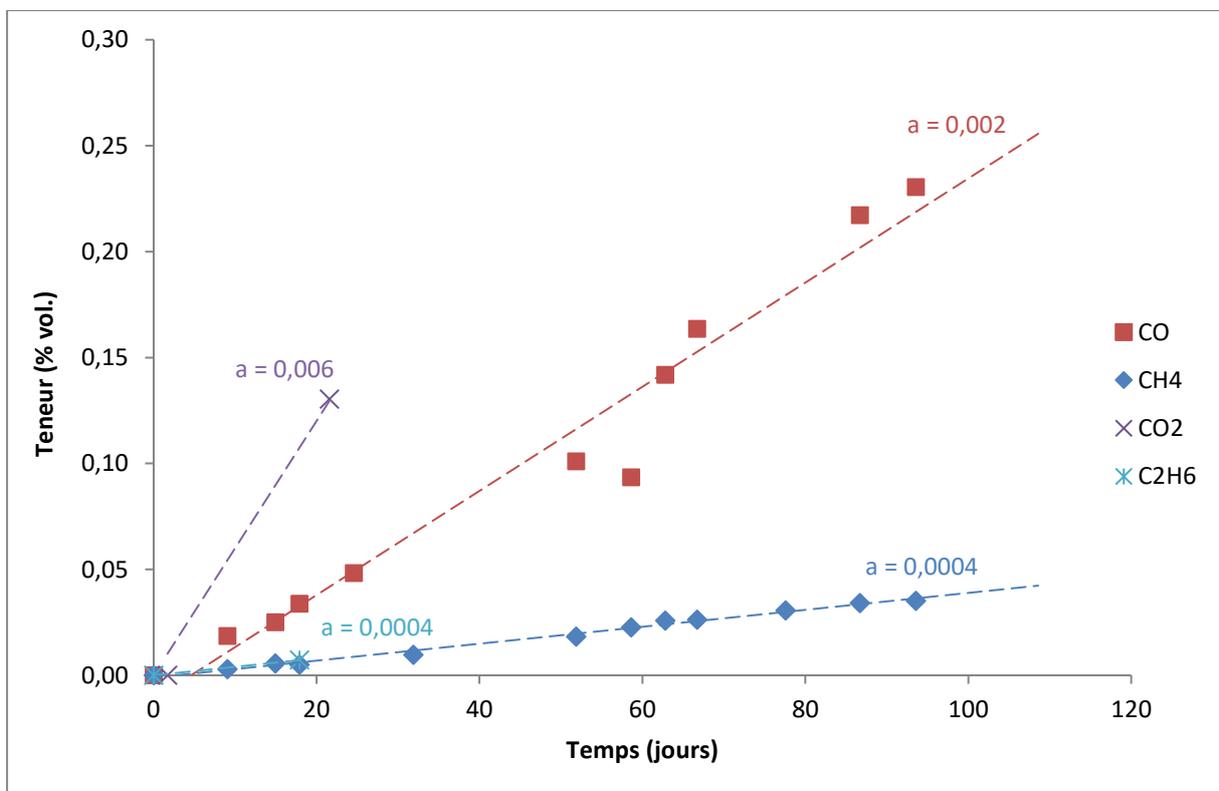
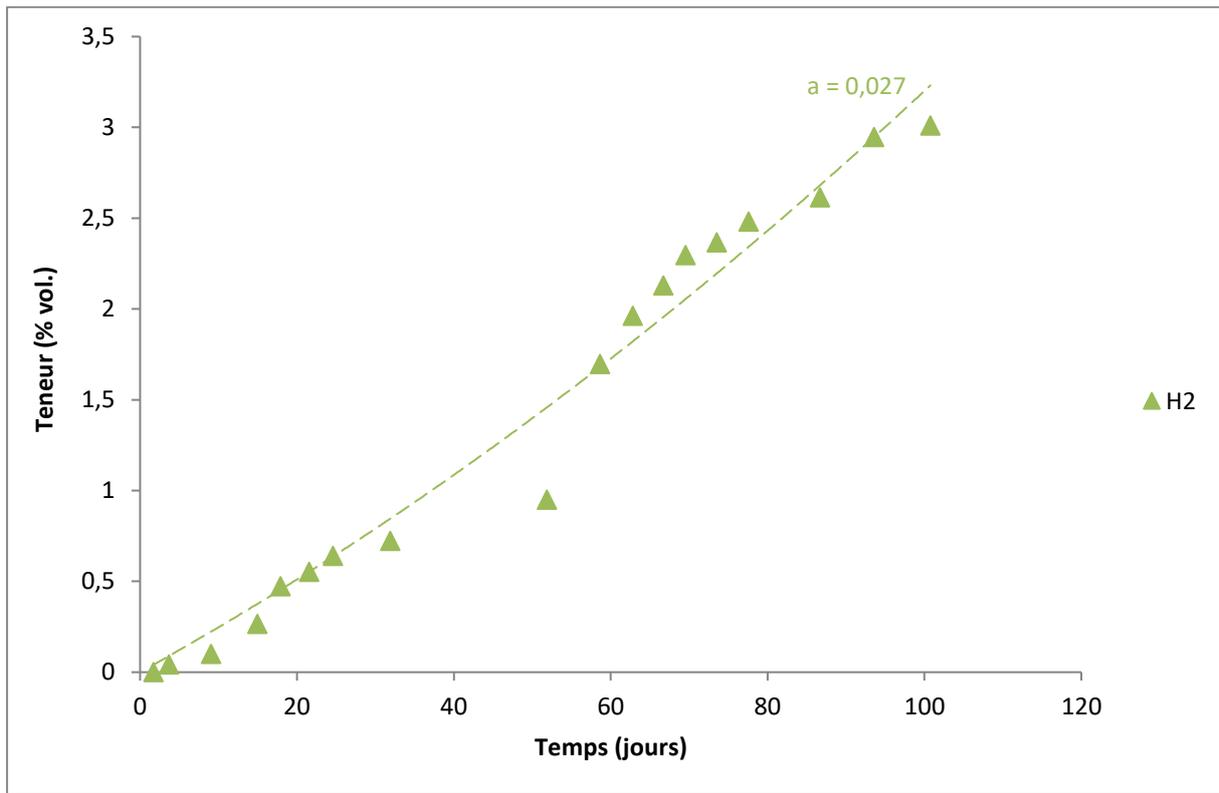
Dégagements gazeux Stéarate de zinc + PuO<sub>2</sub> lot 1 (plan/plan)



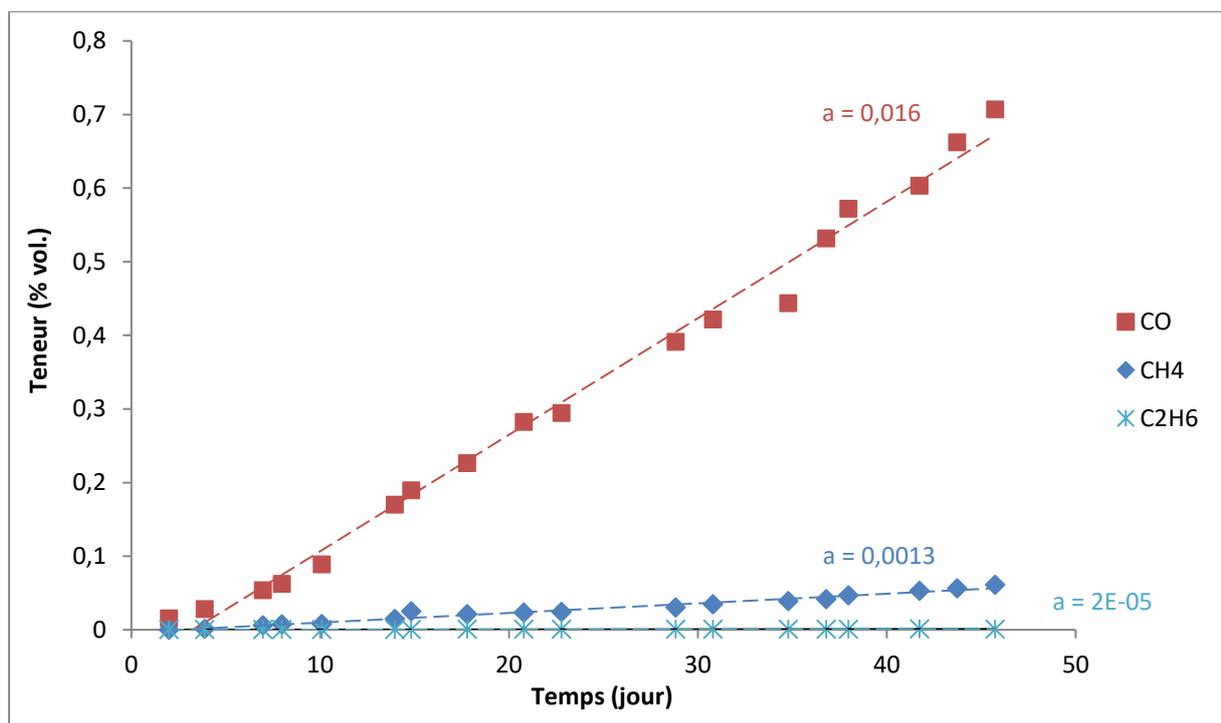
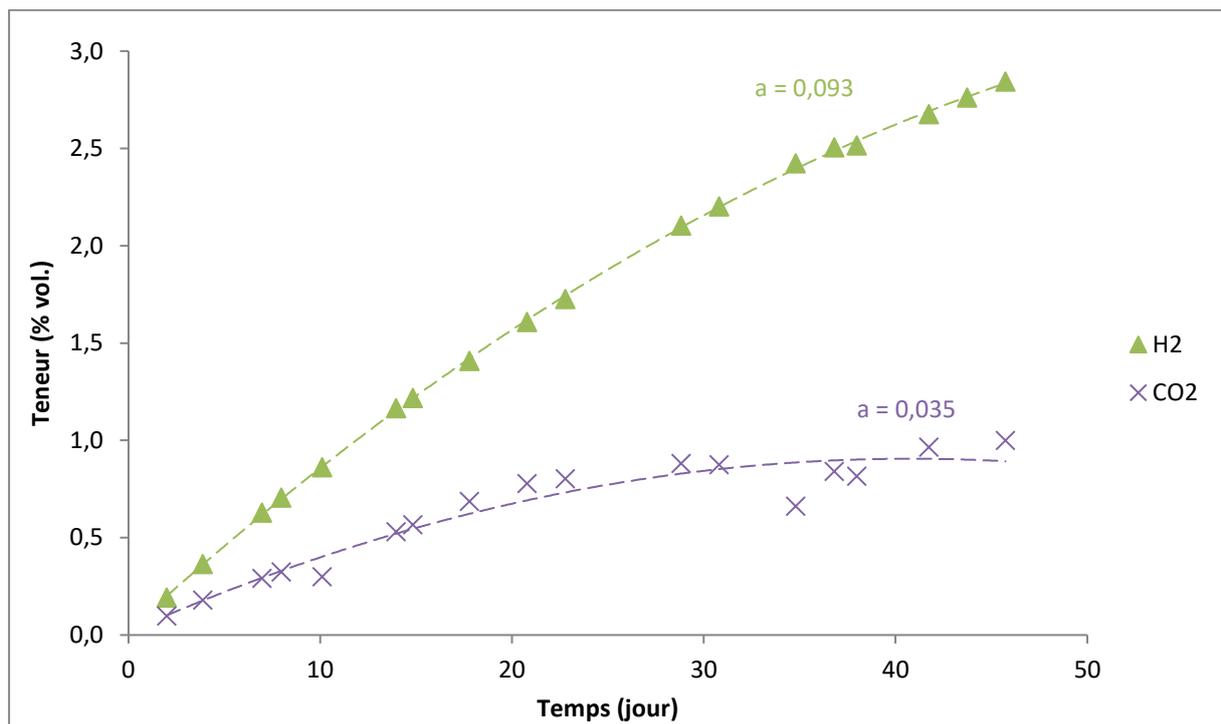
Dégagements gazeux Stéarate de zinc + PuO<sub>2</sub> lot 2 (plan/plan)



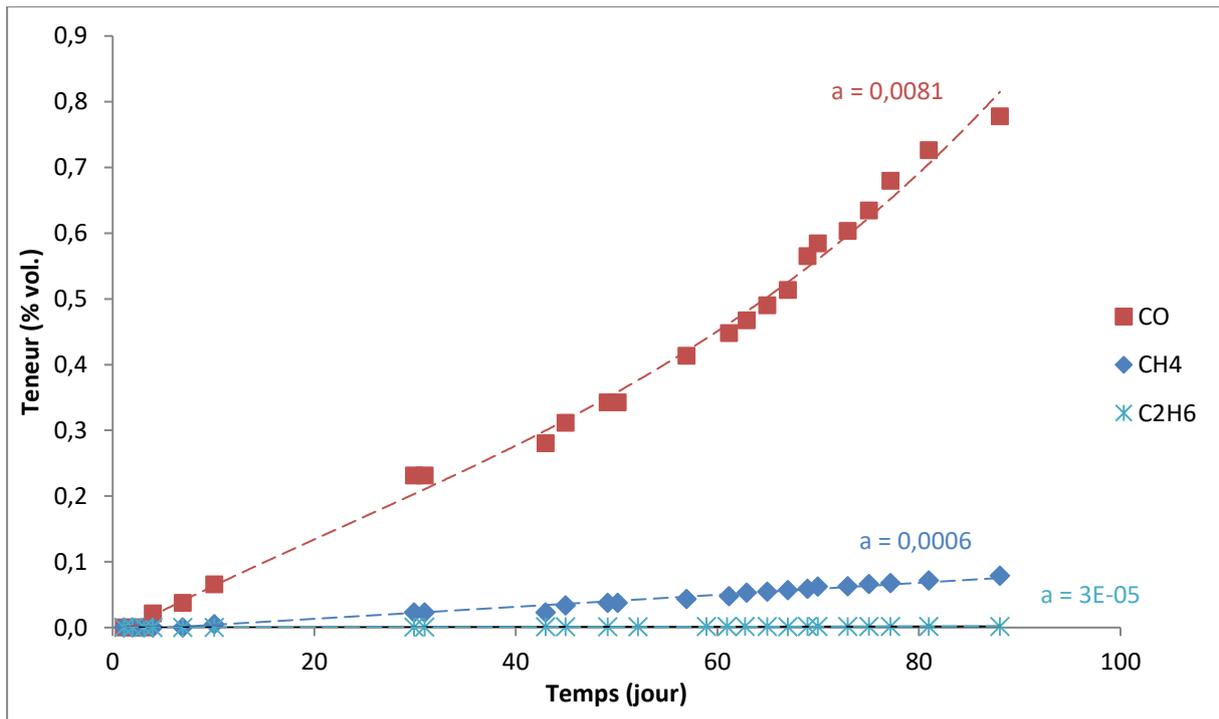
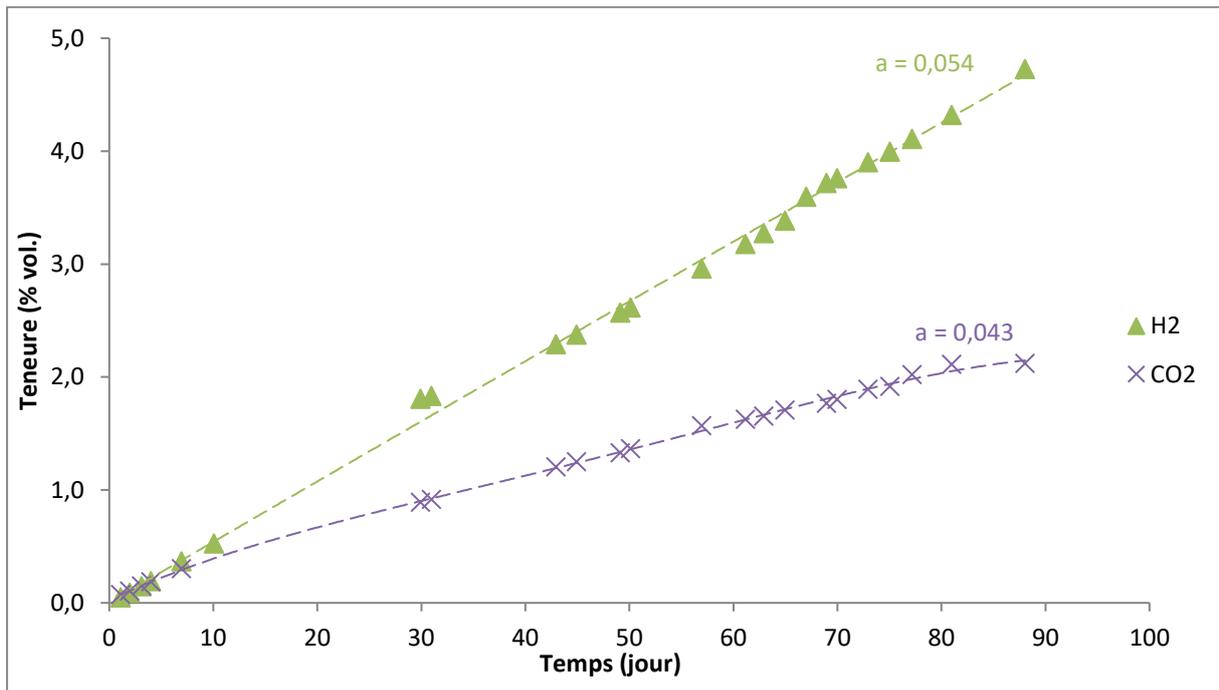
Dégagements gazeux Stéarate de zinc + PuO<sub>2</sub> lot 3 (plan/plan)



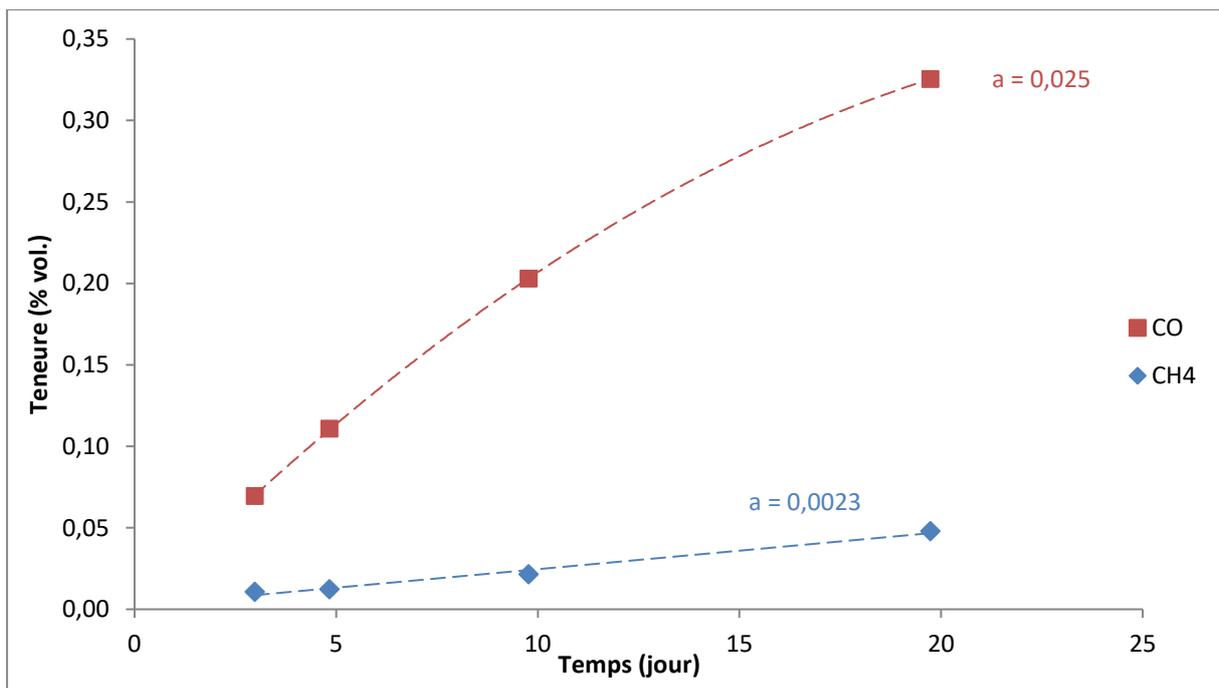
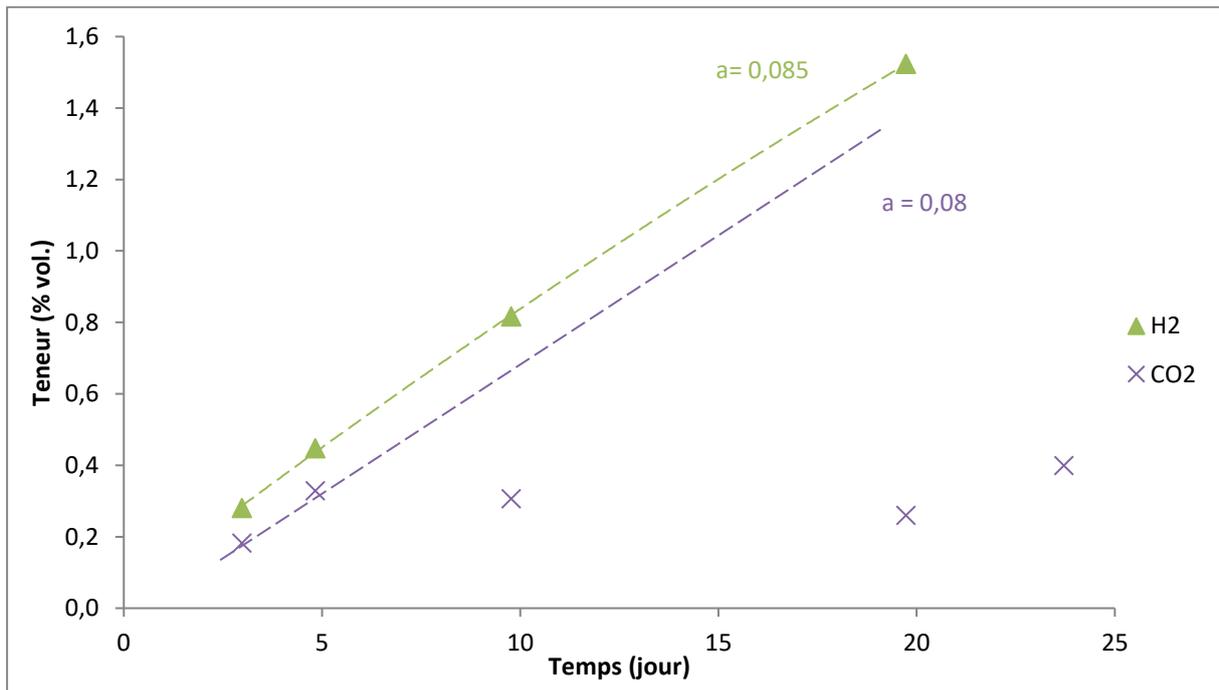
Dégagements gazeux Stéarate de zinc + PuO<sub>2</sub> lot 4 (mélange)



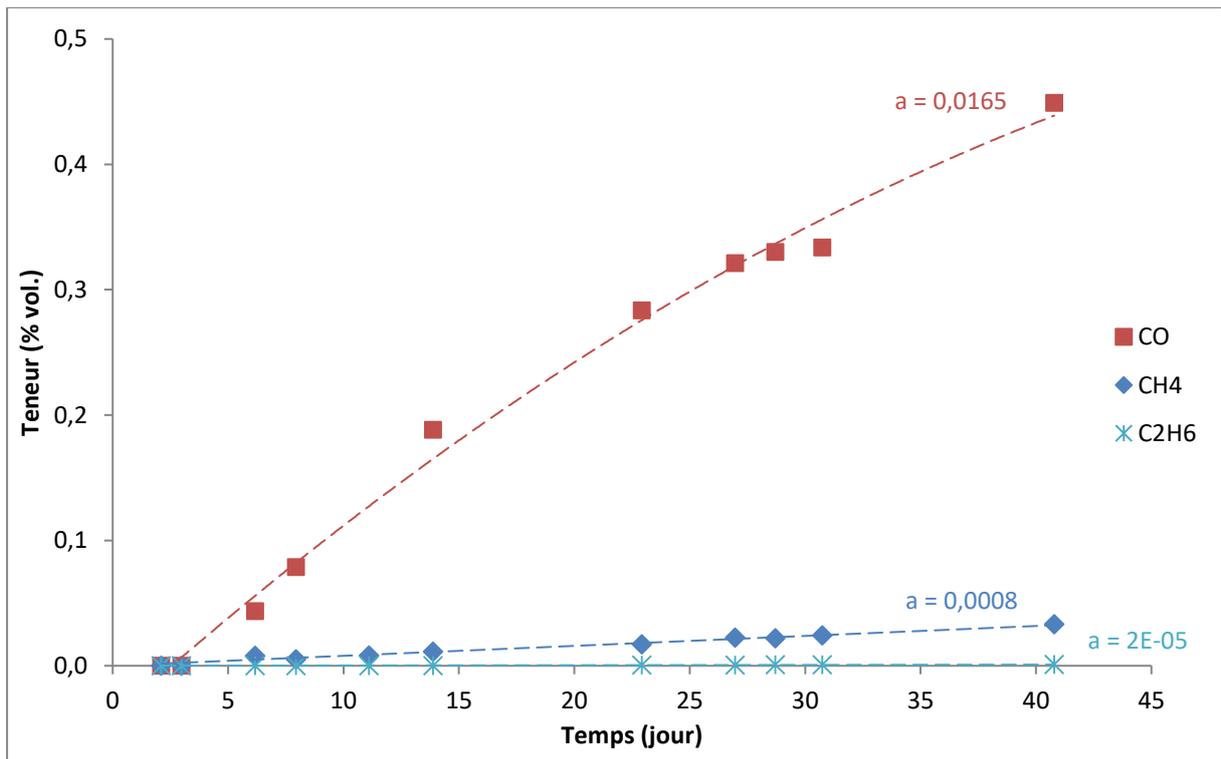
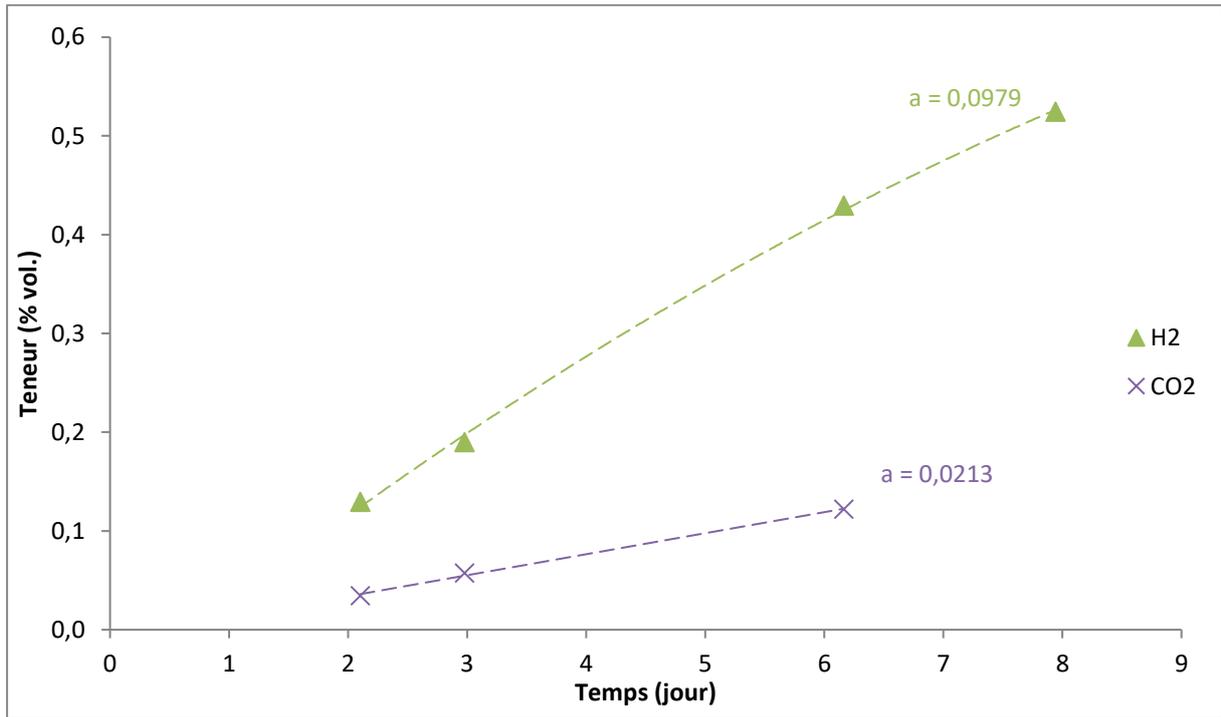
Dégagements gazeux Acide Stéarique + PuO<sub>2</sub> lot 4 (plan/plan)



Dégagements gazeux Stéarate de zinc + PuO<sub>2</sub> lot 5 (mélange)



Dégagements gazeux Stéarate de zinc + PuO<sub>2</sub> lot 5 (plan/plan)



## Annexe 6 : Calcul des incertitudes sur les résultats de $G_0$

### 1. Taux d'auto-absorption des particules alpha

Le taux d'absorption des particules alpha ( $b$ ) dépend principalement de l'épaisseur des pastilles ou de la taille des grains de  $\text{PuO}_2$  mis en jeu. L'épaisseur des pastilles a été déterminée par calcul car il est impossible de mesurer directement les dimensions de ces pastilles vu leur très faible épaisseur et leur fragilité. En fonction de la masse de poudre utilisée, connaissant le diamètre (matrice de 13 mm), l'épaisseur peut être calculée. Par exemple pour le lot 1, 5 pastilles de  $\text{PuO}_2$  sont faites avec 1,666 g. En prenant une masse volumique de l'oxyde de plutonium de  $11,5 \text{ g/cm}^3$ , une épaisseur moyenne de pastilles de  $218 \mu\text{m}$  a été calculée. Ce calcul a été fait pour chaque lot. Des épaisseurs de pastilles entre 200 et  $300 \mu\text{m}$  sont trouvées. Ces épaisseurs induisent une variation de  $b$  allant de 0,984 à 0,988. Une valeur moyenne de  $0,986 \pm 0,002$  est retenue. Cette valeur d'incertitude tient également compte de l'éventuelle détérioration des pastilles de  $\text{PuO}_2$  lors de leur manipulation, et la perte de poudre. Cette incertitude sur la valeur de  $b$  induit une incertitude sur le calcul du rendement initial de production de gaz autour de 17%.

### 2. Mesure de la surface des pics

La mesure de la surface sous les pics de chromatographie gazeuse correspondant à chaque gaz a été réalisée à l'aide d'un logiciel (SOPRANE). Plusieurs mesures (3) ont été faites pour chaque analyse. Un écart-type différent en fonction du gaz est déterminé dû à la difficulté de mesurer certains pics. Les écart-types calculés sont présentés dans le Tableau 46 :

Tableau 46: Ecart-types sur la détermination des surfaces de pics chromatographiques

gaz	$\text{H}_2$	$\text{CH}_4$	$\text{CO}$	$\text{CO}_2$	$\text{C}_2\text{H}_6$
Ecart-types	0,4	18	26	14	25

Ces valeurs sont représentatives de l'incertitude obtenue dans le cas de chaque lot irradié.

Pour les gaz les plus importants et dont les pics sont plus fins et marqués ( $\text{H}_2$  et  $\text{CO}_2$ ), l'incertitude est plus faible. Ces incertitudes sur les quantités de gaz produits se répercutent sur les vitesses de production déterminées, et donc sur les rendements de production. Pour le cas du  $\text{CO}$ , dont l'incertitude est la plus importante, une incertitude de 26% de la surface des pics de chromatographie entraîne une modification de 21% de la vitesse de production de gaz, et donc une variation du rendement de 21%. Ces incertitudes sur la détermination des vitesses de production ont été ajoutées à l'incertitude sur le taux d'auto-absorption  $b$ .

Les valeurs d'incertitude retenues pour les valeurs de rendement initial de production de gaz sont recensées dans le Tableau 47 :

Tableau 47: Incertitudes sur les valeurs de  $G_0$  de chaque gaz

gaz	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
Incertitude (%)	17	32	37	30	37

## Annexe 7 : Paramètres de pressage de la presse Osterwalder

### VERIN A

position de départ	120	mm
commutation	44,50	mm
départ mouvement matrice	26	mm
position compression	21	mm
position de sécurité	1	mm
commutation remonté	36	mm
temps de compression	3	s
temps de décompression	0,5	s
temporisation de retour	5	s
force maximale	49,5	%
vitesse de compression	80,5	%

### VERIN B Remplissage

position de remplissage	26	mm
temporisation départ ver B	1	s
remplissage ver B	50	%
overfill A/I	0	
position overfill	5	mm
vitesse overfill	100	%
underfill A/I	1	
position underfill	1	mm

### VERIN B Extraction

vitesse extraction	45	%
force extraction	100	%
temporisation de retour	2	s

### Mouvement Matrice

mouvement matrice A/I	1	
position de compression	21	mm
vitesse de compression	30	%
force de compression	100	%

### SABOT DE REMPLISSAGE

sabot A/I	0	
arrêt après rempl A/I	1	
temporisation stat	3	s
temps de remplissage	0	s
vibration A/I	1	
course de vibration	0,3	s
NB de vibration	5	

### VERIN AUXILIAIRE

verin auxiliaire A/I	1	
force du verin	15	%
vitesse de verin	40	%

## Annexe 8 : Principe des essais brésiliens

L'essai brésilien consiste à appliquer une charge  $P$  de compression maximale le long de deux génératrices diamétralement opposées produisant l'éclatement d'une éprouvette cylindrique (de diamètre  $D$  et de longueur  $L$ ) par mise en traction du diamètre vertical en deux composantes :  $\sigma_y$  pour la compression et  $\sigma_x$  pour la traction [83] (Figure 141 et Figure 142).

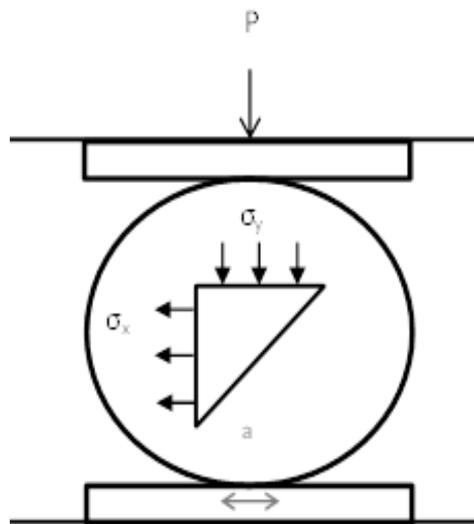
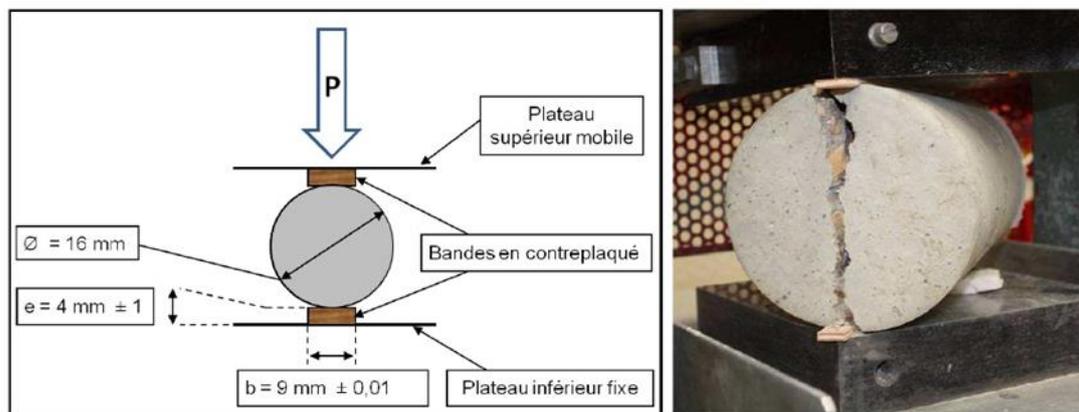


Figure 141: Répartition des contraintes lors d'un essai brésilien



(a) Principe de l'essai

(b) Dispositif expérimental

Figure 142: Principe de l'essai brésilien (exemple d'un béton) [84]

La mesure de la résistance en traction dans le cas de l'essai brésilien permet de s'affranchir des incertitudes assez importantes présentes lors d'un essai de traction classique pour lequel la contribution d'une contrainte de cisaillement perturbe la valeur obtenue. En revanche, ces essais sont très sensibles à l'épaisseur de l'échantillon et à l'état de surface de l'échantillon au niveau du contact avec la cale. En effet, le contact entre le comprimé et les plaques ne se limite pas aux deux génératrices. Il se produit sur une bande de largeur variable. Plus cette bande de largeur est faible, plus l'essai se rapproche d'une mesure de résistance à la traction classique (Figure 143). Dans cette étude, aucune cale n'a été utilisée et l'échantillon était directement en contact avec la surface métallique des pistons.

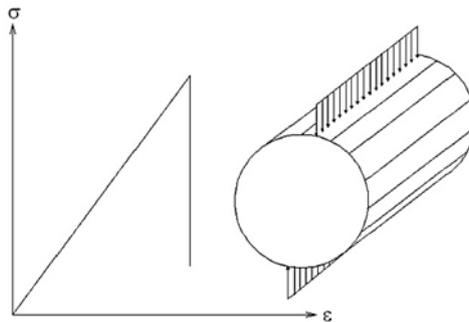


Figure 143: Hypothèse de validité de l'essai brésilien [84]

Ainsi, pour déterminer la résistance à la traction par fendage d'un matériau à partir des équations déterminées par Hertz en 1895, il faut satisfaire aux hypothèses d'un comportement élastique linéaire fragile et d'un chargement uniforme appliqué sur une génératrice du cylindre. Dans ces conditions, la résistance à la compression du matériau testé doit par ailleurs être au moins trois fois supérieure à la résistance à la traction pour que la rupture s'initie par traction et non pas par compression. L'expression de la contrainte de traction au centre, pour cette configuration de chargement, est reliée aux dimensions du comprimé selon l'équation suivante :

$$\sigma = \frac{2P}{\pi DL}$$

Avec :

- P la force (N)
- S la surface (m<sup>2</sup>)
- D le diamètre (m)
- L la longueur de l'éprouvette (m).

Dans cette étude, les conditions précédemment citées ne sont pas nécessairement remplies et il est possible que la valeur mesurée soit une combinaison de la contrainte en traction et de la contrainte en compression. L'objectif n'étant pas de définir une propriété mécanique du matériau, les valeurs obtenues seront uniquement comparées de manière à mettre en évidence l'effet des traitements thermiques sur les poudres lubrifiées. Pour cela, tous les essais seront réalisés dans les mêmes conditions, avec des comprimés de même dimension.

L'essai brésilien peut présenter une dispersion dans les résultats. C'est pourquoi la loi de Weibull a été utilisée pour déterminer une valeur moyenne statistique [85]. La loi de Weibull est une loi de probabilité continue qui calcule la probabilité de rupture en fonction de la contrainte appliquée selon l'expression suivante :

$$P_R = 1 - \exp \left[ - \left( \frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right]$$

Cette fonction permet d'avoir une probabilité de rupture égale à zéro lorsqu'on se trouve avec une contrainte faible, et une probabilité égale à l'unité lorsque celle-ci est élevée. De

plus, lorsque  $\sigma = \sigma_0$ , la probabilité de rupture est égale à  $P_R = 1 - \frac{1}{e} \approx 0,632$ . Le coefficient  $m$  caractérise la largeur de la distribution.

En passant en logarithme népérien, on peut ramener la formule précédente à :

$$\ln[-\ln(1 - P_R)] = m \ln \sigma - \ln[\sigma_0]$$

A l'aide d'un simple changement de variable  $X = \ln \sigma$  et  $Y = \ln[-\ln(1 - P_R)]$ , on obtient une loi affine :

$$Y = mX + B$$

dont on peut déterminer les coefficients  $m$  et  $\sigma_0$ ,  $m$  étant la pente de la droite et  $-\ln[\sigma_0]$  étant l'ordonnée de la droite coupant l'axe des ordonnées. En général, on choisit une valeur en un point de la droite pour déterminer  $\sigma_0$  (Figure 144).

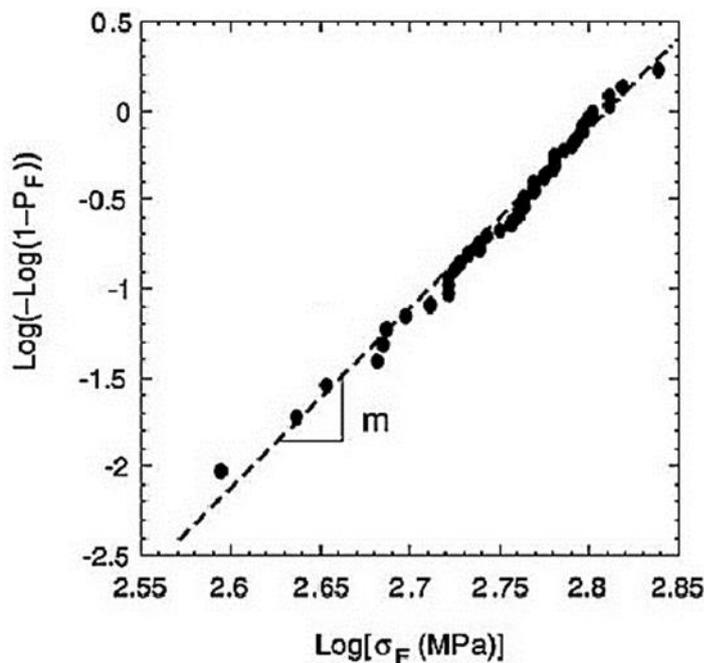


Figure 144: Exemple de résultat d'essais de rupture [85]

Les essais mécaniques ont été réalisés sur une presse instrumentée possédant des capteurs sensibles aux faibles charges de manière à mesurer la contrainte à la rupture des crus.

Une trentaine de comprimés par lot de poudre a été testée afin d'avoir une représentation statistique fiable sur la contrainte à la rupture. Dans certains cas, une dispersion significative sur la résistance à la traction des comprimés a été observée, par exemple un écart de 1,7 MPa (40%) entre la valeur minimale et la valeur maximale.

A partir de l'ensemble des données, on peut représenter les valeurs expérimentales de résistance à la traction selon la loi de Weibull. La Figure 145 présente les résultats sur des comprimés d'UO<sub>2</sub> contenant 0,3% massique de stéarate de zinc.

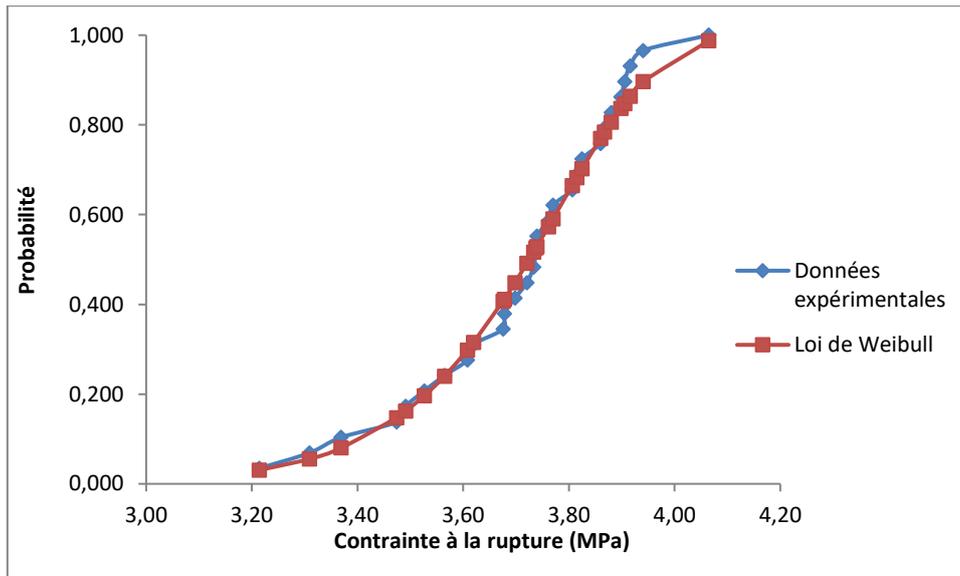


Figure 145: Probabilité de rupture de comprimés d'UO<sub>2</sub> contenant 0,3% massique de StZn en fonction de la contrainte

La Figure 146 représente les valeurs expérimentales suivant l'équation de Weibull :

$$\ln[-\ln(1 - P_R)] = m \ln \sigma - \ln[\sigma_0]$$

La droite qui passe par ces points permet de déterminer les deux paramètres  $m$  et  $\sigma_0$  qui correspondent respectivement au paramètre de forme représentant la dispersion des résultats, et au paramètre d'échelle représentant ici la résistance à la traction moyenne des essais brésiliens.

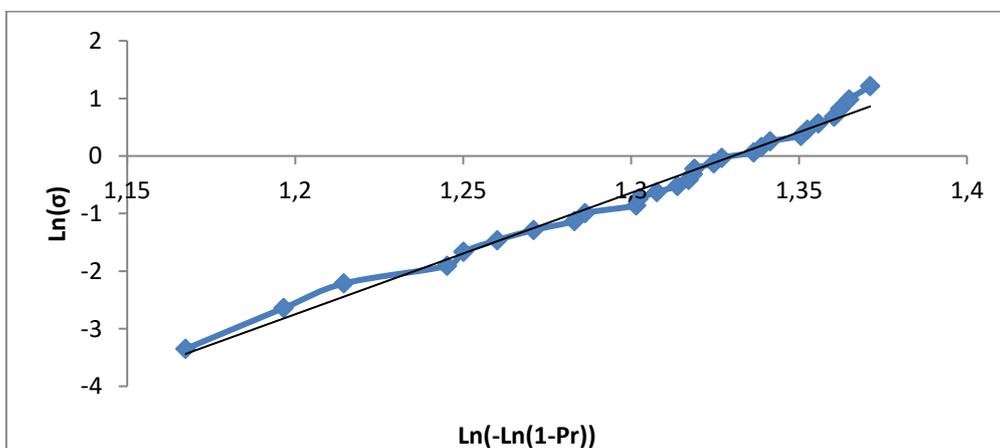


Figure 146: Loi de Weibull appliquée aux essais brésiliens sur des comprimés d'UO<sub>2</sub> + 0,3% massique StZn

## Annexe 9 : Résultats d'indice de friction des essais de pressage

Essais AFCUZN : UO<sub>2</sub> + 0,3% m. StZn

<b>AFCUZN</b>	<b>AFCUZN 12</b>	<b>AFCUZN 15</b>	<b>AFCUZN 124</b>	<b>AFCUZN 22</b>	<b>AFCUZN 25</b>	<b>AFCUZN 224</b>	<b>AFCUZN 32</b>	<b>AFCUZN 35</b>	<b>AFCUZN 324</b>
0,067	0,060	0,061	0,063	0,062	0,063	0,068	0,095	0,112	0,144
0,066	0,061	0,060	0,062	0,062	0,063	0,068	0,085	0,101	0,134
0,066	0,061	0,061	0,062	0,061	0,064	0,068	0,086	0,098	0,124
0,066	0,061	0,061	0,062	0,061	0,063	0,066	0,087	0,091	0,117
0,066	0,060	0,061	0,063	0,063	0,063	0,068	0,089	0,090	0,116
0,066	0,061	0,062	0,064	0,063	0,063	0,067	0,088	0,088	0,122
0,065	0,061	0,062	0,064	0,061	0,063	0,067	0,086	0,089	0,122
0,066	0,061	0,061	0,063	0,062	0,063	0,067	0,087	0,093	0,118
0,066	0,061	0,061	0,062	0,061	0,063	0,067	0,085	0,091	0,113
0,067	0,062	0,060	0,063	0,062	0,063	0,067	0,083	0,087	0,112
0,067	0,062	0,061	0,063	0,062	0,063	0,067	0,086	0,089	0,111
0,067	0,062	0,062	0,064	0,063	0,063	0,067	0,087	0,086	0,111
0,067									
0,067									
0,067									

Essais irradiations gamma

UO<sub>2</sub> + 0,3% m. StZn

<b>500 kGy (air)</b>	<b>1 MGy (air)</b>	<b>2 MGy (air)</b>	<b>2 MGy (He)</b>
0,077	0,077	0,079	0,071
0,079	0,078	0,079	0,072
0,079	0,077	0,079	0,073
0,078	0,077	0,080	0,073
0,079	0,076	0,080	0,074
0,077	0,074	0,079	0,074
0,076	0,076	0,079	0,074
0,077	0,073	0,079	0,074
		0,079	0,075
		0,078	0,075
		0,078	
		0,079	
		0,079	

UO<sub>2</sub> + 0,3% m. StCa ou StLi

<b>StCa</b>			<b>StLi</b>		
<b>500 kGy</b>	<b>1 MGy</b>	<b>2 MGy</b>	<b>500 kGy</b>	<b>1 MGy</b>	<b>2 MGy</b>
0,047	0,050	0,078	0,070	0,071	0,077
0,049	0,051	0,077	0,069	0,072	0,080
0,048	0,051	0,076	0,069	0,070	0,081
0,050	0,051	0,076	0,069	0,072	0,078
0,049	0,052	0,076	0,071	0,072	0,078
0,050	0,051	0,076	0,071	0,073	0,077
		0,076			0,078
		0,076			0,079
		0,076			0,079
		0,077			0,080
		0,076			0,079
		0,077			0,079
		0,077			0,078

Essais de radiolyse alpha

UO<sub>2</sub> – PuO<sub>2</sub> + 0,3% m. StZn

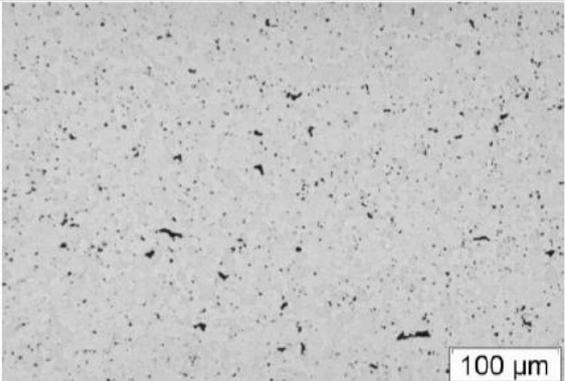
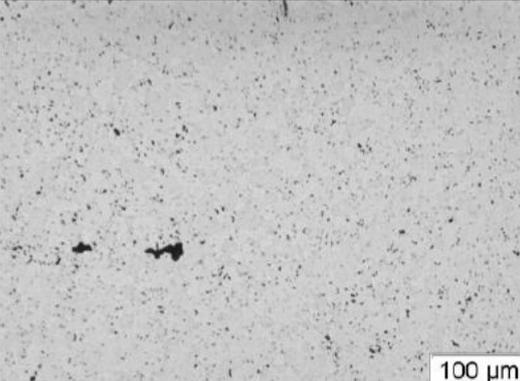
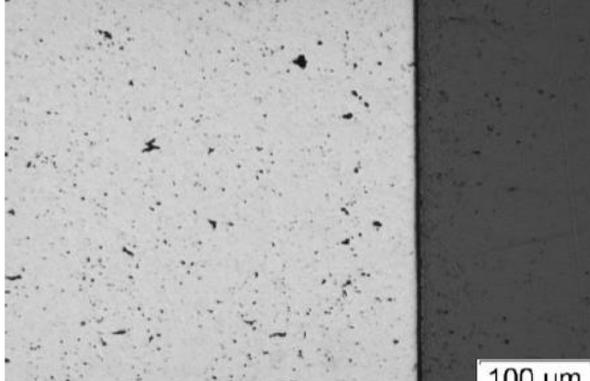
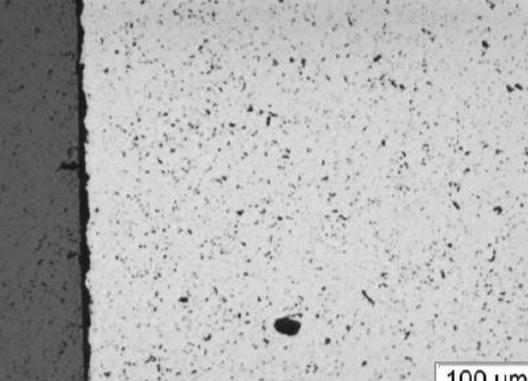
UO <sub>2</sub> - 20% PuO <sub>2</sub> M401		UO <sub>2</sub> - 30% PuO <sub>2</sub> M401		UO <sub>2</sub> - 30% PuO <sub>2</sub> LEFCA	
1860 kGy	4300 kGy	215 kGy	4950 kGy	55,4 kGy	1330 kGy
0,062	0,076	0,061	0,094	0,068	0,077
0,062	0,072	0,060	0,093	0,067	0,076
0,062	0,072	0,060	0,099	0,066	0,075
0,063	0,072	0,061		0,067	0,077
0,063	0,073	0,061		0,067	0,078
0,065	0,079	0,061		0,067	0,076
		0,061		0,067	0,077
		0,061		0,067	0,077
		0,061		0,069	0,077
		0,060		0,066	0,079
		0,061		0,068	0,078
		0,060		0,070	0,079

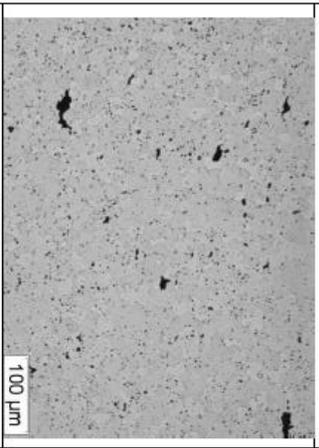
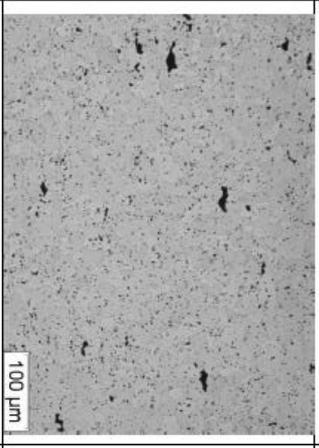
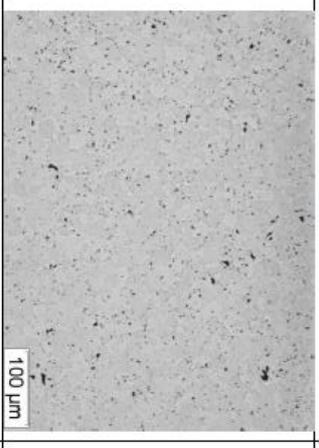
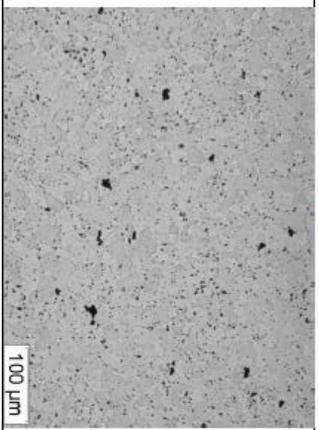
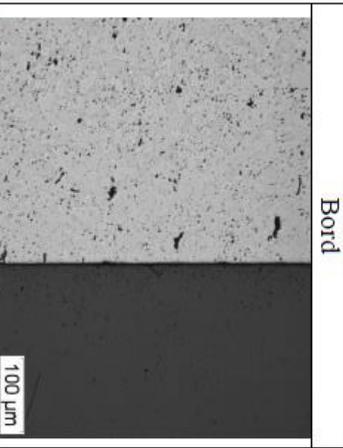
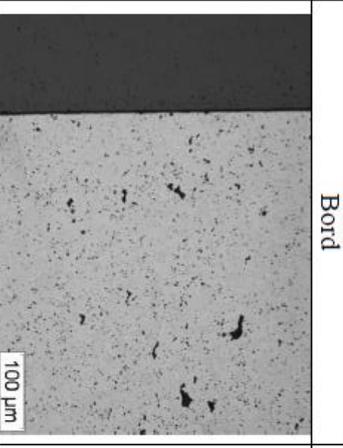
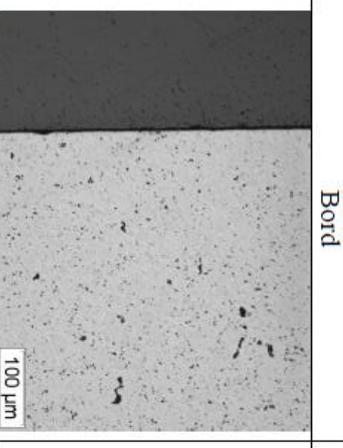
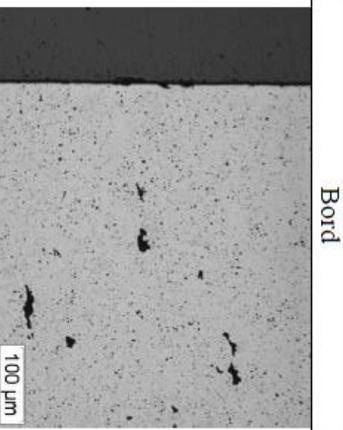
Essais couplage Irradiation/Température

UO<sub>2</sub> + 0,3% m. StZn

500 kGy / 70°C	1 MGy / 70°C	500 kGy / 90°C	1 MGy / 90°C
0,073	0,075	0,073	0,096
0,072	0,075	0,073	0,094
0,072	0,073	0,070	0,096
0,072	0,071	0,065	0,091
0,071	0,074	0,064	0,079
0,071	0,073		
0,075	0,076		

## Annexe 10 : Micrographie au cœur et au bord de pastilles du lot AFCUZN

AFCUZN (réf. céramo 77/14)	AFCUZN324F (réf. céramo 79/14)
Cœur	Cœur
	
Bord	Bord
	
<p>Pas de différence notable entre le cœur et le bord de la pastille. La microposité est répartie de manière homogène au sein de la pastille. On distingue certains grains dans le cœur en fonction de leur plan cristallographique (couleur plus ou moins claire)</p>	<p>Légère différence entre le cœur et le bord de la pastille. La microposité semble plus importante au bord qu'au cœur de l'échantillon. La porosité paraît beaucoup plus fine que dans la pastille de référence AFCUZN (voir clichés à cœur représentatifs de l'échantillon).</p>

<p><b>AFCUZNI24F</b> (réf. céramo 81/14) Cœur</p>	<p><b>AFCUZN224F</b> (réf. céramo 83/14) Cœur</p>	<p><b>AFCUZN32F</b> (réf. céramo 85/14) Cœur</p>	<p><b>AFCUZN35F</b> (réf. céramo 87/14) Cœur</p>
 <p>100 µm</p>	 <p>100 µm</p>	 <p>100 µm</p>	 <p>100 µm</p>
<p>Bord</p>  <p>100 µm</p>	<p>Bord</p>  <p>100 µm</p>	<p>Bord</p>  <p>100 µm</p>	<p>Bord</p>  <p>100 µm</p>
<p>Pas de différence notable entre le cœur et le bord de la pastille. La microproposité est répartie de manière homogène au sein de la pastille.</p>	<p>Légère différence entre le cœur et le bord de la pastille : la microproposité paraît plus importante au cœur de la pastille.</p>	<p>Pas de différence notable entre le cœur et le bord de la pastille. La microproposité est répartie de manière homogène au sein de la pastille.</p>	<p>Pas de différence notable entre le cœur et le bord de la pastille. La microproposité est répartie de manière homogène au sein de la pastille.</p>



## ETUDE DU COMPORTEMENT DU STEARATE DU ZINC EN TEMPERATURE ET SOUS IRRADIATION - IMPACT SUR LES PROPRIETES DE LUBRIFICATION

**RESUME :** L'élaboration de combustible nucléaire  $UO_2$ -30% $PuO_2$  pour les nouveaux réacteurs nucléaires de Génération IV repose sur l'utilisation de plutonium issu du recyclage des combustibles MOX (Mélange d'Oxydes  $UO_2$ - $PuO_2$ ) des réacteurs actuels. Par rapport au Pu initial, ce plutonium présente une proportion d'isotopes fissiles beaucoup plus faible et une quantité plus importante (x30) en  $^{238}Pu$  dont l'activité spécifique alpha et la puissance thermique sont importantes. Le procédé d'élaboration du combustible qui consiste à mettre en forme les poudres d'oxydes par pressage met en jeu un lubrifiant organique, le stéarate de zinc. L'objectif de la thèse est d'étudier le comportement en température et sous irradiation de ce composé. Un effet de la montée en température et du vieillissement en température a été observé sur les propriétés cristallographiques du stéarate de zinc, avec une amorphisation partielle du matériau qui engendre une détérioration de ses propriétés de lubrification dès 110°C. La dégradation radiolytique du stéarate de zinc a été étudiée à travers l'analyse des gaz produits par irradiation alpha au contact de poudres de  $PuO_2$  ou par irradiation externe aux hélions, complétée par des analyses physico-chimiques du stéarate irradié. Les rendements de production de gaz sont calculés et permettent d'établir un mécanisme de radiolyse. Il a été montré que l'impact de la radiolyse sur les propriétés de lubrification est moindre que l'effet de la température. Le couplage des dégradations a un effet synergique, avec une détérioration des propriétés de lubrification observée à des températures plus faibles que sur le matériau non irradié. A partir de ces résultats, des recommandations d'utilisation du stéarate de zinc ont été proposées.

**Mots clés :** Stéarate de zinc ; Lubrification ; Pressage ; Radiolyse ; Combustible nucléaire

## STUDY OF THE BEHAVIOUR OF ZINC STEARATE UNDER TEMPERATURE AND IRRADIATION - EFFECT ON LUBRICANT PROPERTIES

**ABSTRACT :** The manufacturing of nuclear fuels  $UO_2$ -30% $PuO_2$  for the Gen IV nuclear reactors is based on the use of plutonium coming from MOX (Mixed OXides) fuel recycling from actual reactor. This plutonium would contain a few quantities of fissionable isotopes and a significant amount (x30) of  $^{238}Pu$  compared to initial Pu. This isotope possesses a strong alpha activity and a great thermal power. The manufacturing process which consists in powders pressing will use zinc stearate, an additive used as lubricant. The aim of this PhD is to study the behaviour in temperature and under irradiation of this compound. An effect of temperature increasing and thermal ageing has been observed on crystallographic properties with a material amorphisation and a deterioration of lubricant properties from 110°C. Radiolytic degradation of zinc stearate has been studied through the analysis of gases produced by alpha radiation at the contact of  $PuO_2$  powders or by external radiation by helions, with the support of chemical analysis of irradiated solid. Gaz production yields are calculated and enable establishment of a radiolysis mechanism. It has been showed that impact of radiolysis on lubricant properties is less important than temperature effect. The coupling of degradations has a synergic effect, with a deterioration of lubricant properties observed at lower temperature compared to non-irradiated material. From these results, recommendations for use of zinc stearate have been proposed.

**Keywords :** Zinc stearate ; Lubrication ; Pressing ; Radiolysis ; Nuclear fuel