



# Etude de la rhéologie de pâtes céramiques pour la mise en forme de combustible nucléaire par extrusion

Pierre-François Mougard-Camacho

## ► To cite this version:

Pierre-François Mougard-Camacho. Etude de la rhéologie de pâtes céramiques pour la mise en forme de combustible nucléaire par extrusion. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Université Paris sciences et lettres, 2021. Français. NNT : 2021UPSLM003 . tel-03346284

**HAL Id: tel-03346284**

**<https://pastel.hal.science/tel-03346284>**

Submitted on 16 Sep 2021

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

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



**THÈSE DE DOCTORAT**  
**DE L'UNIVERSITÉ PSL**

Préparée à MINES ParisTech

**Etude de la rhéologie de pâtes céramiques pour la mise  
en forme de combustible nucléaire par extrusion**

Soutenue par

**Pierre-François  
MOUGARD CAMACHO**

Le 08 mars 2021

Ecole doctorale n° 364

**Sciences Fondamentales  
Appliquées**

Spécialité

**Mécanique numérique et  
Matériaux**



**Composition du jury :**

|                                                                           |                           |
|---------------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| Elisabeth LEMAIRE<br>Directeur de Recherche CNRS, Nice                    | <i>Présidente du jury</i> |
| Christophe LANOS<br>Professeur, Université de Rennes                      | <i>Rapporteur</i>         |
| Fabrice ROSSIGNOL<br>Directeur de Recherche, CNRS, Limoges                | <i>Rapporteur</i>         |
| Julie BOURRET<br>Maître de conférences, ENSCI, Limoges                    | <i>Examineur</i>          |
| Romain CASTELLANI<br>Ingénieur de Recherche, Mines ParisTech              | <i>Maître de thèse</i>    |
| Arnaud POULESQUEN<br>Chercheur Ingénieur, CEA Marcoule                    | <i>Maître de thèse</i>    |
| Franck DOREAU<br>Chercheur Ingénieur, CEA Marcoule                        | <i>Maître de thèse</i>    |
| Rudy VALETTE<br>Professeur, Mines ParisTech                               | <i>Directeur de thèse</i> |
| Joumana YAMMINE-MALESYS<br>Responsable de projets R&D,<br>Weber St-Gobain | <i>Invitée</i>            |



En tu memoria y en honor a tu herencia Mamá..

(1956-2008)

“cuando volví a este pueblo olvidado tratando de recomponer con tantas astillas dispersas el espejo roto de la memoria”

Gabriel García Márquez (1927-2014)

Le manuscrit est un recueil qui retrace sous différentes perspectives, à la manière du récit relaté par Márquez dans sa *Chronique d'une mort annoncée* (1981), l'évolution de ce beau projet qu'est la thèse doctorale.

Je te dédie aussi ce manuscrit Papa. Quelque part j'ai repris ton flambeau, les experts en céramiques le savent, la formulation des pâtes céramiques c'est comme la cuisine et elle se base sur une grande part d'intuition et de savoir-faire, qui pour ma part naissent de ton amour pour la cuisine.

Merci Papa d'avoir toujours œuvré pour ma réussite.

# Remerciements

En premier lieu je souhaite remercier Mme Sylvie PILLON-EYMARD de m'avoir donné l'opportunité de réaliser ma thèse au Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives de Marcoule dans le Laboratoire d'étude des procédés de Fabrication du Combustible (LFC puis LSEM). J'ajouterai à mes remerciements, Mr Florent LEMONT et Mr Eric TRONCHE, chefs de laboratoire successifs après les réorganisation du Service d'étude des procédés de Fabrication et de conversion des Matériaux Actinides (SFMA puis SPTC) et du Département pour les procédés pour la Mine et le Recyclage du Combustible nucléaire (DMRC).

En second lieu, je remercie chaleureusement et du fond du cœur mon équipe encadrante. Rudy VALETTE, mon directeur de thèse et Romain CASTELLANI, ingénieur de recherche, tout deux au Centre d'Elaboration et de Mise En Forme des matériaux (CEMEF) de Mines ParisTech, ainsi que Franck DOREAU et Arnaud POULESQUEN, tout deux ingénieurs chercheur au CEA Marcoule, respectivement au sein de mon laboratoire et du Laboratoire d'étude sur les matrices Cimentaires et Bitumes pour le Conditionnement des déchets (DE2D/SEAD/LCBC). Leur disponibilité et leur investissement hors normes sont en grande partie la source de ma réussite. Malgré la distance, nos échanges n'ont jamais été interrompus et leurs conseils tant pratiques que théoriques m'ont servi de cadre et de base pour ma thèse. J'ai particulièrement apprécié leur fonctionnement concernant mon encadrement, qui m'a permis de grandir en tant que chercheur, rhéologue et céramiste, ainsi que sur le plan personnel. Les échanges que nous avons eu ont toujours été fructueux et source d'inspiration et de motivation et j'en garde d'excellents souvenirs.

En troisième lieu, j'ai échangé pendant ma thèse avec de nombreuses personnes qui m'ont apporté un œil nouveau sur mes expériences et/ou résultats et qui m'ont permis de réaliser mes essais de la manière la plus efficace. Eux aussi ont apporté une ou plusieurs pierres à l'édifice et je les en remercie. Je pense notamment à Pascal ANTONUCCI, Patrice SIGNORET, Thomas PIALLAT, Jean-Philippe BAYLE, David RUDLOFF, Anselmo PERREIRA, Jérémie MASCARADE, Alban GOSSARD, Dalya ESPAÑA, Antoine LEYDIER, Marc BATAILLE, Fabien FRANCES, Laure RAMOND, Stéphane VAUDEZ, Gauthier JOUAN, Mathilde PONS, Nicolas CLAVIER, Jackie VERMEULEN, Thierry COLIN, Virginie FREMY, Julien MARTINEZ, Florian LA LUMIA et Bruno VERGNES pour ses échanges lumineux concernant l'extrusion.

Lors de mon séjour au CEMEF, beaucoup de collègues m'ont accueilli et ont prit du temps pour me mettre dans les meilleurs dispositions de travail. Je pense à Elie HACHEM, Anselmo PERREIRA, Romain CASTELLANI, Rudy VALETTE et surtout Lucas SARDO, Marie-Françoise GUENEGAN et Isabelle LIOTTA. Les amis que j'ai eu de la chance de connaître, Madumithan RAVEENDRAN, David XU mes partenaires du Basic Gang, Lucas RAVIX (l'animateur de débats sociétaux et amoureux de la nature sauvage), Emile HAZEMANN (le motard bio), Yacine NAÏT (le délégué et ambianqueur hors pair), Mehdi ROULA (le rêveur souvent en voyage le week-end), Charles BRISSOT (le secrétaire de notre directeur de thèse :D ), Clément LAÜGT (le retardataire invétéré et toujours prompt à la rigolade) et Han WANG, Emilie FORESTIER, Jules BATON, Clément RAIMBAULT et Corentin PERDERISET. Je n'oublie pas les nouveaux, Victor CLAVERIE-BURGUE, Théophile GAUTHIER et Coraline CHARTIER. Sans vous mes séjours au CEMEF auraient été bien ternes, l'accueil et l'intégration que vous m'avez offerts sont incomparables pour l'étranger Marcoulien que je suis.

Enfin j'arrive au CEA Marcoule, premièrement via l'association des doctorants (AISTHER), avec qui j'ai pris plaisir à organiser des évènements, Laetitia MEDYK, Jérémie MANAUD, Laura BONATO, Elisa RE, Rémi BOUBON, Régis MASTRETTA, Julia HIDALGO, Nicolas HIBERT, Vicent FIEGEL. Ainsi que mes collègues, Leïla GALAI, Luiz PERREIRA, David DIAZ, Julie SIMEON, Nicolas COURTOIS, Oriane FARCY, Marion LE GUELLEC, Guillaume GABRIEL, Julie LORINO, Marin VATTIN, Julie SIMEON, Thomas DALGER, Hicham DIALLA, Jihane JDAINI, Ali MOUSSAOUI, Georges MATTA, Thibault KACZMAREK, Loïc DESBORDES, François PERRUDIN, Yohan JETON, King-Wo LI et mes deux stagiaires Aurélie CHEVALEYRE et Marc CLEMENT.

Viennent ensuite ceux avec qui j'ai passé la plupart de mon temps libre et que je chéris particulièrement, Max MOULIN (mon voisin et partenaire de play), Valentin KERLEGUER (amateur invétéré de cuisine et de bières), Maxence LAFONT (planificateur de tout sauf des horaires), Aline DRESSLER (l'amoureuse des plantes), Thibault D'HALLUIN (CEO et pilier de ma fin de thèse), Charly TESCH (ou la crinière fauve nantaise), Sara EL-HAKIM (*7 WONDERS*), Klaudia SKORZEWSKA (l'érudite en langues et faiseuse de beignets), Pauline BOUHIER et Justine BENGHOZI (mes covoitureuses, sports-lady et skype-héroïnes favorites), Madumithan RAVEENDRAN (mon ami, pilier du confinement et du temple), Sophie HERR (ma petite sud alsacienne caractérielle mais entière), Cansin Birsan BUDAN (mon amie au tempérament aussi tempétueux que chaleureux), Charles REEB (mon grand alsacien et randonneur de l'ouest), Théo MILLCENT (mon initiateur à la SF et écrivain en devenir), Angel ESCAMILLA (El

Mexicano68, vacancier favori de mes parents, gym budy, game player, confident, dueliste), Asmae EL MAANGAR (ma future directrice si elle parvient à rédiger ses cinq thèses, confidente et garde du corps et de l'esprit), Lucas LIOTAUD (mon ingénieur-restaurateur-bricoleur-pressing-confident-gameplayer-confident)

Pour finir (enfin me direz-vous), je souhaite remercier ma famille qui m'a épaulé et soutenu durant toute ma thèse, mon papa Jean-Michel MOUGARD qui m'a inculqué les valeurs nécessaires à la réalisation de ce travail, ma belle-maman Christine SPIESSER pour l'abnégation, ma petite sœur Paola MOUGARD CAMACHO pour son soutien inconditionnel, mes demis frères et sœur Amélie et Evrard SPIESSER-MORELLE, ma tante Marinette BONNIN, ma grand-mère Yvette MOUGARD, qui ont toujours cru en moi et m'ont fait confiance jusqu'au bout de ce projet. Une pensée particulière et émue pour François, Françoise, Lise et Adeline GUERDER qui ont contribué à tout cela aussi depuis que je suis petit. Enfin je souhaite remercier mes cousins, cousines, leurs enfants, mes tantes et oncles qui m'ont soutenu depuis mon enfance. Mais aussi les MAROCCO, Dano KLEIN, Fernand et Angèle SPIESSER, Louis STUTZMANN, Yunus CAN GÖRÜR, Aleks VRCEK, Zala CERNE, Sandra FRLIC, Hugo DECHELOTTE, Robin CHAMPREUX, Sebastiano RIZZI, Félix STAEDLIN-HOYO, Leszek SZAINOWSKI, Mehmet FURKAN KASMER, Julie RUGRAFF, Christophe PRUVOST et Jacques MEUNIER qui me sont proches depuis quelques années déjà et m'ont aidé à grandir sur le plan personnel.

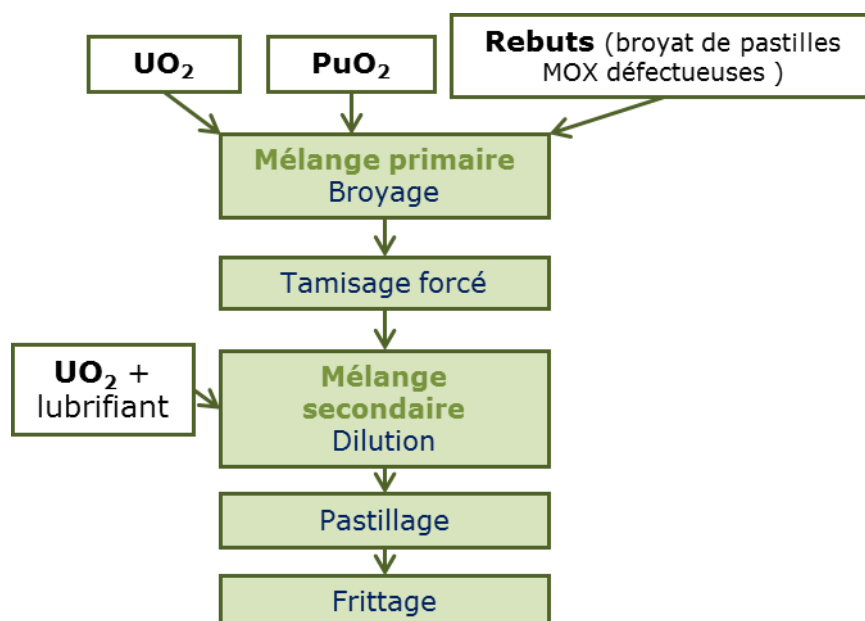
# Introduction

Dans le cadre de son indépendance énergétique, la France a fait le choix du nucléaire pour la production de son électricité et de travailler sur un circuit le plus fermé possible pour le combustible. Ainsi, après son passage en réacteur, le combustible  $\text{UO}_2$  traditionnel, ( $\text{U}^{238}$  enrichi de 3 à 4%<sub>at</sub> d' $\text{U}^{235}$ ), est dissout à l'usine de La Hague pour en extraire les 95%<sub>massique</sub> d'uranium et les 1%<sub>massique</sub> de plutonium réutilisables et ne laisser que 4%<sub>massique</sub> de déchets ultimes, amenés à être vitrifiés. L'uranium primaire restant moins cher pour la fabrication de combustible traditionnel, l'uranium recyclé sous forme de nitrate d'uranyle  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ , est stocké pour assurer les réserves futures de la France en uranium. Le plutonium extrait est quant à lui envoyé à l'usine Orano de Marcoule pour fabriquer du combustible MOX, un combustible mixte  $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ . En effet, en plus d'être adapté aux réacteurs à neutrons rapides (RNR), certains réacteurs français de génération II (des réacteurs à eau légère), peuvent recevoir ce combustible mixte à hauteur de 30% ; ce sont des réacteurs moxés. Enfin les futurs EPR pourront être moxés à 100%. Ce choix de la France permet une revalorisation conséquente de notre combustible usé, et la diminution du volume de déchets hautement radioactifs à vie longue [1].

Le procédé actuel de fabrication du MOX est schématisé sur la Figure 1. Ce procédé repose sur une étape de mélange primaire à sec, où les oxydes d'uranium et de plutonium sont co-broyés avec les rebuts de pastilles MOX. Après un premier tamisage, de l' $\text{UO}_2$  est ajouté au mélange pour diminuer la concentration en plutonium, ainsi qu'un lubrifiant polymère pour faciliter la mise en forme par pressage. Les pastilles de combustibles sont finalement obtenues par remplissage d'une matrice, pressage, démoulage puis frittage [1].

Bien que présentant des atouts industriels en termes de fiabilité, rapidité et coût, ce procédé présente malgré tout quelques inconvénients. En effet, le mélange à sec des poudres rend difficile une répartition homogène des oxydes par le caractère cohésif des plaquettes de  $\text{PuO}_2$  [2], [3]. Les amas ainsi formés posent problème lors du frittage, entraînant des fissurations par retraits différentiels, ou encore lors du recyclage car des teneurs en plutonium localement supérieures à 45%<sub>at</sub> réduisent très fortement la dissolution de ces amas, voire la rend impossible dans les conditions normales de retraitement [4]. Le recours à des matériaux pulvérulents a également tendance à la longue à générer un empoussièrement important des

boîtes à gants. Pour pallier ces problèmes de mélange et d'empoussièrement, de nouveaux procédés par voie humide, la voie liquide [2], [3], [5], ou pâteuse, le moulage par injection [6], [7], et enfin l'extrusion (cette thèse) sont étudiés.



**Figure 1** Schématisation des différentes étapes du procédé actuel de fabrication du MOX

La génération IV des réacteurs (*réacteurs à neutrons rapides*), devait poursuivre cet effort d'un cycle le plus fermé possible en permettant une utilisation plus longue du combustible traditionnel mais surtout à base de plutonium. Plusieurs combustibles sont candidats pour ces réacteurs, notamment des MOX contenant 20 à 30%<sub>at</sub> de  $PuO_2$  contre 1 à 7%<sub>at</sub> dans le MOX destiné aux réacteurs à eau légère [1]. Cette thèse s'inscrit dans le contexte de l'usine du futur et de la fabrication de MOX pour les réacteurs à neutrons rapides, visant ainsi un taux de  $PuO_2$  maximal, soit 30%<sub>at</sub>. Dans un souci de gestion de la matière et de prise en main d'une nouvelle technique de mise en forme, et dans le cadre des études réalisées au Commissariat à l'Energie Atomique, le choix a été fait de démarrer l'étude sur un matériau simulant adapté à la problématique de mise en forme, comme l'ont montré les travaux de Florian La Lumia sur la voie liquide [2], [3], [5], [8].

Comme introduit ci-dessus, la matière première du combustible nucléaire est constituée de poudres céramiques d'oxydes d'uranium et de plutonium. La mise en forme par voie pâteuse envisagée dans ce travail, nécessite la formulation d'une pâte qui repose sur un compromis entre l'ajout d'additifs -pour obtenir un comportement en adéquation avec son processus de mise en forme- et le taux de charge en matière sèche. L'obtention d'une

formulation robuste vis-à-vis des poudres précurseur, est un des objets premiers de cette thèse. Le deuxième enjeu est l'étude des propriétés rhéologiques de la pâte obtenue, afin de déterminer des paramètres permettant la modélisation du procédé. L'état de l'art sera focalisé sur la formulation d'une pâte de céramique, ainsi que sur les techniques rhéométriques applicables à l'étude de matériaux pâteux. Les méthodes expérimentales ainsi que des résultats préliminaires quant à la formulation de la pâte feront l'objet du second chapitre, tandis que le corps de la thèse portant sur les études rhéologiques de la pâte, constituera le troisième volet. Enfin, un court chapitre sera consacré à la vérification des propriétés finales de la céramique obtenue, suivi d'un chapitre de recommandations et perspectives en vue d'un passage en actif en guise de conclusion.

|                                                                                                |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Introduction .....</b>                                                                      | <b>1</b>  |
| <b>I Etat de l'art .....</b>                                                                   | <b>7</b>  |
| <b>I.1 Fabrication d'une pièce de céramique par extrusion .....</b>                            | <b>7</b>  |
| <b>I.2 Additifs pour la formulation d'une pâte de céramique .....</b>                          | <b>10</b> |
| <b>I.2.1 Liants.....</b>                                                                       | <b>10</b> |
| <b>I.2.2 Plastifiants.....</b>                                                                 | <b>11</b> |
| <b>I.2.3 Lubrifiants .....</b>                                                                 | <b>12</b> |
| <b>I.3 Rhéométrie .....</b>                                                                    | <b>13</b> |
| <b>I.3.1 Notion générales.....</b>                                                             | <b>13</b> |
| <i>I.3.1.1 Les frottements interparticulaires, coupables de tous les maux des suspensions?</i> | <i>14</i> |
| <b>I.3.2 Approche mécanique.....</b>                                                           | <b>15</b> |
| <i>I.3.2.1 Eléments théoriques .....</i>                                                       | <i>15</i> |
| <i>I.3.2.2 Fluides à seuil usuels .....</i>                                                    | <i>17</i> |
| <b>I.3.3 Rhéométrie capillaire.....</b>                                                        | <b>19</b> |
| <i>I.3.3.1 Eléments de théorie .....</i>                                                       | <i>19</i> |
| <i>I.3.3.2 Principaux résultats pour des matériaux pâteux.....</i>                             | <i>21</i> |
| <b>I.3.4 Rhéométrie en extrusion.....</b>                                                      | <b>24</b> |
| <i>I.3.4.1 Approche empirique.....</i>                                                         | <i>24</i> |
| <i>I.3.4.2 Critiques du modèle et pistes d'améliorations.....</i>                              | <i>25</i> |
| <b>I.3.5 Rhéométrie en écrasement .....</b>                                                    | <b>28</b> |
| <i>I.3.5.1 Eléments théoriques .....</i>                                                       | <i>30</i> |
| <i>I.3.5.1.a Cas du glissement parfait .....</i>                                               | <i>30</i> |
| <i>I.3.5.1.b Cas de l'adhérence .....</i>                                                      | <i>32</i> |
| <i>I.3.5.2 Modèles usuels pour les matériaux pâteux.....</i>                                   | <i>36</i> |
| <i>I.3.5.2.a Loi puissance .....</i>                                                           | <i>36</i> |
| <i>I.3.5.2.b Modèle de Bingham .....</i>                                                       | <i>37</i> |
| <i>I.3.5.2.c Modèle de Herschel-Bulkley et apparentés .....</i>                                | <i>38</i> |
| <i>I.3.5.2.d Modèles plastiques .....</i>                                                      | <i>41</i> |
| <b>I.3.6 Migration de phase liquide et essorage .....</b>                                      | <b>43</b> |
| <b>II Méthodes et caractérisations préliminaires .....</b>                                     | <b>50</b> |
| <b>II.1 Caractérisation des poudres céramiques .....</b>                                       | <b>50</b> |
| <b>II.1.1 Analyses et résultats.....</b>                                                       | <b>50</b> |
| <b>II.1.2 Comparaison poudres simulantes et radioactives .....</b>                             | <b>52</b> |
| <b>II.2 Caractérisation des additifs : dégradation thermique.....</b>                          | <b>53</b> |
| <b>II.3 Formulation de la pâte .....</b>                                                       | <b>57</b> |
| <b>II.3.1 Pré-mélanges et formulation de référence.....</b>                                    | <b>57</b> |
| <i>II.3.1.1 Pré-mélanges des céramiques et préparation de la phase liquide .....</i>           | <i>57</i> |
| <i>II.3.1.2 Pré-mélange de la pâte .....</i>                                                   | <i>58</i> |
| <b>II.3.2 Malaxage et suivi instantané du comportement de la pâte.....</b>                     | <b>59</b> |
| <i>II.3.2.1 Malaxage de la pâte de référence .....</i>                                         | <i>59</i> |

|               |                                                                                                                                 |            |
|---------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| II.3.2.2      | Identification de formulations non conformes : utilisation directe du couple de malaxage et de l'évolution de température ..... | 61         |
| <b>II.3.3</b> | <b>Migration de phase et/ou délaminations.....</b>                                                                              | <b>63</b>  |
| <b>II.4</b>   | <b>Etude de la rhéologie de la pâte .....</b>                                                                                   | <b>65</b>  |
| <b>II.4.1</b> | <b>Rhéométrie capillaire .....</b>                                                                                              | <b>65</b>  |
| II.4.1.1      | Protocole d'essai sur le rhéomètre capillaire Malvern RH2000 .....                                                              | 65         |
| II.4.1.2      | Protocole d'essai sur le rhéomètre capillaire RhéoART .....                                                                     | 67         |
| II.4.1.3      | Post-traitement des données.....                                                                                                | 68         |
| <b>II.4.2</b> | <b>Rhéométrie en extrusion.....</b>                                                                                             | <b>71</b>  |
| <b>II.4.3</b> | <b>Rhéométrie en écrasement .....</b>                                                                                           | <b>73</b>  |
| <b>II.5</b>   | <b>Traitements et caractérisation des extrudats .....</b>                                                                       | <b>75</b>  |
| <b>II.5.1</b> | <b>Séchage et traitements thermiques .....</b>                                                                                  | <b>75</b>  |
| II.5.1.1      | Protocole de séchage .....                                                                                                      | 75         |
| II.5.1.2      | Traitements thermiques .....                                                                                                    | 76         |
| <b>II.5.2</b> | <b>Dilatométrie et stabilité dimensionnelle .....</b>                                                                           | <b>76</b>  |
| <b>II.5.3</b> | <b>Aspect et résistance mécanique.....</b>                                                                                      | <b>77</b>  |
| <b>II.5.4</b> | <b>Densité et porosité.....</b>                                                                                                 | <b>78</b>  |
| <b>II.5.5</b> | <b>Microstructure .....</b>                                                                                                     | <b>79</b>  |
| <b>II.5.6</b> | <b>Teneur carbone.....</b>                                                                                                      | <b>79</b>  |
| <b>III</b>    | <b>Rhéologie de la pâte de céramique.....</b>                                                                                   | <b>81</b>  |
| <b>III.1</b>  | <b>Rhéométrie capillaire .....</b>                                                                                              | <b>81</b>  |
| III.1.1       | Résultats expérimentaux .....                                                                                                   | 81         |
| III.1.2       | Description des données post-traitées.....                                                                                      | 84         |
| <b>III.2</b>  | <b>Rhéométrie en extrusion .....</b>                                                                                            | <b>87</b>  |
| III.2.1       | Application du modèle de Benbow-Bridgwater.....                                                                                 | 87         |
| III.2.2       | Discussion des paramètres du modèle de Benbow-Bridgwater .....                                                                  | 91         |
| III.2.2.1     | Choix d'un jeu de paramètres unique et prédictions associées.....                                                               | 91         |
| III.2.2.2     | Variabilité sur la détermination des différents paramètres du modèle .....                                                      | 93         |
| <b>III.3</b>  | <b>Combinaison des approches de Benbow-Bridgwater et capillaire pour la prédiction des pressions d'extrusion .....</b>          | <b>95</b>  |
| <b>III.4</b>  | <b>Rhéométrie en écrasement .....</b>                                                                                           | <b>98</b>  |
| III.4.1       | Exploitation des données expérimentales et modélisation.....                                                                    | 99         |
| III.4.2       | Considération énergétiques et puissances dissipées dans les écoulements de référence d'extrusion et d'écrasement .....          | 101        |
| III.4.3       | L'essai d'écrasement, un outil qualitatif pour la formulation .....                                                             | 103        |
| III.4.3.1     | Sensibilité de la formulation au lubrifiant Zusoplast 126/3 .....                                                               | 105        |
| III.4.3.2     | Sensibilité de la formulation au plastifiant Zusoplast C92.....                                                                 | 107        |
| III.4.3.3     | Conclusions .....                                                                                                               | 109        |
| <b>IV</b>     | <b>Formulation du système : observation des propriétés du cru et étude de la céramique frittée.....</b>                         | <b>111</b> |
| <b>IV.1</b>   | <b>Formulation de la pâte .....</b>                                                                                             | <b>111</b> |
| IV.1.1        | Observation des pâtes et choix du système d'additifs le plus prometteur                                                         | 111        |

|                                                                                                                  |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| IV.1.2 Optimisation des quantités d'additifs et obtention de la formulation de référence .....                   | 116 |
| IV.1.3 Elimination du dispersant .....                                                                           | 120 |
| IV.1.3.1 Considérations relatives au taux de charge et à la structure de la pâte .....                           | 120 |
| IV.1.3.2 Considérations relatives au séchage et à l'action privilégiée du lubrifiant .....                       | 121 |
| IV.2 Fabrication des échantillons frittés .....                                                                  | 123 |
| IV.3 Phases chimiques et microstructure.....                                                                     | 124 |
| IV.3.1 Phases en présence .....                                                                                  | 124 |
| IV.3.2 Microstructure .....                                                                                      | 125 |
| IV.3.2.1 Micrographies sur faciès de rupture .....                                                               | 126 |
| IV.3.2.2 Micrographies sur échantillons enrobés et polis .....                                                   | 127 |
| IV.4 Densité apparente et résistance mécanique de la céramique $Y_2Ti_2O_7 - TiO_2$ .....                        | 130 |
| IV.5 Carbone résiduel, retrait lors du frittage et stabilité dimensionnelle à haute température .....            | 132 |
| IV.5.1 Quantification du carbone résiduel .....                                                                  | 132 |
| IV.5.2 Suivi des variations dimensionnelles lors du frittage et de l'essai de stabilité à haute température..... | 132 |
| IV.5.3 Dépôt noir et gonflement, rôle du carbone.....                                                            | 134 |
| V Perspectives et conclusions.....                                                                               | 139 |
| V.1 Conclusions générales sur le système $Y_2O_3-TiO_2$ .....                                                    | 139 |
| V.1.1 Formulation de référence.....                                                                              | 139 |
| V.1.2 Principaux résultats sur la rhéologie de la pâte .....                                                     | 140 |
| V.1.3 Propriétés du fritté .....                                                                                 | 142 |
| V.2 Vers une compréhension du système simulant à l'aide d'un fluide à seuil modèle .....                         | 144 |
| V.2.1 Caractérisation du système en rhéométrie rotationnelle.....                                                | 144 |
| V.2.2 Caractérisation du système en écrasement et simulation .....                                               | 148 |
| V.3 Perspectives pour la fabrication industrielle de MOX par extrusion....                                       | 155 |
| V.3.1 Transposition du système vers l'actif.....                                                                 | 155 |
| V.3.2 Dispositifs envisageables au laboratoire et échelle pilote ou industrielle                                 | 156 |
| V.3.2.1 Equipements de laboratoire .....                                                                         | 156 |
| V.3.2.2 Echelle pilote ou industrielle.....                                                                      | 158 |
| VI Références .....                                                                                              | 160 |
| VII Annexes .....                                                                                                | 166 |
| Table des figures .....                                                                                          | 211 |
| Sommaire des tableaux .....                                                                                      | 217 |

# **I Etat de l'art**

Si la production de MOX par extrusion est une première, d'autres combustibles nucléaires obtenus par extrusion, notamment  $\text{ThO}_2\text{--UO}_2$ , ont fait l'objet de quelques études et publications américaines [9], [10]. La pâte de Onofrei [10] a été élaborée par un procédé sol-gel, puis malaxage du gel obtenu avec les additifs de mise en forme, tandis que la pâte de Miller et Lascia [9] a été obtenue par mélange des oxydes précurseurs et additifs dans un mélangeur planétaire. Leurs études s'arrêtent néanmoins à la formulation de leur pâte et à l'obtention de barreaux satisfaisant en termes d'homogénéité, densité finale, résistance et variabilité dimensionnelle.

Adressons dans un premier temps quelques généralités sur la fabrication de céramiques et sur les additifs nécessaires à l'obtention d'une pâte de céramique pour l'extrusion.

## **I.1 Fabrication d'une pièce de céramique par extrusion**

La fabrication d'une pièce céramique peut être réduite à une étape de mise en forme de la pièce crue à partir d'une poudre d'intérêt et à un traitement thermique de frittage de la pièce. Selon les procédés de mise en forme, la préparation du cru n'est pas identique. La mise en forme par extrusion, se base sur une suspension fortement chargée et contenant des additifs, conférant au cru une rhéologie adaptée à l'obtention de pièces longues de section constante. En revanche, pour des procédés de granulation puis pressage, ou des procédés par coulage en moule on préférera des suspensions modérément chargées. Enfin le pressage repose sur un mélange de poudres à sec. Toute mise en forme de céramique est suivie d'un traitement thermique appelé frittage, conférant à la pièce ses propriétés finales. Les additifs permettant l'obtention d'un cru, à la rhéologie adéquate pour la mise en forme par extrusion, seront détaillés dans la partie suivante.

Le traitement thermique de frittage permet la densification de la céramique par élimination de la porosité, comme illustré sur la Figure 2. Le frittage se déroule en trois phases, la première consiste en la création de ponts entre particules permettant la diffusion des atomes, la deuxième en un grossissement des grains et diminution de la porosité ouverte, et

la troisième en une diminution de la porosité fermée. Le frittage s'accompagne par conséquent, d'un retrait [11].

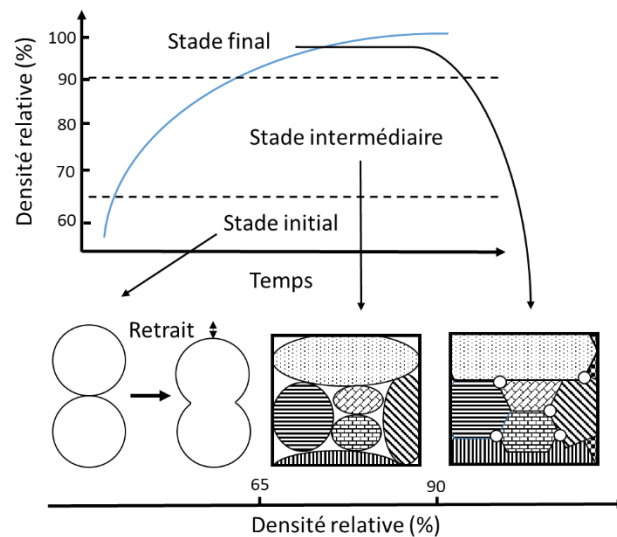


Figure 2 Schématisation des trois étapes du frittage d'une céramique

Afin de réussir l'étape de frittage, il est nécessaire au préalable de fabriquer une pièce crue homogène, qui est en fait un compact granulaire obtenu à partir des poudres de matière première. Pour cela, plusieurs voies et techniques de mise en forme sont envisageables, comme le pressage, le coulage en moule ou l'extrusion. Certains procédés ayant recours à peu d'auxiliaires de mise en forme (comme le pressage par exemple) la mise en forme peut directement être suivie de l'étape de frittage. D'autres procédés comme ceux des voies liquides et pâteuses (coulages, extrusion, injection...), nécessitent un séchage et/ou un déliantage préalables au traitement thermique de frittage. Le déliantage est un cycle thermique visant à la dégradation et à l'élimination des additifs organiques utilisés pour la mise en forme. Ces additifs sont indispensables, dans le cas des céramiques techniques, afin de conférer à la pièce crue des propriétés mécaniques suffisantes et des propriétés de mise en forme en adéquation avec le procédé retenu [12], [13].

La préparation des matières premières pour la mise en forme des céramiques par voie pâte repose sur deux options :

- une option « tout polymère », où la poudre est mélangée à un polymère thermoplastique à bas point de fusion ; la mise en forme se fait alors à chaud,
- une option (comme dans la voie liquide) où la poudre est dispersée dans un liquide suspendant avec un taux de charge important (proportion volumique de matière sèche

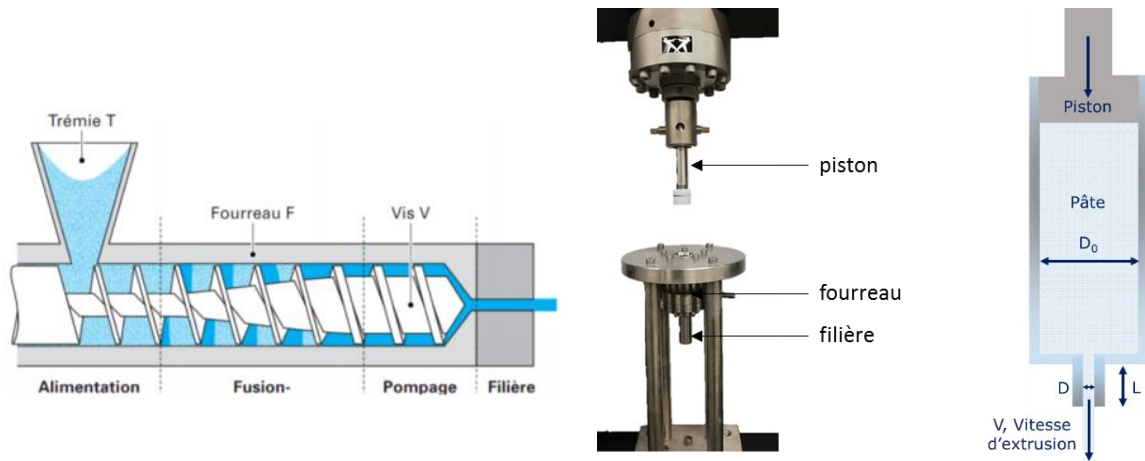
dans la pâte). Dans ce cas, l'utilisation d'un dispersant est requis et le recours à un liant est indispensable. Le liquide utilisé peut être de l'eau ou un solvant organique (éthanol, méthyl éthyle cétone...) [13].

Plus encore que pour les suspensions, les formulations de ces pâtes céramiques nécessitent des propriétés rhéologiques bien particulières pour assurer leur bon écoulement sous contrainte. Pour améliorer le comportement rhéologique des pâtes, des additifs organiques supplémentaires sont utilisés. Ce sont essentiellement des plastifiants et des lubrifiants.

Dans le cas de l'extrusion, les pâtes préparées en chargeant un polymère fondu sont intéressantes car elles permettent d'obtenir des pièces crues résistantes (qui s'apparentent à des polymères chargés ou à des composites), manipulables dès leur refroidissement en sortie de filière. Par contre, ces pâtes présentent un taux d'auxiliaires de mise en forme de l'ordre de 50%<sub>vol</sub> et rendent l'étape de déliantage beaucoup plus contraignante (vitesse de montée en température, gestion des produits de dégradation). L'option de préparation à partir d'un liquide suspendant simplifie, à l'inverse, l'étape de déliantage puisque la majeure partie des auxiliaires de mise en forme est constituée du liquide qui s'élimine par séchage/évaporation sans décomposition thermique. Il ne reste alors qu'une dizaine de pourcents en volume de phase organique à éliminer lors du déliantage. L'élimination de ces additifs est primordiale dans la maîtrise du taux de carbone résiduel. En contrepartie, la stabilité de la pâte dans le temps est plus affectée par les paramètres environnementaux (hygrométrie, température) et une étape de séchage est donc nécessaire [13].

Les extrudeuses quant à elles se déclinent sous deux grandes familles, les extrudeuses à vis et les extrudeuses à piston, illustrées Figure 3. Si les premières permettent un « travail » plus important de la pâte via les formes des éléments de vis, les deuxièmes sont souvent préférées pour des pâtes présentant des pressions d'extrusion élevées. Par ailleurs, la moindre quantité de matière à mettre en œuvre dans une extrudeuse piston est plus intéressante à une échelle laboratoire et son nettoyage plus aisé. De plus les extrudeuses à piston sont moins sensibles à l'abrasion que celles à vis [13].

Plus d'informations relatives aux extrudeuses à vis et à piston sont proposées dans les annexes VII.1.1 et VII.1.2 respectivement



**Figure 3** Représentation schématique d'une extrudeuse à vis à gauche [14], photographie et schéma d'une extrudeuse piston au milieu et à droite

## I.2 Additifs pour la formulation d'une pâte de céramique

Parmi les additifs nécessaires à la formulation d'une pâte de céramique on trouve :

- le liant, permettant d'assurer une bonne cohésion des pièces en sortie d'extrusion,
- le dispersant pour les suspensions modérément chargées, afin de diminuer l'agglomération des particules,
- le plastifiant pour assurer un comportement satisfaisant en extrusion et diminuer la migration de phase liquide,
- un lubrifiant dans le cas des pâtes fortement chargées pour diminuer l'abrasion des outils et amoindrir les frottements interparticulaires [13].

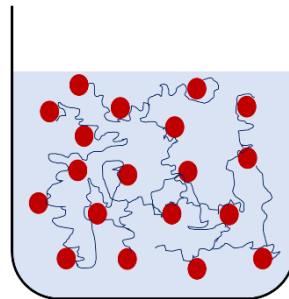
Ces catégories, non-exhaustives, sont basées sur l'application visée, par ailleurs, certaines familles de molécules peuvent jouer plusieurs rôles à la fois, et la décorrélation de leurs effets n'est pas aisée.

La dispersion est discutée dans l'annexe VII.2.

### I.2.1 Liants

Les liants sont des additifs utilisés pour améliorer la tenue mécanique de la pièce crue. En créant des ponts entre les particules de céramique, ils permettent de renforcer la cohésion de l'empilement granulaire. Ce sont plutôt des polymères à haute masse moléculaire : les

ramifications de la chaîne et la densité de groupes d'ancrage sont suffisants pour assurer l'adsorption sur plusieurs sites d'une même particule, ainsi que sur plusieurs particules à la fois, créant un réseau tridimensionnel structuré. Ce réseau tridimensionnel est schématisé sur la Figure 4. . Pour cette famille, on trouve majoritairement des dérivés de polysaccharides (cellulose, amidon) et polyalcools. Enfin selon la nature, la structure et le poids moléculaire du liant, celui-ci peut aussi posséder des propriétés plastifiantes ou lubrifiantes [13], [15], [16]. Ces liaisons sont supposées faibles, réversibles et opérant un réarrangement dynamique sous écoulement. Ainsi, les chaînes de polymères peuvent se désolidariser d'une particule s'éloignant sous l'effet de l'écoulement pour se raccrocher aux suivantes, permettant ainsi de maintenir une cohésion locale.



**Figure 4** Schématisation du réseau tridimensionnel formé par les chaînes du liant (en bleu) avec les particules de céramique (en rouge)

### **I.2.2 Plastifiants**

Les plastifiants sont des polymères de plus faibles masses moléculaires que les liants. Ils sont utilisés pour contrebalancer la rigidification des pâtes due à l'action du liant. Sans plastifiant, le liant peut conférer à la pièce crue une tenue mécanique suffisante mais un comportement mécanique fragile qui peut être préjudiciable à sa manipulation. Ce phénomène est particulièrement visible sur les pièces de faibles épaisseurs comme celles obtenues en coulage en bande par exemple. En outre, dans le cas des pâtes, les plastifiants jouent un rôle primordial sur la rhéologie, permettant d'étendre le plateau plastique ou pseudo-plastique des pâtes pour leur offrir un domaine d'ouvrabilité plus élevé [17]. De plus, ils permettent aussi de diminuer la filtration du liquide, en augmentant la viscosité de la phase suspendante [13], [18].

Les plastifiants s'adsorbent en surface des particules et selon leur chimie, polyéthers, alcools polyvinyliques, glycols, polysaccharides, créent des charges de surface participant à la

répulsion électrostatique des particules de céramiques, ou forment des dépôts masquant la morphologie des particules et permettant un meilleur glissement relatif de ces dernières. Par ailleurs les polyéthylènes glycol (PEG) peuvent aussi attacher des molécules d'eau à leurs chaînes, créant ainsi un réseau saturé en eau qui facilite à son tour le glissement des particules les unes sur les autres [13].

### **I.2.3 Lubrifiants**

Les lubrifiants sont utilisés essentiellement dans les procédés de mise en forme conduisant à des frottements importants entre la matière mise en œuvre et l'outillage de façonnage (pressage, extrusion, injection...), ou encore lorsque les morphologies de particules sont telles que des frottements importants sont attendus. Les lubrifiants peuvent agir selon deux mécanismes :

- la lubrification hydrodynamique, où un fluide sépare complètement les particules sans adsorption en surface des particules,
- la lubrification limite, où une adsorption en surface permet la formation d'une mince couche de film, diminuant les contacts entre particules par déformation du film en cisaillement.

La lubrification hydrodynamique est plus efficace : il existe un facteur de diminution de 50 à 150 du coefficient de friction entre ces deux mécanismes.

Certaines propriétés physico-chimiques, comme la faible résistance au cisaillement, la capacité à conduire l'électricité statique créée lors des frottements, l'hydrophobie, la structure et la morphologie cristalline, sont souvent considérées comme permettant et participant à la lubrification. La grande majorité de ces additifs sont des acides gras, stéarates gras et huiles de poissons (combinaisons d'acides gras) [13], [20].

La mise en forme des pâtes par extrusion, met en jeu des écoulements complexes au sein de l'outil de mise en forme. Afin de maîtriser le procédé et pouvoir qualifier les pâtes susceptibles ou non d'être extrudée, puis de pouvoir être prédictif lors du changement de conditions opératoires, il est nécessaire d'étudier l'écoulement de ces pâtes.

## I.3 Rhéométrie

La rhéologie est l'étude de l'écoulement des fluides. En 1928 Eugène Bingham la définissait comme *l'étude de la déformation et de l'écoulement de la matière sous l'effet d'une contrainte appliquée*. En rhéométrie le but est donc d'appliquer une contrainte connue et de mesurer la (vitesse de) déformation résultante, ou inversement d'appliquer une (vitesse de) déformation et de mesurer la contrainte résultante. Idéalement, identifier le modèle physique, ou loi constitutive, qui lie la contrainte à la (vitesse de) déformation et décrivant fidèlement les données expérimentales, permet de comprendre le matériau étudié au travers d'un cadre physique connu. Avant de présenter les différents outils de caractérisation rhéométriques, nous allons revenir rapidement sur des notions générales de rhéologie des fluides.

### I.3.1 Notion générales

Les matériaux étudiés en rhéologie peuvent avoir des comportements très différents. Certains fluides s'écoulent avec une contrainte variant linéairement avec la vitesse de cisaillement imposée, ce sont les fluides dit newtoniens. D'autres fluides, peuvent présenter des contraintes qui augmentent de manière non linéaire avec la vitesse, ce sont les fluides rhéo-épaississants et rhéo-fluidifiants. On pourra citer les suspensions rhéo-épaississantes de maïzena, qui sous agitation rapide deviennent extrêmement difficile à déformer, alors qu'à sollicitation lente, elles le sont aisément. La peinture, le sang, sont quant à eux rhéo-fluidifiants, sous agitation mécanique rapide ils deviennent progressivement plus fluides. Enfin il convient de traiter des fluides à seuils. Ces fluides présentent la particularité de s'écouler si et seulement si, une contrainte limite est dépassée, c'est ce qu'on appelle le seuil d'écoulement, ou seuil plastique. En effet, les plastiques, pâtes de céramiques, ou les mortiers, font partie de ces fluides, tout comme un certain nombre de fluides courant, la mayonnaise, le dentifrice. Ces derniers sont « figés » jusqu'au dépassement de la contrainte seuil. On peut aussi parler de thixotropie et de seuil apparent pour certains fluides, comme certaines peintures ou sables mouvants. A sollicitation lente ou au repos ces fluides se structurent et présentent un seuil apparent. Il existe alors une vitesse de déformation critique pour laquelle le temps caractéristique de structuration devient supérieur au temps

caractéristique de déstructuration (temps mécanique  $\sim$  inverse de la vitesse de déformation). Au-delà de cette vitesse critique le fluide ne peut plus se restructurer et atteint un équilibre.

En pratique la notion de seuil est souvent liée aux frottements interparticulaires, via l'apparition de chaînes de force dynamiques, ou la formation de structures perturbant l'écoulement du fluide.

#### ***I.3.1.1 Les frottements interparticulaires, coupables de tous les maux des suspensions ?***

Blanc et al. [21] ont récemment réussi à séparer la contribution des frottements interparticulaires de la viscosité globale de la solution. Grâce à une inversion de la contrainte de cisaillement, et au suivi par imagerie de l'écoulement des particules, ils ont pu mettre en évidence la disparition de tous les contacts à l'inversion, permettant ainsi de mesurer la viscosité pure du fluide chargé, sans interactions entre particules. Ce sont donc les contacts qui contribuent à l'augmentation drastique de la viscosité aux forts taux de charge, alors que la solution suspendante a une viscosité finie.

Lobry et al. [22] sont parvenus à montrer que la nature des contacts interparticulaires pouvait aussi expliquer une certaine forme de rhéofluidification. En effet, le coefficient frictionnel interparticulaire tel qu'ils l'ont défini, est spécifié par la force normale de contact, or celle-ci diminue avec la contrainte de cisaillement. Ainsi, les frottements étant moindres, le taux de charge maximal de la suspension augmente et entraîne une diminution de la viscosité, c'est la rhéo-fluidification. A contrario d'autres rugosités de particules pourraient avoir un effet contraire et provoquer du rhéo-épaississement. Chatté et al. [23], ont montré qu'une même suspension pouvait connaître un enchaînement de régime rhéo-fluidifiant, rhéo-épaississant, puis rhéo-fluidifiant avec une vitesse de cisaillement croissante. Ce qu'ils ont expliqué par des contacts d'abord lubrifiés à faible vitesse de cisaillement, suivi de contacts frictionnels à une vitesse de cisaillement intermédiaire, puis par une diminution du coefficient de friction à une vitesse de cisaillement plus élevée, amenant aux mêmes conclusions proposées par Lobry et al [22]. A basse vitesse de cisaillement, les contacts lubrifiés permettent aux particules d'occuper un volume effectif moindre sous l'effet de l'augmentation de la pression particulaire due à l'écoulement. A vitesse de cisaillement

moyenne, les contacts devenant frictionnels, des chaînes de force dynamiques se créent, ce qui augmente drastiquement la résistance à l'écoulement de la suspension, tandis qu'aux hautes vitesses de cisaillement, le coefficient de friction entre particules diminue à nouveau, entraînant de la rhéofluidification.

Il est évident que l'utilisation d'additifs organiques s'adsorbant en surface des particules complique les interprétations en modifiant les interactions entre particules, ponts tridimensionnels, répulsion électro-stérique, lubrification externe, pour n'en citer que quelques-unes. Il est à supposer que les solutions suspendantes contenant tous ces additifs ont-elles-aussi une rhéologie complexe, comme en témoigne les mousses ou autres gels qui sont souvent des matériaux au comportement non-newtonien possédant un seuil d'écoulement.

### **I.3.2 Approche mécanique**

#### ***I.3.2.1 Eléments théoriques***

Afin de pouvoir comprendre le comportement d'un fluide et le prédire, il est nécessaire d'utiliser la mécanique des milieux continus et d'exprimer une loi de comportement. Cette relation reliant le tenseur des contraintes au tenseur des vitesses de déformations est caractéristique du fluide étudié. Le tenseur des contraintes, appelé tenseur des contraintes de Cauchy, se décompose en deux termes : la pression hydrostatique  $p$  et la partie déviatorique  $s$ . On obtient :

$$\sigma = -pI + s \quad (1)$$

où  $I$  est le tenseur identité. La pression hydrostatique  $p$  se calcule avec la trace du tenseur des contraintes, éq (1).

$$p = \frac{1}{3} \text{tr}(\sigma) \quad (2)$$

Le tenseur des vitesses de déformations, appelé  $D$  ou  $\dot{\varepsilon}$  est par définition la partie symétrique du gradient de vitesse. Il est calculé à l'aide l'éq (3) :

$$\dot{\varepsilon} = D = \frac{1}{2} (\nabla u + \nabla u^T) \quad (3)$$

Il est usuel de séparer le tenseur  $D$  en la somme d'un tenseur diagonal représentant la dilatation du fluide, tenseur qui sera souvent considéré nul (incompressibilité) et d'un tenseur

déviatorique  $\dot{\gamma}$ . On peut alors retrouver le scalaire qui représente la vitesse de déformation généralisée à l'aide de la formule

$$\dot{\gamma} = \sqrt{2 \sum_{i,j} \dot{\gamma}_{ij}^2} \quad (4)$$

En 2D, dans le cas de deux plans de surface  $S$  en mouvement, de normale  $\vec{n} = \vec{e}_2$  et tangente  $\vec{t} = \vec{e}_1$  et exerçant une force  $\vec{F}$  dans la direction 1, ou  $-\vec{F}$  pour le plan du bas, la vitesse varie uniquement selon l'axe 2. Ainsi, la vitesse de cisaillement s'écrit sous forme scalaire

$$\dot{\epsilon}_{12} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_1}{\partial 2} \right) = \frac{1}{2} \dot{\gamma}$$

et le vecteur contrainte de cisaillement s'écrit

$$\sigma \vec{e}_2 = \frac{\vec{F}}{S} = \sigma_{22} \vec{e}_2 + \sigma_{12} \vec{e}_1 = \sigma_n \vec{e}_2 + \sigma_t \vec{e}_1$$

or  $\sigma_n$  est ici égal à  $-p$ , puisque le fluide est incompressible. Par ailleurs, une couche s'écoulant à la vitesse  $\vec{v}$  entre deux couches subit des contraintes l'accélérant et la ralentissant, par la couche supérieure et inférieure respectivement. Pour un fluide newtonien, par définition, les forces tangentiels sont proportionnelles au gradient de vitesse. Ainsi

$$\sigma_t = 2\eta \frac{\partial v_1}{\partial 2} = \eta \dot{\gamma} \quad (5)$$

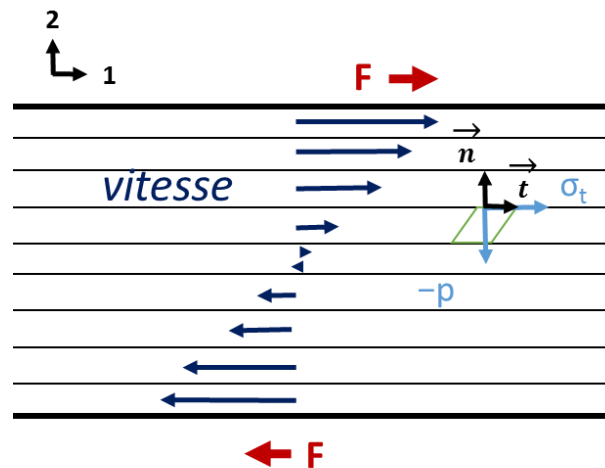


Figure 5 Vitesse de cisaillement et contrainte de cisaillement en 2D

En dimension 3 on obtient l'éq (6)

$$\begin{aligned}
\varepsilon = D &= \begin{pmatrix} \frac{\partial u_x}{\partial x} & \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_y}{\partial x} + \frac{\partial u_x}{\partial y} \right) & \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_z}{\partial x} + \frac{\partial u_x}{\partial z} \right) \\ \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_y}{\partial x} + \frac{\partial u_x}{\partial y} \right) & \frac{\partial u_y}{\partial y} & \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_z}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial z} \right) \\ \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_z}{\partial x} + \frac{\partial u_x}{\partial z} \right) & \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_z}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial z} \right) & \frac{\partial u_z}{\partial z} \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} \frac{\partial u_x}{\partial x} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial u_y}{\partial y} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial u_z}{\partial z} \end{pmatrix} + \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & \left( \frac{\partial u_y}{\partial x} + \frac{\partial u_x}{\partial y} \right) & \left( \frac{\partial u_z}{\partial x} + \frac{\partial u_x}{\partial z} \right) \\ \left( \frac{\partial u_y}{\partial x} + \frac{\partial u_x}{\partial y} \right) & 0 & \left( \frac{\partial u_z}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial z} \right) \\ \left( \frac{\partial u_z}{\partial x} + \frac{\partial u_x}{\partial z} \right) & \left( \frac{\partial u_z}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial z} \right) & 0 \end{pmatrix} \\
&= \frac{1}{2} \dot{\gamma} \quad (6)
\end{aligned}$$

### **I.3.2.2 Fluides à seuil usuels**

La notion de seuil est fondamentale dans le cas des pâtes pour extrusion. Sans seuil, les pâtes ne maintiendraient pas leur structure une fois mises en forme. Les fluides à seuils sont nombreux, les pâtes alimentaires, les mortiers, les pâtes de céramiques, certaines mousses ou autre solides mous. Les fluides à seuils sont représentés par différentes lois constitutives, le modèle d'Herschel-Bulkley, celui de Bingham, des modèles thixotropes ou encore des modèles purement plastiques. Le point commun entre tous ces modèles est l'existence d'une contrainte critique à partir de laquelle le matériau commence à s'écouler, c'est la notion de seuil.

Les fluides de Bingham présentent un seuil, puis s'écoule avec une viscosité constante une fois ce seuil dépassé. Ils sont décrits (sous forme condensée) par la loi de comportement éq (7), où  $\sigma_s$  est la contrainte seuil du fluide,  $\eta_p$  la viscosité plastique du fluide en Pa.s et  $\dot{\gamma}$  la vitesse de cisaillement en s<sup>-1</sup>.

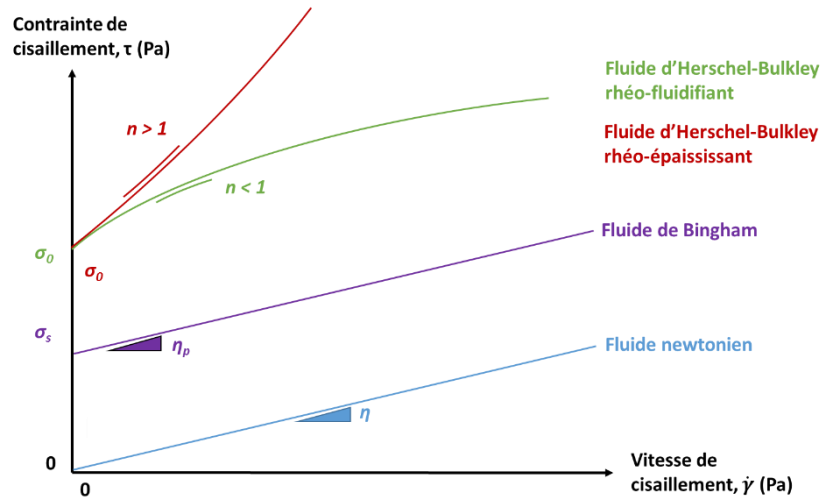
$$\sigma = \left( \frac{\sigma_s}{\dot{\gamma}} + \eta_p \right) \dot{\gamma} \quad (7)$$

On peut aussi mentionner les fluides d'Herschel-Bulkley. Ceux-ci présentent aussi un seuil ainsi que la particularité d'avoir ensuite un comportement en loi puissance avec la vitesse de cisaillement. Ces fluides sont décrits par l'éq (8), où  $\sigma_0$  est la contrainte plastique,  $k$  sa

consistance en  $\text{Pa.s}^{-n}$  et  $n$  un indice de pseudo-plasticité. Selon la valeur de l'indice de pseudo-plasticité on pourra parler de fluides rhéo-épaississants ( $n > 1$ ) ou rhéo-fluidifiants ( $n < 1$ ).

$$\sigma = \left( \frac{\sigma_0}{\dot{\gamma}} + k \dot{\gamma}^{n-1} \right) \dot{\gamma} \quad (8)$$

Les fluides à seuil présentent la particularité d'avoir une contrainte non nulle pour  $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ , c'est ce qu'on appelle le *seuil d'écoulement*. Des rhéogrammes classiques pour des fluides d'Herschel-Bulkley, Bingham et newtonien sont représentés sur la Figure 6.



**Figure 6** Représentation schématique (échelle linéaire) des comportements de fluides usuels, contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement

En plasticité pure, on notera deux conditions, avec  $\sigma_e$  la limite d'élasticité (contrainte de plasticité, seuil)

$$- \text{si } \sigma < \sigma_e \quad , \quad \gamma_{\text{plastique}} = 0 \quad (9)$$

$$- \text{si } \sigma = \sigma_e \quad , \quad \gamma_{\text{plastique}} \neq 0 \quad (10)$$

Il existe plusieurs critères conventionnels pour l'initiation de la déformation plastique, celui de Tresca (éq (11)) et celui de Von Mises (éq (12)) pour les plus usuels. Le critère de Von Mises est un critère de plasticité énergétique, définissant le maximum d'énergie élastique que peut emmagasiner le matériau avant d'atteindre le domaine plastique. Le critère de Tresca considère la limite entre les domaines atteinte, dès lors que l'une des trois contraintes de cisaillement atteint la limite élastique. Les deux critères sont équivalents pour des sollicitations unidimensionnelles dans les directions principales.

$$\sigma_e = \max(|\sigma_I - \sigma_{II}|, |\sigma_{II} - \sigma_{III}|, |\sigma_{III} - \sigma_I|) \quad (11)$$

$$\sigma_e = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{(\sigma_I - \sigma_{II})^2 + (\sigma_{II} - \sigma_{III})^2 + (\sigma_{III} - \sigma_I)^2} \quad (12)$$

### I.3.3 Rhéométrie capillaire

#### I.3.3.1 Eléments de théorie

Les techniques de rhéométrie rotationnelle ne sont pas nécessairement les plus adaptées à l'étude de matériaux pâteux visant à être extrudés. Les rhéomètres rotationnels engendrent des écoulements de cisaillement alors que l'extrusion de pâtes céramiques met en jeu un écoulement majoritairement élongationnel (idem pour les rhéomètres capillaires). Souvent, la faible friction des pâtes aux parois devant leur seuil, réduit les effets de cisaillement, alors que les restrictions de section amplifient les effets d'élongation. Par ailleurs, les systèmes pâteux pour extrusion présentent des consistances élevées et les mesures à haute vitesse de cisaillement en géométrie rotationnelle peuvent induire des inhomogénéités d'écoulement (bande de cisaillement, glissement, fracturation) [24], [25], [26].

Vu autrement, la technique de mesure la plus descriptive du procédé est également logiquement la rhéométrie capillaire ou en extrusion. Le rhéomètre capillaire fonctionne à l'aide d'un piston, coulissant dans un fourreau et poussant la pâte au travers d'une filière (ou capillaire) de diamètre  $D$  et de longueur  $L$  ; une représentation schématique est proposée sur la Figure 7. Pour faciliter les résolutions, les hypothèses de base sont que l'écoulement est considéré isotherme, adhérent aux parois (ce qui est rare pour les pâtes céramiques, nous y reviendrons par la suite), sans rotations, et le fluide est supposé incompressible. La vitesse imposée par le piston et la géométrie de la filière capillaire permettent de déterminer les vitesses de cisaillement dans la filière. Dans le cas d'un fluide newtonien, l'expression de la vitesse de cisaillement à la paroi est donnée par l'éq (13), où  $Q_v$ , est le débit volumique associé à la vitesse d'écoulement du matériau au travers de la géométrie de la filière de rayon  $R$ . On généralise alors à tous les fluides la définition de la vitesse de cisaillement *apparente*, définie par :

$$\dot{\gamma}_{app} = \frac{4}{\pi} \frac{Q_v}{R^3} \quad (13)$$

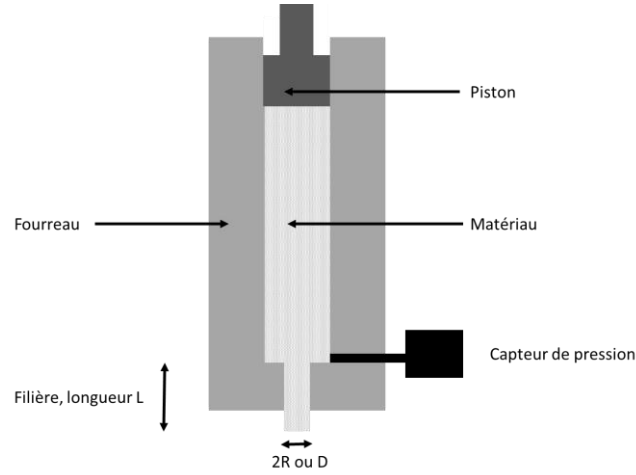


Figure 7 Représentation schématique d'un rhéomètre capillaire

La résolution des équations de conservation de la quantité de mouvement permettent de calculer la contrainte de cisaillement, en connaissant la pression générée par l'écoulement. Le capteur de pression mesure la perte de charge en amont de la filière ; on notera que la pression mesurée ainsi n'est pas la pression résultant de l'écoulement dans la filière mais la pression totale. Il est nécessaire de répéter l'expérience avec plusieurs longueurs de filières, de même diamètre, afin d'estimer les pressions d'entrée dues à la réduction de section et les soustraire au signal. Ce sont les corrections de Bagley (voir section II.4.1.3 pour la méthodologie détaillée). La contrainte de cisaillement apparente est donnée par l'éq (14), où  $L$  est la longueur de la filière,  $\Delta P_{tot}$  la perte de charge totale et  $r$  le rayon (compris entre 0 et  $R$ ). L'éq (15) donne la contrainte de cisaillement réelle avec  $\Delta P_c$  la perte de charge corrigée [27], [28].

$$\tau_{app}(r) = \frac{r}{2} \frac{\Delta P_{tot}}{L} \quad (14)$$

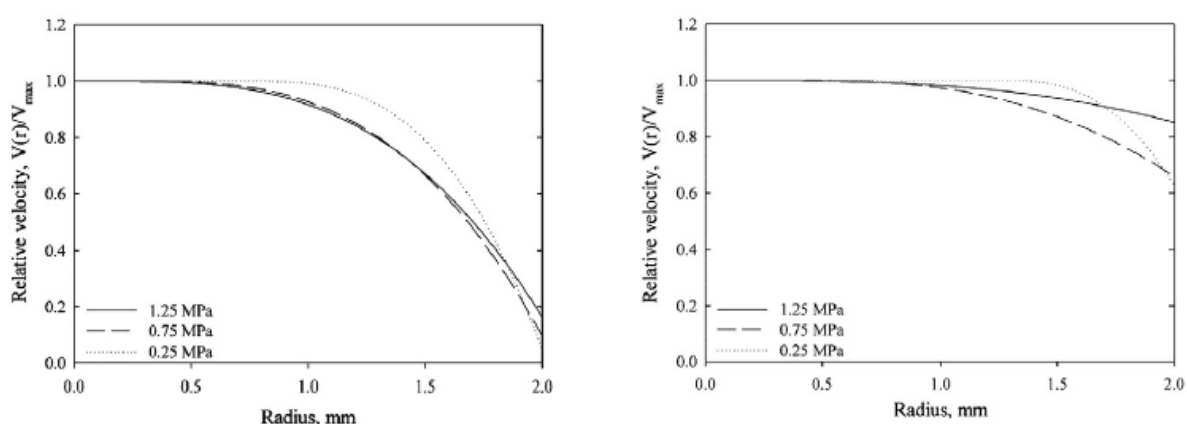
$$\tau_w(r) = \frac{r}{2} \frac{\Delta P_c}{L} \quad (15)$$

Le calcul de la vitesse de cisaillement apparente est effectué en supposant le fluide newtonien. Il est nécessaire de prendre en compte un profil de vitesse non-newtonien, en d'autres termes non parabolique. C'est le but de la correction de Weissenberg-Rabinowitsch, éq (16), avec  $w$  la pente de la courbe  $\ln(\dot{\gamma}_{app})$  vs  $\ln(\tau_w(r = R))$  et  $\dot{\gamma}_{app}$  de l'éq (13).

$$\dot{\gamma}_w = \frac{1}{4} \dot{\gamma}_{app} [3 + w] \quad (16)$$

### ***1.3.3.2 Principaux résultats pour des matériaux pâteux***

Blackburn et al. [29] ont mis en évidence le profil non-parabolique de l'écoulement d'une suspension de zircone chargée à plus de 50% en volume et contenant un mélange de polymères jouant le rôle de phase liquide (Figure 8). Ils ont ainsi pu montrer que cet effet est d'autant plus prononcé que la pâte est concentrée. D'autres auteurs ont aussi constaté cette augmentation du glissement avec la concentration [30]. Leurs données expérimentales étaient correctement décrites par un modèle d'Herschel-Bulkley.



**Figure 8** Profils de vitesse basés sur les vitesses de glissements déterminées à l'aide d'une analyse de Mooney (méthodologie expliquée page suivante) obtenue pour différentes contraintes de cisaillement 1,25MPa, 0,75MPa et 0,25MPa et en fonction de l'éloignement du centre de la filière [29]

Plusieurs auteurs ont aussi eu recours au modèle d'Herschel-Bulkley pour décrire le comportement de leurs matériaux pâteux dans un capillaire. Notamment Sirat et al. pour des pâtes aqueuses d'argile [31], Reed et al. pour des pâtes de nitrure d'aluminium suspendu dans des polyéthylènes de hautes ou ultra hautes masses moléculaires [32]. Certains auteurs ont cependant préféré un modèle en loi puissance pour décrire leur données mais ce modèle ne rend pas compte du seuil pour des vitesses de cisaillement approchant zéro, c'est le cas de Forzati et al. [27] où un modèle d'Herschel-Bulkley aurait été plus judicieux pour leur pâte de  $\text{TiO}_2$ .

Néanmoins, les sources d'erreurs par le biais de cette technique peuvent être importantes : non-homogénéité de l'écoulement, instabilités, compressibilité du fluide, dissipation visqueuse aux vitesses élevées et correction d'entrée approximative. Enfin, du

glissement aux parois peut apparaître pour des fluides à la viscosité élevée, les pâtes par exemple [33], [34].

Afin de corriger le glissement aux parois, de nombreux auteurs ont recours à l'analyse de Mooney, qui fait l'hypothèse que la vitesse de glissement dépend uniquement de la contrainte tangentielle à la paroi. Ce type d'analyse permet de confirmer que les plateaux observés sur les pressions d'extrusion au-delà d'une vitesse critique sont dus au glissement [29]. Pour cette analyse il s'agit de tracer les vitesses de cisaillement apparentes, mesurées pour des contraintes de cisaillement égales, en fonction du diamètre de la filière, comme indiqué sur la Figure 9 pour une pâte contenant 52,5%<sub>vol</sub> de ZrO<sub>2</sub> dans un mélange de polymères. Comme on peut le voir, pour des contraintes inférieures à 1 MPa, il semble que le glissement soit absent puisque la vitesse de cisaillement apparente reste constante. En revanche pour des contraintes plus élevées la vitesse de cisaillement apparente est proportionnelle au diamètre de la filière et indique un glissement pour les plus gros diamètres [29]. La littérature fait mention de plusieurs équations pour parvenir à calculer la vitesse de glissement. Dans le premier article traitant du glissement, Mooney [35], a abouti à l'éq (17), où la vitesse de glissement est directement proportionnelle à la contrainte de cisaillement aux parois.

$$V_{slip} = \beta \tau_w \quad (17)$$

Kaylon et al. [36] ont remarqué que cette loi n'est pas vérifiée dans les cas où le fluide suspendant était non-newtonien et ont pris en compte cet écart en rajoutant un exposant à la contrainte de cisaillement, éq (18). Cet exposant prendrait aussi en compte les propriétés globales du matériau et des poudres.

$$V_{slip} = \beta \tau_w^n \quad (18)$$

Lam et al. [30] ont quant à eux proposé une expression intégrant directement la charge volumique de la pâte ou suspension dans leur modèle de glissement, éq (19).

$$V_{slip} = \beta (\tau_w \sqrt{\Phi})^n \quad (19)$$

Enfin Jastrzebski [37] a constaté que la vitesse de glissement serait inversement proportionnelle au carré du rayon de la filière, bien que critiqué et proscrit par Wilson et Martin pour être purement empirique [38].

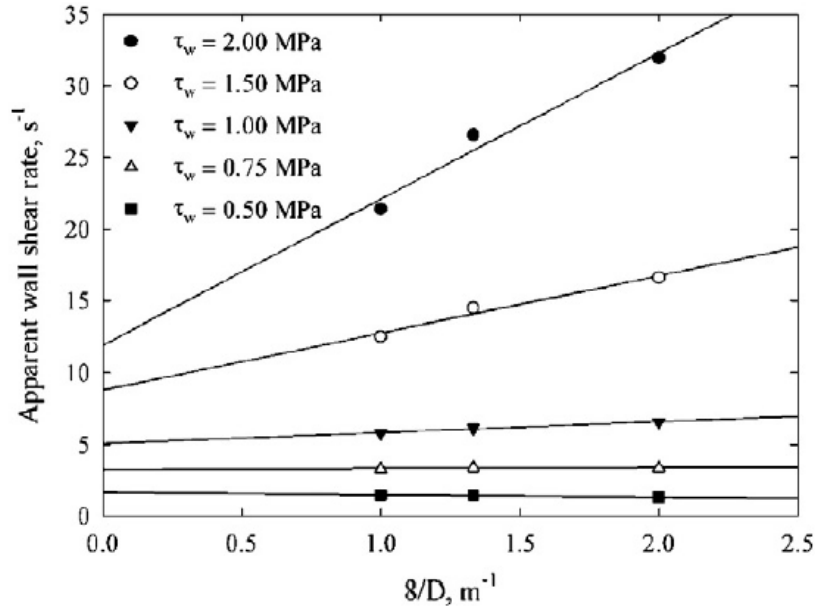


Figure 9 Analyse de Mooney [29]

Pour finir, d'autres auteurs ont préféré utiliser des modèles diphasiques pour décrire le comportement de leurs matériaux, en distinguant le comportement du squelette granulaire et celui de la phase liquide. Comme par exemple Poitou et al. [39], pour des pâtes de  $\text{TiO}_2$  suspendues dans une phase aqueuse visqueuse. Ils ont supposé un modèle pseudo-plastique en loi puissance pour la partie granulaire et un modèle newtonien pour la pâte, avec une filtration de la phase liquide décrite par la loi de Darcy (éq (20)), où  $p$  est la pression,  $v_f$  et  $v_s$  sont les vitesses respectives du fluide et du squelette granulaire,  $\eta_w$ , la viscosité du fluide, et  $k_p$  le coefficient de perméabilité du squelette granulaire. Ils ont obtenu une bonne corrélation avec leurs données expérimentales. Lantéri et al. [17] ont aussi utilisé cette approche pour une pâte d'alumine chargée entre 50%<sub>vol</sub> et 70%<sub>vol</sub> dans un polyéthylène basse densité additivé, en vue d'un procédé de mise en forme par injection.

$$v_f - v_s = \frac{-k_p}{\eta_w} \text{grad } p \quad (20)$$

### I.3.4 Rhéométrie en extrusion

Une autre façon d'étudier des matériaux pâteux est d'utiliser la rhéométrie en extrusion. Le principe de fonctionnement d'une extrudeuse piston est analogue à celui d'un rhéomètre capillaire, un piston couissant dans un fourreau pousse le matériau à tester au travers d'une filière dont la géométrie est connue. L'intérêt de cette approche réside dans la possibilité de prédire la pression d'extrusion globale, avec l'utilisation de modèles judicieux. A contrario, les dépouillements de rhéométrie capillaire, lorsqu'ils s'y prêtent, permettent de prédire avec précision uniquement l'écoulement dans la filière.

#### I.3.4.1 Approche empirique

Le modèle le plus répandu et rencontré dans le domaine de l'extrusion de céramiques est celui de Benbow-Bridgwater, un modèle empirique basé sur des considérations phénoménologiques. Ces derniers ont choisi de voir la pression totale comme la contribution d'une pression en entrée de filière et une pression due à l'écoulement dans la filière. Si le matériau est parfaitement plastique, alors le terme d'entrée devrait s'écrire [40], [41] :

$$P_e = 2(\sigma_0 + V) \ln\left(\frac{D_0}{D}\right) \quad (21)$$

où  $\sigma_0$  est un seuil de plasticité en entrée de filière,  $D_0$  et  $D$  les diamètres du fourreau et de la filière respectivement et  $V$  la vitesse de sortie de l'extrudat. De nombreux expérimentateurs ont cependant constaté que des facteurs correctifs étaient nécessaires afin de mieux prédire la pression d'entrée, éq (22).

$$P_e = 2(\sigma_0 + \alpha V^m) \ln\left(\frac{D_0}{D}\right) \quad (22)$$

où  $\alpha$  et  $m$  sont des paramètres de raffinement du modèle [41], [18], [42], [43], [44], [45].

Une deuxième considération provient du fait que les pâtes chargées glissent contre les parois des capillaires. Ainsi, le matériau s'écoule comme un bouchon glissant contre des parois lubrifiées. Le deuxième terme s'écrit donc [40], [41] :

$$P_l = 4(\tau_0 + \beta V^p) \frac{L}{D} \quad (23)$$

où  $\tau_0$  est une contrainte initiale de cisaillement aux parois,  $\frac{L}{D}$  le rapport d'aspect de la filière et  $\beta$  et  $p$  sont des paramètres de raffinement du modèle qui ont été rajouté après considérations expérimentales.

La forme finale du modèle est donnée par l'éq (24)

$$P_{extrusion} = 2(\sigma_0 + \alpha V^m) \ln\left(\frac{D_0}{D}\right) + 4(\tau_0 + \beta V^p) \frac{L}{D} \quad (24)$$

De nombreux auteurs ont utilisé ce modèle pour décrire leurs pâtes de céramique. On peut citer Labrincha et al. [18], [42], [46], [47], qui ont amplement publié sur des systèmes de déchets céramiques suspendus dans de l'eau additivée ou encore Blackburn et al. [29], [43], [44] et Wilson et al. [41], [45], [48], [49] qui ont publié sur un large panel de matériaux céramiques.

#### ***I.3.4.2 Critiques du modèle et pistes d'améliorations***

Les critiques de ce modèle sont l'utilisation de paramètres n'ayant pas de base physique, comme  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $m$ ,  $p$  ou encore que les paramètres  $\sigma_0$  et  $\tau_0$ , censés représentés des paramètres intrinsèques du matériau, varient avec le diamètre de la filière [48], [49], [50], [51]. Certains auteurs tentent d'apporter une interprétation en comparant les termes  $\alpha V^m$  avec  $\sigma_0$  et  $\beta V^p$  avec  $\tau_0$  respectivement. Ces auteurs se réfèrent à ces termes comme à une *contrainte seuil dynamique globale* et à une *contrainte de cisaillement dynamique de la couche lubrifiée* [46], [52]. Cette analyse peut apporter des explications légitimes pour un système donné, en prenant la mesure des contributions dues aux paramètres normalement intrinsèques du matériau ( $\sigma_0$  et  $\tau_0$ ), et des termes liés à un cisaillement plus important qu'escompté par le modèle (termes dépendant de  $V$ ).

Face à ces difficultés à s'affranchir de la variation des paramètres du modèle avec le diamètre de filière, et à la complexité de l'interprétation physique de ses constituants, certains auteurs ont utilisé d'autres approches. Horrobin et Nedderman [53] se sont intéressés à la modélisation par éléments finis de la pression d'entrée pour un matériau isotrope parfaitement plastique. Ils sont parvenus à une expression idéale dépendant uniquement de la contrainte seuil du matériau  $\sigma_y$  et de l'angle  $\phi$  en radians formé par la pâte au niveau des zones mortes, Figure 10. L'expression est donnée par l'équation (25).

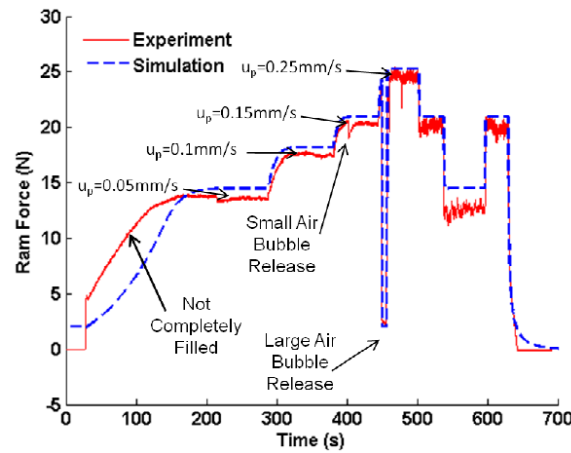
$$\frac{P_e}{\sigma_y} = 1.47 + 0.796 \left( \sqrt{(1.85\phi)^2 + 1} - 1 \right) \quad (25)$$

Comme l'indique la Figure 10, les zones mortes sont des zones de fracturation de la pâte par l'apparition d'une bande de cisaillement, permettant à la pâte de s'écouler du fourreau à la filière en dépensant moins d'énergie.



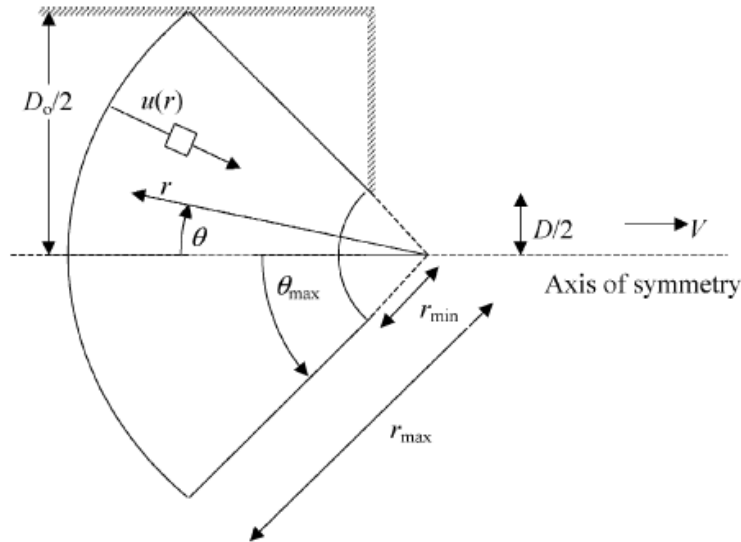
**Figure 10** Schématisation des zones mortes en extrusion (en vert)

Li et al. [54], [55], ont aussi développé des codes de prédictions basés sur le modèle d'Herschel-Bulkley avec une bonne précision, comme indiqué sur la Figure 11, en ajoutant une vitesse de cisaillement critique dans la loi constitutive. Leur modèle avait aussi été enrichi par de la friction, comme cela avait déjà été considéré par Toutou et al. [56], [57].



**Figure 11** Résultats expérimentaux (rouge) et de simulations (pointillés bleus) pour une pâte d'alumine en base aqueuse, décrite par un modèle d'Herschel-Bulkley avec,  $\tau_0=0,45 \text{ kPa}$ ,  $n=0,46$  et  $k=0,1 \text{ Pa.s}^{-n}$  et une vitesse de cisaillement critique égale à  $10 \text{ s}^{-1}$  [54]

Enfin le modèle d'Herschel-Bulkley a aussi été considéré pour décrire la pression en entrée de filière, malgré un glissement important constaté dans le cas des pâtes fortement chargées. C'est le cas de Zheng et al. [50], Zhou et al.[28], et Basterfield et Adams [58], qui ont opté pour cette approche.



**Figure 12** Schématisation de l'écoulement à l'entrée de la filière de diamètre  $D$ , avec une vitesse de sortie de l'extrudât  $V$  et un fourreau de diamètre  $D_0$  [58]

Adams et Basterfield [58], ont supposé un écoulement radialement convergent du fourreau vers la filière comme indiqué sur la Figure 12. L'écoulement est supposé incompressible, suffisamment lent pour négliger les effets inertiels et sans rotation. En résolvant sous ces hypothèses l'équation de conservation de la masse, et en négligeant le terme de pression supplémentaire dû au passage d'un écoulement conique convergent vers un écoulement cylindrique de type bouchon ils obtiennent pour la perte de charge à l'entrée du convergent :

$$P_e = 2\sigma_y \ln\left(\frac{D_0}{D}\right) + A \cdot k_u \left(\frac{2 \cdot V}{D}\right)^n \left(1 - \left(\frac{D}{D_0}\right)^{3n}\right) \quad (26)$$

où

$$A = \frac{2}{3n} (\sin \theta_{max} (1 + \cos \theta_{max}))^n \quad (27)$$

avec  $\sigma_y$  le seuil élongationnel, et  $k_u$  la consistance élongationnelle. L'angle  $\theta_{max}$  ne peut être connu sans imagerie de l'écoulement, mais une bonne approximation est de prendre un angle de  $45^\circ$  [53], [58]. Par ailleurs les auteurs ont montré que ce modèle est peu sensible à la valeur

de  $\theta_{max}$ . Le détail de l'obtention de cette expression est donné dans l'annexe 0 ainsi que les variations de  $A$  avec celles de  $\theta_{max}$  en annexe VII.3.1.

Enfin Reed et al. ont apporté une contribution intéressante en utilisant l'approche d'Adams et Basterfield pour la pression d'entrée [59] et un second modèle d'Herschel-Bulkley pour la filière [32]. Malgré une bonne précision obtenue par cette démarche, il faudrait cependant reprendre l'analyse de Mooney évoquée dans la section I.3.3.2 pour être parfaitement rigoureux [43].

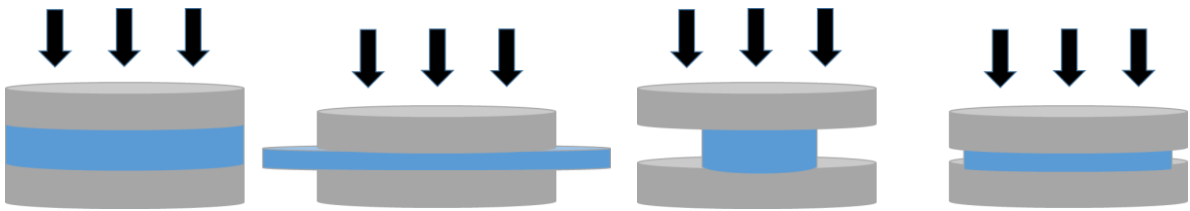
### **I.3.5 Rhéométrie en écrasement**

L'étude des matériaux pâteux est toujours en développement et se distingue par la complexité des phénomènes mis en jeu sur les systèmes réels. En effet, le glissement [24], [33], l'essorage [60], la friction [56], [57], sont des phénomènes qui rendent parfois difficile la transposition des résultats obtenus d'un outil à un autre [48]-[50]. L'écoulement dans une filière d'extrusion semble être une contribution de glissement et de cisaillement [30]-[38], tandis que l'entrée du matériau dans la filière semble être gouvernée par un écoulement élongationnel, couplé à du cisaillement et du glissement [49]-[58]. Des essais permettant un meilleur contrôle des conditions d'interface et des conditions aux limites semblent donc propices à l'étude de ces matériaux. L'essai d'écrasement (squeeze-test, squeezing test, squeeze flow, upsetting) est l'un des candidats pour ces études et a vu son développement s'accroître ces trois dernières décennies pour les pâtes céramiques [61].

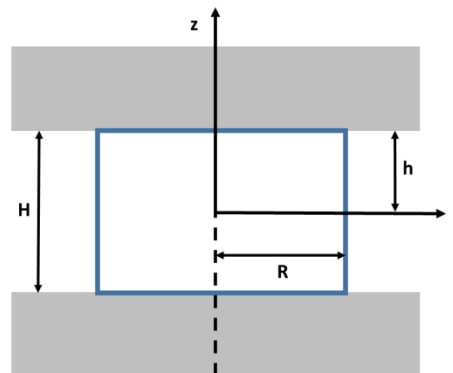
Les essais d'écrasement sont des essais où le matériau est forcé à s'écouler entre deux plateaux parallèles. Le matériau écrasé s'écoule de manière majoritairement élongationnelle vers l'extérieur des plateaux. Deux variantes de l'essai sont communément réalisées :

- à surface constante, où échantillon et plateaux ont le même rayon. Le matériau est ainsi éjecté à l'extérieur des plateaux de compression Figure 13,
- à volume constant, où le volume de l'échantillon demeure entre les plateaux pendant toute la durée de l'essai Figure 13.

Les conventions géométriques qui seront utilisées dans la suite de cette partie sont renseignées sur la Figure 14.



**Figure 13** Représentation schématique des essais d'écrasement à surface constante à gauche et à volume constant à droite, plateaux de compression en gris, matériau en bleu [61]



**Figure 14** Convention des légendes et notations pour la partie théorique [61]

L'intérêt de cet essai est qu'il est simple à mettre en place et permet un contrôle relativement aisé des conditions aux limites. Les conditions aux interfaces échantillon-plateaux sont essentielles, puisqu'elles influent sur l'écoulement du matériau. Les deux cas idéaux sont le glissement parfait et l'adhérence totale. En pratique, c'est souvent un glissement partiel qui est observé, plutôt qu'un glissement parfait. Les champs de vitesses dans les deux cas idéaux sont représentés sur la Figure 15. L'idée étant comme en rhéométrie traditionnelle, d'imposer une force ou une déformation et de mesurer la déformation, respectivement la force résultante, puis de comparer ces résultats à des modèles existants dans la littérature, afin d'en extraire les paramètres d'écoulement intrinsèques au matériau.

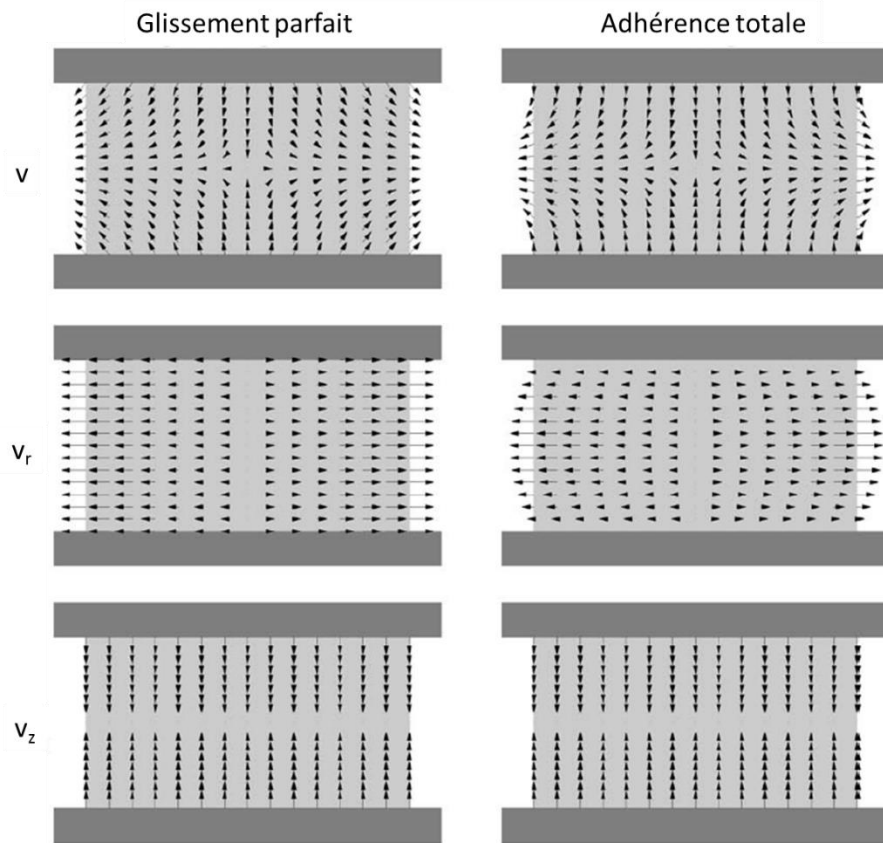


Figure 15 Schématisation des champs de vitesse idéaux [61]

### I.3.5.1 Eléments théoriques

#### I.3.5.1.a Cas du glissement parfait

Dans le cas du glissement parfait, une solution analytique exacte au problème existe. En pratique un glissement parfait est difficile à atteindre, même à l'aide d'huile ou de lubrifiants, pouvant par ailleurs interagir avec le matériau. On notera cependant qu'expérimentalement il est plus aisé de maîtriser une adhérence parfaite grâce à l'utilisation de papier abrasif.

Grâce à l'axi-symétrie du problème, on peut supposer que  $v_\theta = 0$  et que le matériau ne subit pas de torsion, ainsi

$$\tau_{\theta z} = \tau_{\theta r} = 0.$$

Par ailleurs dans le plan de symétrie selon  $z$  ( $z=0$ ) on a

$$v_z = 0 \quad \text{et} \quad \sigma_{rz} = \tau_{rz} = 0$$

à l'interface supérieure ( $z = h = H/2$ ) et de par le glissement, on a

$$v_z = \dot{h} = \frac{\dot{H}}{2} \quad \text{et} \quad \sigma_{rz} = \tau_{rz} = 0$$

enfin sur l'axe de symétrie selon  $r$  ( $r=0$ ) on a

$$v_r = 0 \quad \text{et} \quad \sigma_{rz} = \tau_{rz} = 0$$

Sur la surface libre en  $r=R$  on néglige la pression atmosphérique et la courbure.

Le champ de vitesse peut s'exprimer de la façon suivante

$$v = \begin{pmatrix} v_r \\ v_\theta \\ v_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\dot{\varepsilon}r}{2} \\ 0 \\ \dot{\varepsilon}z \end{pmatrix} \quad (28)$$

et on peut écrire

$$D = \begin{pmatrix} -\frac{\dot{\varepsilon}}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\dot{\varepsilon}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \dot{\varepsilon} \end{pmatrix} \quad (29)$$

$$s = \tau = 2\eta(\dot{\gamma}) \begin{pmatrix} -\frac{\dot{\varepsilon}}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\dot{\varepsilon}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \dot{\varepsilon} \end{pmatrix} \quad (30)$$

Enfin en écrivant les équations de conservation du moment et avec les hypothèses effectuées il apparait

$$\sigma_{zz} = 2\eta(\dot{\gamma}) \left( \dot{\varepsilon} + \frac{\dot{\varepsilon}}{2} \right) = 3\eta(\dot{\gamma})\dot{\varepsilon} \quad (31)$$

avec  $\eta(\dot{\gamma})$  la relation reliant l'évolution de la fonction viscosité avec la vitesse de cisaillement.

On retrouve donc la relation de Trouton (à noter que  $\dot{\gamma} = \sqrt{2 \sum_{i,j} \dot{\gamma}_{ij}^2}$  donne ici  $\dot{\gamma} = \sqrt{3}|\dot{\varepsilon}|$ ).

Dans le cas d'un fluide newtonien on aura  $\eta(\dot{\gamma}) = cte$ . La force s'obtient par intégration de  $\sigma_{zz}$  sur la surface de contact [61].

### ***1.3.5.1.b Cas de l'adhérence***

Comme pour le cas d'écrasement avec glissement parfait, grâce à l'axi-symétrie du problème, on peut supposer que  $v_\theta = 0$  et que le matériau ne subit pas de torsion, ainsi

$$\tau_{\theta z} = \tau_{\theta r} = 0$$

Par ailleurs dans le plan de symétrie selon  $z$  ( $z=0$ ) on a  $v_z = 0$

à l'interface supérieure ( $z = h = H/2$ ) on aura cette fois, de par l'adhérence totale,

$$v_z = \dot{h} = \frac{\dot{H}}{2} \quad \text{et} \quad v_r = v_\theta = 0$$

enfin sur l'axe de symétrie selon  $r$  ( $r=0$ ) on a

$$v_r = 0 \quad \text{et} \quad \sigma_{rz} = \tau_{rz} = 0$$

Sur la surface libre en  $r=R$  on peut toujours négliger la pression atmosphérique mais cette fois on aura une courbure qui peut s'exprimer au travers de la contrainte normale

$$\sigma_{nn} = \Gamma \left( \frac{1}{r(z)} + \frac{1}{\Psi(z)} \right) \quad \text{et la contrainte tangentielle } \sigma_{nt} = 0$$

où  $\Psi(z)$  est le rayon de courbure de la surface dans le plan  $r$ - $z$  comme indiqué sur la Figure 16, et  $\Gamma$  la tension à l'interface (négligée dans le cas du glissement ou pour de grandes contraintes visqueuses).

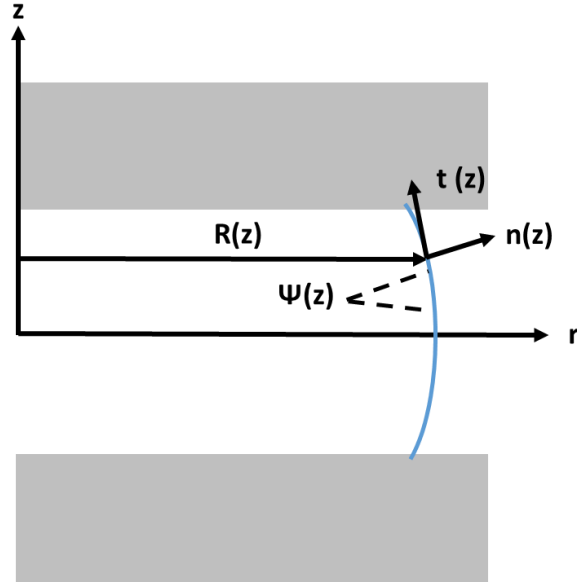


Figure 16 Déformation du matériau pour un essai avec adhérence et définition des notations [61]

Le champ de vitesse peut s'exprimer de la façon suivante

$$v = \begin{pmatrix} v_r \\ v_\theta \\ v_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} \dot{h} r f'(z, t) \\ 0 \\ \dot{h} f'(z, t) \end{pmatrix} \quad (32)$$

avec  $f(z, t)$  une vitesse axiale adimensionnée, et  $f'$  sa dérivée partielle par rapport à  $z$ .

Dans le cas newtonien, le champ de vitesse répondant aux conditions aux limites donne pour la fonction  $f$

$$f(z, t) = \frac{z}{2h} \left( 3 - \frac{z^2}{h^2} \right) \quad (33)$$

on obtient le champ de vitesse

$$v = \begin{pmatrix} v_r \\ v_\theta \\ v_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{3}{4} r \left( \frac{z^2}{h^2} - 1 \right) \\ 0 \\ \frac{1}{2} z \left( 3 - \frac{z^2}{h^2} \right) \end{pmatrix} \quad (34)$$

il en découle

$$D = \frac{3\dot{h}}{4h} \begin{pmatrix} \frac{z^2}{h^2} - 1 & 0 & \frac{rz}{h^2} \\ 0 & \frac{z^2}{h^2} - 1 & 0 \\ \frac{rz}{h^2} & 0 & 2\left(1 - \frac{z^2}{h^2}\right) \end{pmatrix} \quad (35)$$

et une vitesse de cisaillement généralisée de la forme

$$\dot{\gamma}(r, z) = \frac{3\dot{h}}{h^3} \sqrt{\frac{r^2 z^2 + 3(h^2 - z^2)^2}{2}} \quad (36)$$

le champ de pression s'écrit alors

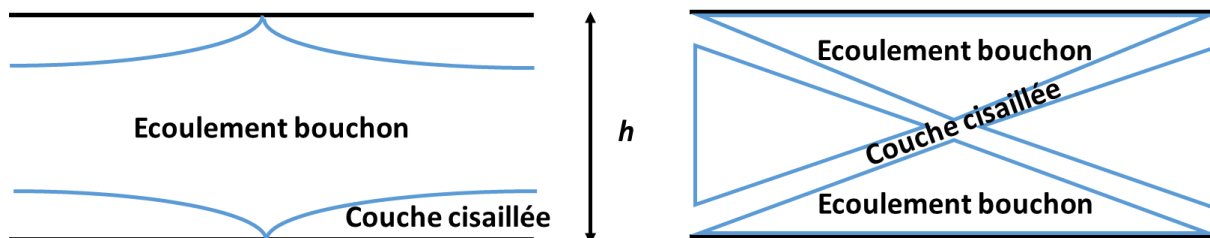
$$p(r, z) = \frac{3\dot{h}}{4h} \eta \left( \frac{r^2}{h^2} - \frac{2z^2}{h^2} \right) + cste(t) \quad (37)$$

pour poursuivre la résolution il faut alors faire d'autres hypothèses sur le champ de pression aux conditions limites. Par exemple, la condition  $\sigma_{nt} = 0$  n'est pas respectée pour tout  $r, z$ . Une des suppositions souvent rencontrée est que la pression normalisée par rapport à la hauteur  $z$  en  $r=R$  est égale à la pression atmosphérique.

$$\langle p \rangle = \frac{1}{h} \int_0^h p(R, z) dz = p_o \quad (38)$$

Dans d'autres cas, la pression au niveau du bord des plateaux  $(R, h)$  ou au niveau de l'intersection entre son plan de symétrie et sa surface libre  $(R, 0)$ , est prise comme la pression atmosphérique  $p(R, h) = p_o$ . L'erreur induite par cette hypothèse est faible pour des échantillons larges et fins, mais elle devient non négligeable pour des échantillons dont le rapport d'aspect  $\frac{R}{h}$  diminue. L'approche développée ici [61] est consistante avec une théorie souvent utilisée, si l'on admet la condition de l'éq (38). L'approximation de la lubrification considère l'écoulement localement identique à un écoulement parallèle, tout en considérant que la vitesse et le champ de pression varient légèrement avec  $r$  et  $z$ , ce qui permet de négliger les dérivées partielles d'ordre deux sur les vitesses et ainsi simplifier l'expression du champ de pression [61].

De nombreux auteurs ont effectué des résolutions pour des matériaux viscoplastiques. Les premiers furent, Scott [62], [63], Peek [64], Covey et Stanmore [65], qui ont fait appel à cette hypothèse de lubrification et ont supposé l'existence de deux surfaces cisillées, comme indiqué sur la Figure 17. A l'inverse Lipscomb et Denn [66], ont montré que cette hypothèse impliquerait que le volume qui s'écoule comme un bouchon, inclurait le plan de symétrie central dans le cas d'un fluide de Bingham. Wilson a abondé dans leur sens, en supportant la conclusion que les fluides de Bingham devraient dépasser leur seuil sur tout le volume pour ne pas aboutir à des inconsistances cinématiques, avec un plan central ne subissant pas de déformation mais s'écoulant tout de même [67]. Denn a ensuite reconsidéré ses conclusions, suite à la prise en compte de différentes conditions aux limites aux bords des plateaux [68]. Corfield [69] a ensuite montré que l'hypothèse de la lubrification est une bonne estimation du champ de vitesse au premier ordre, et que cette incohérence pouvait être corrigée en incluant un faible taux de déformation au centre. Finalement, cette approximation semble manquer de validité proche des plateaux et au centre de l'échantillon, et les chercheurs sont tombés sur un consensus qu'il ne fallait pas négliger les termes de second ordre comme dans l'approximation de la lubrification, mais bien les considérer comme faibles [61].



**Figure 17** Hypothèse sur les zones cisillées et non cisillées supposées par Scott [62] à gauche et Peek [64] à droite

Adams [70] a ensuite modifié l'approche de Covey [65] pour prendre en compte une contrainte aux extrémités des plateaux. Zwick [71] a effectué une analyse variationnelle avec le modèle d'Herschel-Bulkley et a abouti à deux formulations de la solution, selon le rapport d'aspect de l'échantillon. Enfin Roussel et al. [72], [73], ont proposé une approche pour des matériaux de Bingham en divisant le matériau en une zone cisillée et une zone non cisillée, en posant des champs de vitesse compatibles entre eux. Grâce à un astucieux paramètre de séparation des deux zones, ils ont réussi à aboutir à une formulation de la solution qui peut se réduire au cas de Stefan pour un seuil nul [74]. Pour conclure, de nombreux groupes ont travaillé sur des simulations numériques et ont abouti à différentes distributions des zones cisillées et non cisillées [61], [75], [76], [77], [78], [79].

### 1.3.5.2 Modèles usuels pour les matériaux pâteux

L'état de l'art présenté ici sera focalisé sur les modèles ayant été utilisés sur des matériaux de type pâtes de céramiques, suspensions très concentrées, mortiers et bétons.

#### 1.3.5.2.a Loi puissance

Poitou et al. [80] ainsi que Briscoe et al. [81] ont travaillé sur des pâtes d'alumine et de titane, pour les caractériser en vue de leur extrusion. Les essais ont été menés à surface constante. Afin d'éviter le glissement, du papier abrasif était appliqué sur les plateaux. Un modèle de type loi puissance a été utilisé comme loi constitutive. Sous l'hypothèse de lubrification, l'expression de la force d'écrasement est donnée par l'éq (39).

$$\tau = K\dot{\gamma}^m \quad (39)$$

$$F = 2\pi \left( \frac{2m+1}{m} \right)^m \frac{K}{m+3} \frac{v_o^m}{h^{2m+1}} R^{m+3} \quad (40)$$

où  $K$  est la consistance de la pâte et  $m$  l'exposant de sensibilité à la vitesse de cisaillement.

Le modèle utilisé représente correctement les données expérimentales [80]. Néanmoins, les comportements des pâtes de céramique diffèrent. Comme illustré sur la Figure 18 et la Figure 19 la pâte de  $\text{TiO}_2$  est plus sensible à la variation de vitesse d'écrasement que celle d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , avec une force supérieure pour écraser des échantillons à vitesse faible qu'à vitesse élevée. Ceci est caractéristique du phénomène de migration de phase liquide (voir section 1.3.6).

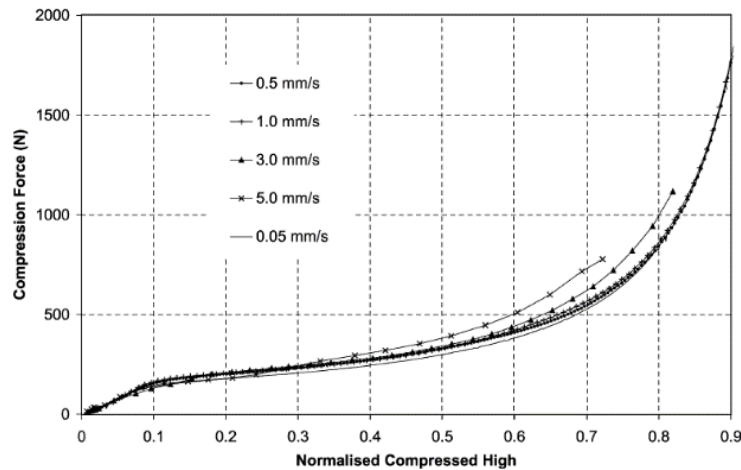


Figure 18 Essais d'écrasement sur une pâte d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  à droite à  $V_{\text{écrasement}} = \text{Cste}$

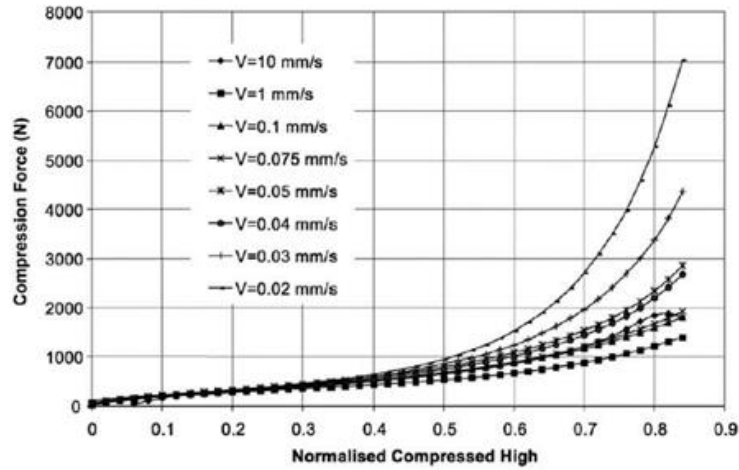


Figure 19 Essais d'écrasement sur une pâte de TiO<sub>2</sub> à  $V_{\text{écrasement}} = \text{Cste}$

#### I.3.5.2.b Modèle de Bingham

Roussel et al. [73] ont proposé un modèle permettant de déterminer les paramètres rhéologiques d'un fluide de Bingham sous écrasement. Le champ de vitesse proposé considère un fluide s'écoulant de manière parfaitement élongationnelle entre deux couches cisillées aux interfaces avec les plateaux. Les plateaux sont supposés adhérents. L'expression de la force d'écrasement obtenue à l'aide de ce modèle est donnée par l'équation (41).

$$F = \frac{-6\pi\eta v_e R^4}{h^3(1-\beta)(2+\beta)^2} - \frac{2\pi K_i R^2(\sqrt{3}\beta h + R)}{h(\beta+2)} \quad (41)$$

Avec  $\eta$  la consistance du matériau,  $v_e$  la vitesse d'écrasement,  $K_i$  le seuil, et le paramètre  $\beta$ , l'une des racines du polynôme de l'équation (42) et solution d'une analyse qui ne sera pas détaillée ici.

$$2\beta^3 - 3\beta(3g+2) + 4 = 0 \quad (42)$$

avec l'expression du nombre de Bingham généralisé,  $g$ , donnée par l'équation (43).

$$g = \frac{\eta v_0 R}{K_i h^2} \quad (43)$$

Lanos et Estellé [82] ont abouti à une autre expression plus complexe de ce modèle lors d'un contact partiellement adhérent. Georgiou et al. [83] ont étudié la réponse de boues semi-

solides en essai d'écrasement et ont proposé un modèle viscoplastique basé sur celui de Bingham. L'originalité de l'approche réside dans la prise en compte de la thixotropie de leur matériau dans la contrainte seuil, éq (44).

$$\tau_0(t) = \tau_y \lambda(t) \quad (44)$$

avec  $\lambda$  la solution de l'équation (45), où  $a$  est le paramètre de restructuration et  $b$  et  $c$  ceux de déstructuration.

$$\frac{D\lambda}{Dt} = a(1 - \lambda) - b\lambda\dot{\gamma}e^{c\dot{\gamma}} \quad (45)$$

La littérature fait référence à d'autres applications du modèle de Bingham aux fluides à seuil et autres matériaux mous [73]-[65]. En revanche, ces formulations de matériaux sont moins intéressantes dans le spectre de notre étude.

#### **1.3.5.2.c Modèle de Herschel-Bulkley et apparentés**

Meeten [84], [85], [86] a réalisé des essais d'écrasement sur des suspensions chargées. Les données recueillies ont été interprétées à l'aide du modèle d'Herschel-Bulkley.

Covey et Stanmore [65] avaient déterminé deux expressions pour la force de compression, dans le cadre d'essais à surface constante et avec plateaux adhérents, en fonction de la valeur du nombre de plasticité local  $S$ , défini par l'équation (46), avec  $\tau_0$  le seuil d'écoulement en cisaillement,  $n$  l'indice de pseudoplasticité,  $R$  le rayon des plateaux,  $k$  la consistance du matériau et  $h$  la hauteur instantanée.

$$S = \frac{Rv_e k^{\frac{1}{n}}}{\tau_0 h^2} \quad (46)$$

Lorsque  $S > 10$ , la force est majoritairement due à la consistance  $k$  du matériau, son expression est approchée par l'équation (47) [65].

$$F = \frac{2\pi R^3}{h} \left[ \tau_0 + \frac{2k}{n+3} \left( \frac{2n+1}{n} \right)^n \left( \frac{RV}{h^2} \right)^n \right] \quad (47)$$

En revanche pour un nombre de plasticité  $S < 0.05$ , la force est principalement due à la contrainte seuil  $\tau_0$ . Son expression est donnée par l'équation (48) [65].

$$F = \frac{2\pi R^3}{h} \left[ \frac{\tau_0}{3} + \frac{n+1}{4n+3} \left( \tau_0 \frac{n+1}{n} \right)^{\frac{n}{n+1}} k^{\frac{1}{n+1}} \left( \frac{RV}{h^2} \right)^{\frac{n}{n+1}} \right] \quad (48)$$

Concernant les valeurs intermédiaires de  $S$ , les approximations sont physiquement hasardeuses et des résolutions numériques sont nécessaires [65].

D'autres chercheurs ont abouti à des expressions légèrement différentes, en effectuant des approximations sur l'expression du champ de pression. Ces approximations sont néanmoins asymptotiquement correctes à quelques pourcents près et exactes pour  $S = 0$  [61], [65], [70].

Pour des essais d'écrasements parfaitement lubrifiés la force de compression est donnée par l'équation (49). Cette expression a d'abord été fournie par Yang et al. [87], puis corrigée par Ak et Gunasekaran [88].

$$F = \pi R^2 \left[ \tau_0 \sqrt{3} + 3^{\frac{n+1}{2}} k \left( \frac{V}{h} \right)^n \right] \quad (49)$$

Dans le cas d'un glissement partiel, avec un frottement coulombien moyen donné par l'équation (50), Sherwood et Durban [89] ont abouti à l'équation (51). En revanche pour un coefficient de frottement  $m \gg \frac{h}{R}$  ils obtiennent l'équation (52).

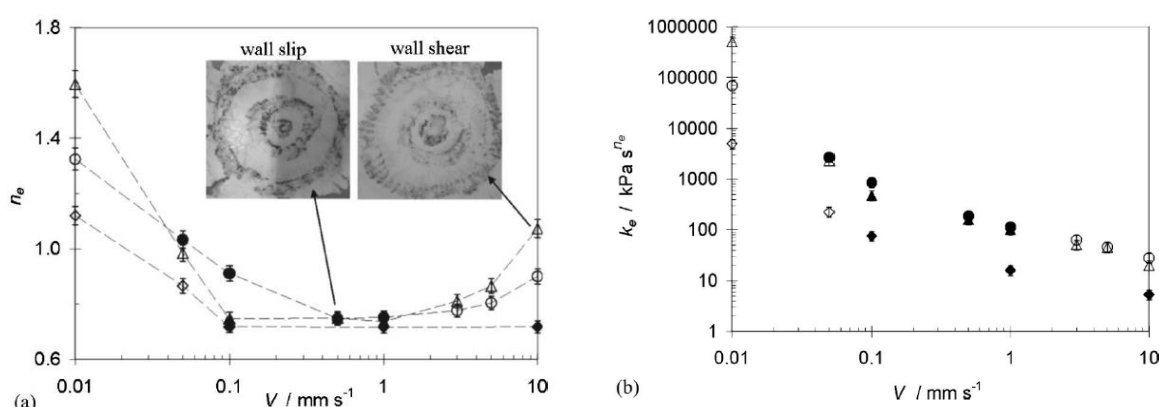
$$\bar{\mu} = \frac{m}{3^{\frac{1}{2}} \left( 1 + \frac{2mR}{3^{\frac{3}{2}}h} \right)} \quad (50)$$

$$F = \frac{\pi R^3}{h} \left[ \tau_0 \left( \frac{2m}{3} + \frac{h\sqrt{3}}{R} \right) + 3^{\frac{n}{2}} k \left( \frac{V}{h} \right)^n \left( \frac{2m+1}{3(1-m^2)^{\frac{n}{2}}} + \frac{h\sqrt{3}}{R} \right) \right] \quad (51)$$

$$F = \frac{2m\pi R^3}{h} \left[ \frac{\tau_0}{3} + \frac{k}{3^{1-(\frac{n}{2})} (1-m^2)^{\frac{n}{2}}} \left( \frac{V}{h} \right)^n \right] \quad (52)$$

Les essais réalisés par Meeten [84]-[86], [90] ont montrés que pour des suspensions concentrées, le cas idéal de glissement parfait à l'interface n'était pas expérimentalement réalisable. En revanche, avec des plateaux suffisamment abrasifs (grit = 30  $\mu\text{m}$ ), l'adhérence était quasi-totale et le modèle d'Herschel-Bulkley pour ce cas idéal, décrit correctement les résultats obtenus.

Plus récemment, Mascia et Wilson [91], [92] ont remarqué que la consistance de suspensions fortement chargées en cellulose microcristalline, dépendait fortement de la vitesse de cisaillement au démarrage de l'écoulement. Les auteurs ont interprété cela par l'augmentation des forces visqueuses du fluide, favorisant la lubrification interparticulaire comme décrit dans l'article de référence de Coussot et Ancey [93]. Mascia et Wilson ont ainsi proposé un modèle d'Herschel-Bulkley modifié pour les pâtes, rendant compte de cet effet. L'évolution de la consistance et de l'indice de fluidité avec la vitesse d'écrasement sont représentés sur la Figure 20.



**Figure 20** Evolution de l'indice de pseudoplasticité et de la consistance avec la vitesse d'écrasement [91]

Sur les systèmes granulaires étudiés [91], [92], les essais réalisés avec des échantillons de grand  $\frac{h}{R}$  et avec des plateaux lubrifiés leur permettent de *considérer* un écrasement parfaitement lubrifié. Par conséquent l'écoulement est *supposé* bi-élongationnel (ce qui reste discutable). Aux basses vitesses d'écrasement la migration de phase liquide est responsable de la variation de l'indice de fluidité  $n$  vers des valeurs supérieures à 1. Par ailleurs, aux fortes vitesses d'écrasement, il n'est plus possible d'étudier uniquement un écoulement de type bi-élongationnel pour cause de frottement aux interfaces [91], [92], [94]. Les auteurs ont aussi constaté l'augmentation de la contrainte seuil avec la vitesse d'écrasement. L'étude de la

dépendance de la contrainte seuil, la consistance et l'indice de fluidité avec la vitesse d'écrasement a conduit à proposer le modèle donné par l'équation (53) [91], [92].

$$F = \pi R^2 \left[ \tau_0' \sqrt{3} + 3^{\frac{n+1}{2}} k' \left( \frac{V}{h} \right)^n \right] \quad (53)$$

avec,

$$\tau_0' = \omega \ln \frac{V}{h_*} + \tau_{0HB} \quad (54)$$

$$k' = k_{HB} \left( \frac{V}{h_*} \right)^i \quad (55)$$

Où  $h^*$  correspond à la hauteur de l'échantillon après une compaction élastique initiale, décrite par le *limiting heigh test*. Durant ces tests, une faible charge de l'ordre de 50-100N est appliquée de manière constante, jusqu'à stabilisation de la hauteur de l'échantillon en  $h^*$  [91], [92].

#### **1.3.5.2.d Modèles plastiques**

Toutou et al. [72] ont aussi constaté un comportement différent avec la vitesse d'écrasement pour des mortiers. Leurs tests ont été réalisés à surface constante et avec des plateaux rugueux. Leurs échantillons présentant de grands  $\frac{h}{R}$ . Ils ont supposé l'écoulement de type élongationnel, excepté pour une fine couche, proche de l'interface plateau/échantillon, fortement cisailée. Le changement de comportement observé a été attribué à de la migration de phase liquide aux faibles vitesses [72], [95], [96]. Néanmoins aux hautes vitesses d'écrasement, le modèle parfaitement plastique exprimé par l'équation (56), avec pour critère de plasticité celui de Von Mises a été utilisé pour rendre compte de l'évolution de la force de compression. En revanche pour les vitesses faibles, les auteurs ont utilisé un modèle frictionnel de Coulomb, exprimé dans l'équation (58), avec pour critère de plasticité celui de Drucker-Prager de l'équation (57).

$$F = -\frac{2\pi K_i R^2}{\sqrt{3}} \left( 1 + \frac{R}{h\sqrt{3}} \right) \quad (56)$$

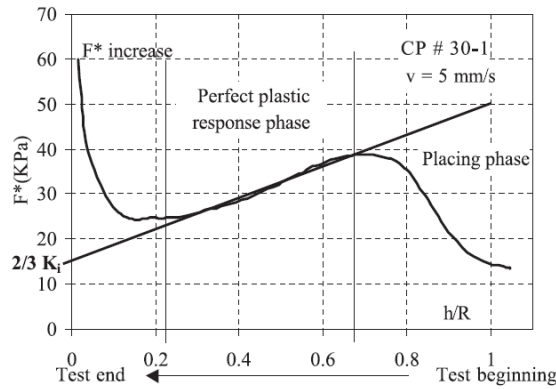
$$K_{if} = K_i + fp \quad (57)$$

$$f_z = \frac{\tau_{rz}}{\sigma_z + \frac{K_i}{f}} = \frac{f}{\frac{2}{\sqrt{3}}f + 1} \quad (58)$$

Dans le critère de plasticité de Drucker-Prager,  $f$  est le paramètre de friction interne et  $p$  la pression locale. Le critère est supposé vérifié avec la contrainte de cisaillement  $\tau_{rz}$  égale à  $K_{if}$ .

Sur la Figure 21 on peut voir que le modèle parfaitement plastique rend bien compte de l'évolution du mortier, après la phase de mise en place de l'échantillon et avant un  $\frac{h}{R}$  trop faible pouvant générer de la friction particulaire [95]. Ce modèle permet notamment de déduire le seuil de plasticité,  $K_i$ , des mortiers étudiés, comme la pente de la force de compression réduite, donnée par l'équation (59).

$$F^* = -\frac{Fh}{\pi R^3} \quad (59)$$



**Figure 21** Force de compression réduite vs  $h/R$ , pour un mortier, à  $v=5\text{mm.s}^{-1}$  avec en gras le modèle parfaitement plastique utilisant le critère de Von Mises [72]

Un modèle similaire à celui de Toutou et al. [72], est le modèle proposé par Siebel [97]. Il considère le cœur de l'échantillon se déformant de manière uniforme, c'est le modèle plastique rigide, avec  $\sigma_0$  le seuil plastique et  $\tau_0$  la contrainte seuil de cisaillement ;  $\sigma_0 = \tau_0\sqrt{3}$  pour un matériau parfaitement plastique. La force aux plateaux est donnée par l'équation (60).

$$F = \pi R^2 \sigma_0 + \frac{2\pi R^3}{3h} \tau_0 \quad (60)$$

Contrairement aux auteurs précédents, Oliver et al. [90] n'ont pas remarqué d'effet de la vitesse sur la force mesurée pour leurs pâtes céramiques, excepté pour des systèmes d'argile de poterie. Pour analyser leurs résultats ces auteurs ont supposé un cisaillement constant à l'interface plateau/échantillon, indépendant de la vitesse d'écrasement. La force nécessaire à écraser un échantillon est prise comme la somme d'une force de cisaillement à l'interface et d'une partie centrale (le bulk) s'écoulant de manière bi-élongationnelle. L'expression de la force est donnée éq (61), le terme  $F_1$  correspond à la force nécessaire à initier l'écoulement. Le terme  $F_2$  provient des contraintes radiales et périphériques générées par une variation sur la hauteur de l'échantillon  $\Delta h$ , avec  $\sigma$  le seuil d'écoulement bi-élongationnel et  $\tau$  la contrainte seuil en cisaillement.

$$F = F_1 + F_2 = \frac{2\pi R^3 \tau}{3h} + \frac{\pi R^2}{2} \frac{\Delta h}{h_0} \sigma \quad (61)$$

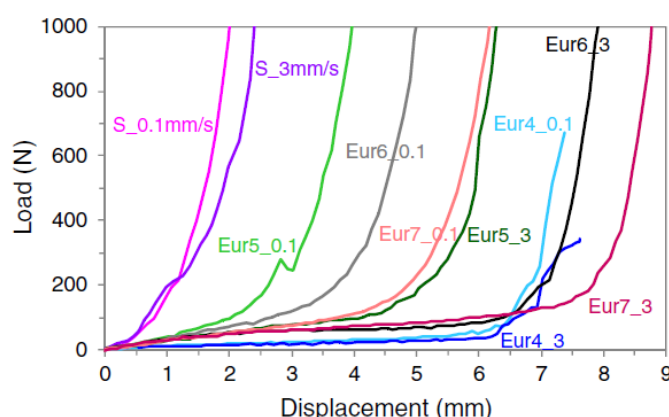
L'allure des courbes de force vs  $\frac{1}{h}$ , a permis aux auteurs de conclure que la majeure partie de la force mesurée provenait du cisaillement à l'interface plateau/échantillon.

### I.3.6 Migration de phase liquide et essorage

Selon le matériau étudié et sa formulation, la migration de phase liquide peut être plus ou moins importante. En extrusion, un certain degré de migration radiale est nécessaire pour faciliter l'écoulement de type bouchon dans la filière, en revanche un essorage progressif dans la direction de l'écoulement est néfaste et peut entraîner des ponts de particules, de l'essorage et de la délamination en sortie de filière [13], [60].

Cardoso et al. [95], [96] se sont placés dans des conditions de glissement *parfait* (surfaces de plateaux polis et lubrifiées) et ont donc *supposé* un écoulement bi-élongationnel. Leurs essais ont été réalisés à surface constante et à différentes vitesses, maintenues constantes durant les essais. Les courbes force versus déplacement obtenues ont montré deux types de comportements. Un premier domaine caractérisé par de faibles déformations, avec un incrément relativement faible de la force. Ce domaine est typique d'un écoulement visqueux/déformation plastique. En revanche, le second domaine (pour des déplacements > 6.5mm) présente une augmentation rapide de la force pour de faibles augmentations de la

déformation, ce qui est caractéristique de frottements particuliers ou de migration de la phase liquide, comme décrit ci-après [95].



**Figure 22** Essais d'écrasement de mortiers testés à  $v=0,1\text{mm.s}^{-1}$  et  $3\text{mm.s}^{-1}$ , 15min après leur gâchage [95]

Sur la Figure 22, la comparaison des signaux enregistrés pour des mortiers identiques (Eur6 en gris/noir et Eur5 en vert), montre que pour des vitesses faibles, la force nécessaire pour maintenir une vitesse d'écrasement constante, augmente plus rapidement que pour des vitesses élevées. De plus, les courbes obtenues pour des vitesses faibles montrent des paliers de déformation plastique quasi-inexistants [95]. Dans le cas de durcissement apparent rapide, il est difficile de décorrélérer la friction interparticulaire et l'essorage, responsables d'augmenter la pression particulaire. Or leurs expériences montrent une forte dépendance à la vitesse, avec des forces d'écrasement plus élevées à basse vitesse que pour des vitesses intermédiaires (voir Figure 23), ce qui est synonyme de migration de la phase liquide, comme pour les pâtes de  $\text{TiO}_2$  de Poitou et al. [39], [98]. En effet, le temps caractéristique de migration est grand devant l'inverse de la vitesse de déformation (et donc le temps de séjour) pour des vitesses suffisamment élevées, donc l'écoulement n'a pas le temps de dissocier charges et fluides [72], [95], [96]. En revanche, pour un écoulement lent, la dissociation s'opère, le centre de l'échantillon s'assèche et augmente encore le gradient de pression radial, ce qui amplifie encore la dissociation. En outre la migration de la phase liquide (LPM) vers la périphérie augmente la fraction volumique de particule à cœur, ce qui favorise la friction interparticulaire et peut se traduire par une augmentation de la consistance et/ou du seuil d'écoulement du fluide. Cette migration de la phase liquide est illustrée sur la Figure 24, avec un gradient de concentration de la phase liquide vers la périphérie de l'échantillon, indiqué par un dégradé de bleu.

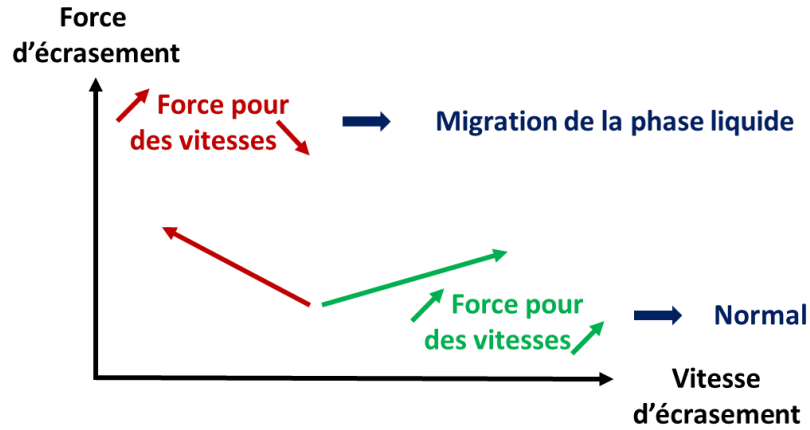


Figure 23 Représentation schématique des profils de force attendus en fonction de la vitesse d'écrasement

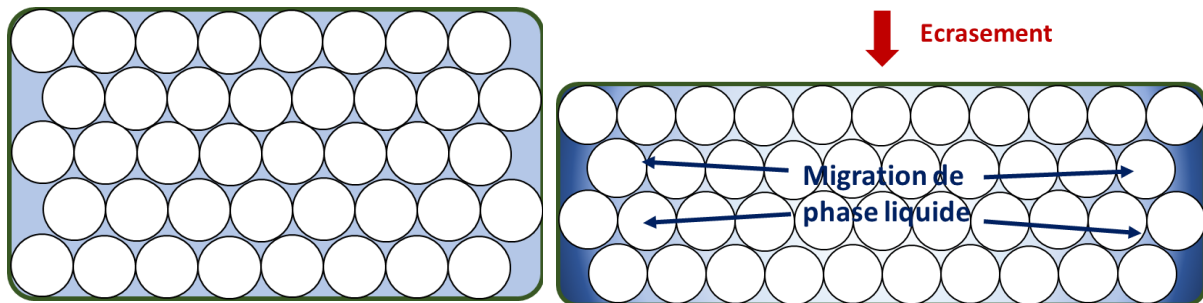


Figure 24 Schématisation de la migration de phase liquide dans un milieu granulaire lors d'un essai d'écrasement, la phase liquide est représentée en teinte de bleu et les particules par des cercles blancs

Poitou et al. [80] ont ensuite tenté de décrire cette migration de la phase liquide par un modèle di-phasique rendant compte de l'interaction solide-liquide. Le solide est considéré comme un matériau pseudo-plastique de consistance  $K$  et d'indice non-newtonien  $m$ , et la solution suspendante comme un fluide newtonien de viscosité  $\eta_w$ . Le même groupe de recherche a publié une étude similaire sur plusieurs pâtes, des pâtes modèles de sphères de PMMA (PolyMethylMethAcrylate) dans une huile silicone, des boues de station d'épuration additivées et une pâte de  $\text{TiO}_2$  à 60%<sub>massique</sub> [98]. L'approche précédemment décrite [80], [98] couplée à des observations visuelles post-expérimentales rend compte de la LPM aux faibles vitesses d'écrasement. La LPM est décrite et discutée avec une loi de Darcy, équation (20). Les auteurs ont déterminé des vitesses critiques d'écrasement, pour lesquelles une transition entre un régime homogène et di-phasique a lieu. Pour cela ils ont utilisé le nombre de *Péclet massique*, défini par l'équation (62).  $\tau_s$  représente le temps caractéristique de l'écoulement de la pâte, proportionnel à  $\frac{1}{\dot{\gamma}}$ , donc à  $\frac{h}{v_{ecr}}$ . Le temps caractéristique de filtration,  $\tau_w$ , rend compte du temps nécessaire au fluide pour percoler dans un milieu poreux ouvert sous l'effet

du gradient de pression radial, sur une distance  $h$ , avec  $m$  l'indice de pseudo-plasticité du squelette granulaire,  $K$  sa consistance et  $k_p$  son coefficient de perméabilité.

$$Pe = \frac{\tau_s}{\tau_w} = \frac{K k_p v_{\text{ecr}}^{m-1}}{\eta_w h^{m+1}} \quad (62)$$

Lorsque  $Pe \gg 1$  le mécanisme de filtration prévaut devant la déformation mécanique. Pour des indices de fluidité  $m < 1$  (rhéofluidifiant) la LPM a lieu pour des vitesses faibles. En revanche pour  $m > 1$  (rhéoépaississant), les pâtes sont plus difficiles à déformer aux hautes vitesses, la LPM sera donc plus importante pour ces vitesses [13], [98].

Pour  $Pe \ll 1$  la LPM devrait être faible devant la déformation mécanique, ainsi le matériau maintient son homogénéité. Pour des pâtes rhéofluidifiantes, comme celle de  $\text{TiO}_2$ , cela est vrai aux vitesses élevées [98].

Chaouche et al. [99] ont étudié l'écoulement en écrasement de suspensions granulaires fortement chargées, proche de pâtes, dans un fluide non-newtonien en utilisant le modèle en loi puissance. La transition entre un écoulement homogène et la LPM a été discutée à l'aide de l'équation de Darcy. Leurs conclusions sont similaires à celles de Poitou et al. [80], [98]. En revanche, leurs modèles ne sont pas capables de décrire des effets de friction interparticules et ne sont donc pas prédictifs aux forts taux de charge et/ou lorsque la migration est sévère.

Le phénomène de drainage (LPM) dans une suspension granulaire, saturée à sa fraction de particules maximale atteignable expérimentalement, a aussi été adressé par Roussel et al. [100]. Les auteurs ont proposé un modèle di-phasique basé sur un squelette solide, régi par une loi constitutive de matériau parfaitement plastique. Le critère de plasticité retenu, celui de Von Mises, est supposé vérifié dans tout l'échantillon. L'écoulement est considéré purement élongationnel. De manière similaire à Poitou et al. [80], [98], les modèles de Darcy et Kozeny sont utilisés pour décrire l'interaction de la phase liquide avec la phase solide.

Mascia et Wilson proposent aussi une expression pour la vitesse critique d'apparition de la LPM présentée dans équation (63), avec  $h_f$  la hauteur finale de l'échantillon,  $h^*$  la hauteur après compaction élastique,  $k_p$  la perméabilité du squelette granulaire estimée à l'aide de la relation de Carman-Kozeny,  $P_{LPM}$  la pression d'apparition de la migration de phase liquide et  $\eta$  la viscosité du fluide.

$$v_{LPM} = \left( \frac{(h^* - h_f) \cdot k_p \cdot P_{LPM}}{R^2 \eta} \right) \quad (63)$$

En conclusion de cette étude bibliographique, l'étude rhéologique de matériaux non-modèles complexes nécessite des hypothèses -parfois fortes- et des considérations phénoménologiques permettant d'avancer sur la compréhension et la description de ces matériaux. Enfin les résultats obtenus doivent être mis en lumière de ce qui est compris jusqu'à présent, souvent sur des systèmes plus simples ou dans des conditions opératoires plus aisées. Les matériaux étudiés sont uniques et les couplages des interactions ne sont pas aisément décorrélables, ce qui peut nécessiter une compréhension plus descriptive et phénoménologique que fondamentale sur les enjeux et mécanismes mis en œuvre dans ces matériaux.

|                 |                                                                                                                                       |           |
|-----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>II</b>       | <b>Méthodes et caractérisations préliminaires .....</b>                                                                               | <b>50</b> |
| <b>II.1</b>     | <b>Caractérisation des poudres céramiques .....</b>                                                                                   | <b>50</b> |
| <b>II.1.1</b>   | <b>Analyses et résultats.....</b>                                                                                                     | <b>50</b> |
| <b>II.1.2</b>   | <b>Comparaison poudres simulantes et radioactives .....</b>                                                                           | <b>52</b> |
| <b>II.2</b>     | <b>Caractérisation des additifs : dégradation thermique.....</b>                                                                      | <b>53</b> |
| <b>II.3</b>     | <b>Formulation de la pâte .....</b>                                                                                                   | <b>57</b> |
| <b>II.3.1</b>   | <b>Pré-mélanges et formulation de référence.....</b>                                                                                  | <b>57</b> |
| <b>II.3.1.1</b> | <i>Pré-mélanges des céramiques et préparation de la phase liquide .....</i>                                                           | <i>57</i> |
| <b>II.3.1.2</b> | <i>Pré-mélange de la pâte .....</i>                                                                                                   | <i>58</i> |
| <b>II.3.2</b>   | <b>Malaxage et suivi instantané du comportement de la pâte.....</b>                                                                   | <b>59</b> |
| <b>II.3.2.1</b> | <i>Malaxage de la pâte de référence .....</i>                                                                                         | <i>59</i> |
| <b>II.3.2.2</b> | <i>Identification de formulations non conformes : utilisation directe du couple de malaxage et de l'évolution de température.....</i> | <i>61</i> |
| <b>II.3.3</b>   | <b>Migration de phase et/ou délaminations.....</b>                                                                                    | <b>63</b> |
| <b>II.4</b>     | <b>Etude de la rhéologie de la pâte .....</b>                                                                                         | <b>65</b> |
| <b>II.4.1</b>   | <b>Rhéométrie capillaire.....</b>                                                                                                     | <b>65</b> |
| <b>II.4.1.1</b> | <i>Protocole d'essai sur le rhéomètre capillaire Malvern RH2000.....</i>                                                              | <i>65</i> |
| <b>II.4.1.2</b> | <i>Protocole d'essai sur le rhéomètre capillaire RhéoART .....</i>                                                                    | <i>67</i> |
| <b>II.4.1.3</b> | <i>Post-traitement des données.....</i>                                                                                               | <i>68</i> |
| <b>II.4.2</b>   | <b>Rhéométrie en extrusion.....</b>                                                                                                   | <b>71</b> |
| <b>II.4.3</b>   | <b>Rhéométrie en écrasement .....</b>                                                                                                 | <b>73</b> |
| <b>II.5</b>     | <b>Traitements et caractérisation des extrudats .....</b>                                                                             | <b>75</b> |
| <b>II.5.1</b>   | <b>Séchage et traitements thermiques .....</b>                                                                                        | <b>75</b> |
| <b>II.5.1.1</b> | <i>Protocole de séchage .....</i>                                                                                                     | <i>75</i> |
| <b>II.5.1.2</b> | <i>Traitements thermiques .....</i>                                                                                                   | <i>76</i> |
| <b>II.5.2</b>   | <b>Dilatométrie et stabilité dimensionnelle .....</b>                                                                                 | <b>76</b> |
| <b>II.5.3</b>   | <b>Aspect et résistance mécanique.....</b>                                                                                            | <b>77</b> |
| <b>II.5.4</b>   | <b>Densité et porosité.....</b>                                                                                                       | <b>78</b> |
| <b>II.5.5</b>   | <b>Microstructure .....</b>                                                                                                           | <b>79</b> |
| <b>II.5.6</b>   | <b>Teneur carbone .....</b>                                                                                                           | <b>79</b> |

Les travaux de cette thèse portent essentiellement sur la caractérisation rhéologique de pâtes de céramiques permettant l'obtention de barreaux extrudés satisfaisant les spécifications attendues pour le combustible MOX. Néanmoins, avant de pouvoir étudier le comportement de la pâte, il est nécessaire de s'assurer d'un certains nombres de critères. Premièrement il convient de vérifier que le point iso-électrique, ainsi que les propriétés granulo-morphologiques des poudres simulantes et radioactives sont bien similaires. Par ailleurs, il faut aussi prêter attention au comportement thermique des différents additifs utilisés pour la formulation de la pâte. Une fois ces vérifications standards effectuées, un protocole fiable et répétable de formulation de la pâte doit être mis en place. Ce protocole doit permettre en outre la formulation d'une pâte de référence pouvant être étudiée de manière suffisamment reproductible. Ce dernier doit en particulier être robuste aux changements granulo-morphologiques courants lors des changements de lots de poudres

Après avoir mis au point la formulation, les caractérisations rhéologiques peuvent être réalisées. Les méthodologies des différentes approches rhéologiques employées sont décrites dans la quatrième sous-partie de ce chapitre. Enfin, les propriétés finales de la céramique doivent être déterminées afin de démontrer la faisabilité de l'utilisation du procédé d'extrusion pour la fabrication de combustible MOX.

Ce chapitre a donc pour but de décrire les équipements principaux utilisés dans le cadre de ces travaux, ainsi que d'explicitier les méthodologies employées pour la détermination des propriétés rhéologique de la formulation de pâte mise au point pendant ces trois ans.

## II Méthodes et caractérisations préliminaires

### II.1 Caractérisation des poudres céramiques

#### II.1.1 Analyses et résultats

Les poudres simulantes ont été caractérisées en termes de granulométrie par voie liquide, surface spécifique, densité pycnométrique et morphologie pour permettre des points de comparaison avec celles utilisés dans la fabrication du combustible MOX. Les potentiels zeta ont été mesurés par Florian La Lumia [8]. L'ensemble des données granulo-morphologiques des poudres actives et simulantes sont regroupées dans le Tableau 1. La poudre de titane  $\text{TiO}_2$ , est du dioxyde de titane anatase synthétisée sur mesure par Marion Technologies avec une pureté de 99,9%. La poudre d'yttrine  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 99,95% de pureté, est une référence commerciale achetée chez H. C Stark, sous la référence *grade C*.

La granulométrie en volume a été évaluée par voie liquide à l'aide d'un granulomètre laser Mastersizer 300 (Malvern) et en utilisant la théorie de diffraction de Mie. Les indices de réfraction utilisés sont 1 pour l'eau, 2,55 pour le  $\text{TiO}_2$  anatase et 1,93 pour  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Une quantité de poudre de moins d'un gramme a été diluée dans environ 2 L d'eau distillée, puis agitée mécaniquement pendant 3 minutes, avant d'être soumise à 30 secondes d'agitation par ultrasons préalablement aux mesures. Les mesures ont été répétées au minimum trois fois. Les résultats en volume sont présentés sur la Figure 25. Il est à noter une répartition bimodale pour la poudre de titane  $\text{TiO}_2$ , avec une population de diamètre proche de 900 nm et une population de diamètre 20  $\mu\text{m}$ . Concernant la poudre d'yttrine  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , elle est distribuée de manière tri-modale avec des populations de 400 nm, 2  $\mu\text{m}$  et 20  $\mu\text{m}$  de diamètre. La population observée vers 150  $\mu\text{m}$  est attribuée à quelques agglomérats ne s'étant pas dispersés dans les conditions utilisées. Puisqu'aucun cliché de microscopie électronique n'a confirmé la présence de particules/agrégats de cette taille et que la représentation granulométrique est proposée en volume, ceci explique le pic observable sans pour autant représenter une fraction importante de la poudre en nombre.

Les micrographies ont été réalisées avec un microscope électronique à balayage Zeiss Supra 55, équipé de plusieurs détecteurs ; un détecteur de rayons X à dispersion d'énergie

(EDS) et un détecteur de rayons X à dispersion de longueur d'onde (WDS) d'Oxford Instruments, un détecteurs d'électrons rétrodiffusés et un détecteur d'électrons secondaires de Everhart–Thornley, ainsi que d'un détecteur à haute résolution pour les électrons secondaires de InLens. Les micrographies ont permis de confirmer la granulométrie mesurée, ainsi que de mettre en évidence la présence d'agrégats composé de sous-ensembles plus fins. Pour la poudre de  $\text{TiO}_2$  on observe des agrégats de l'ordre du  $\mu\text{m}$  formé par des nanosphères de 0,1  $\mu\text{m}$  à 0,2  $\mu\text{m}$  de diamètre. Pour la poudre d' $\text{Y}_2\text{O}_3$ , on peut observer des amas de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$  à 10  $\mu\text{m}$  de diamètre constitués de plaquettes de diamètre 0,5  $\mu\text{m}$ . L'épaisseur des plaquettes étant négligeable devant leur largeur, on parlera de diamètre pour qualifier leur dimension principale.

Les surfaces spécifiques et les densités pycnométriques ont été mesurées sur des poudres préalablement mises à l'étuve 24 h à 110°C pour éliminer toute trace d'eau. Les surfaces spécifiques ont été mesurées à l'aide d'un équipement Micrometrics ASAP 2020 à sorption/désorption de diazote à 77K en suivant la méthode BET (Bruauer, Ernett, Teller) ; au préalable les poudres avaient subi un dégazage de routine sur l'appareil. Les densités pycnométriques ont été déterminées grâce à un pycnomètre hélium AccuPyc II 1340 de Micrometrics. Les informations recueillies sont regroupées dans le Tableau 1.

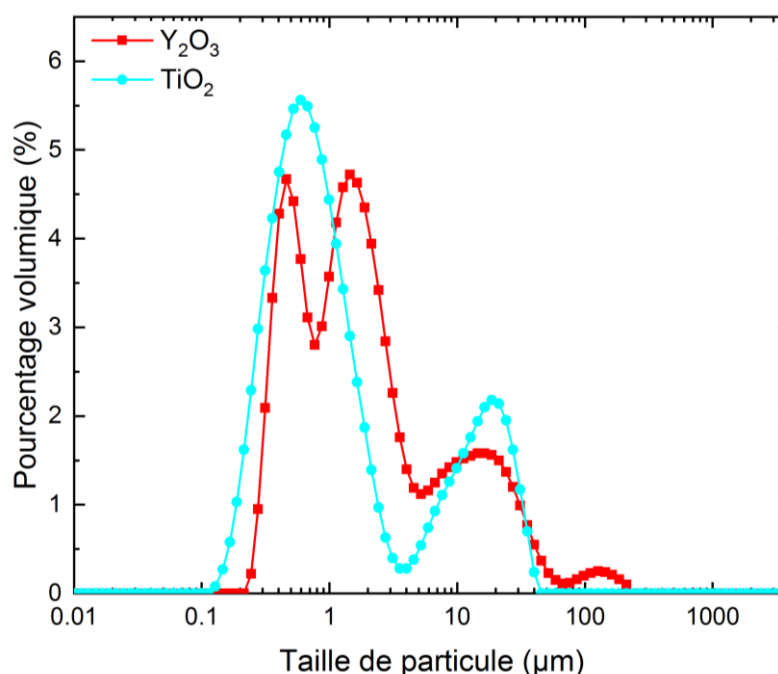


Figure 25 Granulométrie laser par voie liquide des poudres d' $\text{Y}_2\text{O}_3$  et  $\text{TiO}_2$

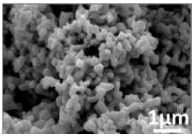
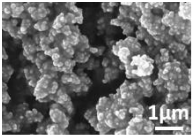
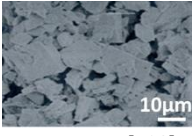
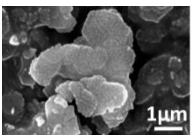
### II.1.2 Comparaison poudres simulantes et radioactives

Les propriétés physiques des poudres ainsi mesurées confortent notamment le choix des poudres simulantes, basé entre autres sur des critères de similarités granulo-morphologiques avec leur équivalent radioactif.

En étudiant le couple  $\text{TiO}_2/\text{UO}_2$ , il apparaît que la morphologie des poudres est sensiblement identique, avec la présence dans les deux cas, d'agrégats micrométriques de nanosphères de  $0,1\ \mu\text{m}$  de diamètre. Néanmoins, la surface spécifique de la poudre de  $\text{TiO}_2$ ,  $10,1\ \text{m}^2.\text{g}^{-1}$ , est cinq fois supérieure à celle de la poudre d' $\text{UO}_2$ ,  $2\ \text{m}^2.\text{g}^{-1}$ , utilisée dans le procédé voie sèche. Enfin le point isoélectrique en solution est le même,  $\text{pH}=5,5$  dans les deux cas.

Quant au couple  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{PuO}_2$ , les plaquettes forment des ensembles de feuillets de  $10\ \mu\text{m}$  de diamètre, constitué de plaquettes de diamètre compris entre  $0,5\ \mu\text{m}$  et  $1\ \mu\text{m}$ . Les plaquettes semblent légèrement plus épaisses dans le cas de la poudre d' $\text{Y}_2\text{O}_3$ . La surface spécifique ne varie que d'un facteur 2,5, avec  $6\ \text{m}^2.\text{g}^{-1}$  pour le  $\text{PuO}_2$  contre  $14,4\ \text{m}^2.\text{g}^{-1}$  pour  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Enfin les points iso-électriques sont identiques, à  $\text{pH}=9$  pour ce couple.

Les poudres simulantes et leurs équivalents radioactifs présentent donc des propriétés granulo-morphologiques très semblables sur les deux critères clés pour la rhéologie de la pâte, c'est à dire la morphologie des particules et leur point iso-électrique en solution. La morphologie des particules est primordiale puisque dans le cas de pâtes chargées où les contacts prédominent, il est nécessaire que ces contacts soient de même nature, plaquette contre plaquette, sphère contre plaquette, sphère contre sphère. Enfin, la tendance à l'agrégation pour des pâtes modérément chargées, est dictée par le point iso-électrique et le  $\text{pH}$  de la solution, d'où l'intérêt d'avoir le même couple de valeur. Enfin, les résultats de Florian La Lumia ont montré que les résultats obtenus sur le couple  $\text{TiO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$  sont transposables au couple  $\text{UO}_2/\text{PuO}_2$  [8]. La formulation sur simulant mise au point pour son procédé de granulation cryogénique n'a subi que de très légers changements des concentrations d'additifs lors du passage en actif; suggérant ainsi la transposabilité des résultats de l'inactif vers l'actif, avec des variations minimales sur la formulation.

| Poudre                                  | Fournisseur        | Pureté (%) | Taille de particules (μm) | Morphologie             | Densité (g.cm <sup>-3</sup> ) | Surface Spécifique (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ) | Point neutre en solution (pH) | Micrographies MEB                                                                            |
|-----------------------------------------|--------------------|------------|---------------------------|-------------------------|-------------------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
| UO <sub>2</sub><br>(procédé voie sèche) | N/A                | N/A        | 0,1 + 0,8                 | Agrégats de nanosphères | 10,5                          | 2                                                     | 5,5 [101][102]                | <br>[103] |
| TiO <sub>2</sub>                        | Marion Technologie | 99,9       | 0,12 + 1                  | Agrégats de nanosphères | 3,86                          | 10,1                                                  | 5,5 [103][101]. [104].        | <br>[103] |
| PuO <sub>2</sub>                        | N/A                | N/A        | 1-10                      | Plaquettes              | 11                            | 6                                                     | 9 [101]                       | <br>[103] |
| Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>           | H.C Starck Grade C | 99,95      | 0,5 + 1-10                | Plaquettes              | 4,99                          | 14,4                                                  | 9 [103][101]. [105]           | <br>[103] |

**Tableau 1** Propriétés physique des poudres simulantes de TiO<sub>2</sub> et Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et leur équivalent radioactif UO<sub>2</sub> et PuO<sub>2</sub>

## II.2 Caractérisation des additifs : dégradation thermique

Si l'utilisation d'additifs organiques est nécessaire pour permettre la mise en forme de la pâte par extrusion, les résidus qu'ils peuvent laisser dans la céramique frittée sont néfastes, ou du moins à éviter, dans la mesure du possible, pour l'application visée. Puisqu'une teneur finale en carbone la plus faible possible est voulue, il convient d'étudier en détail les températures de dégradation des différents additifs utilisés. La connaissance des températures de dégradation, permettra en outre une certaine optimisation du cycle thermique dans la phase initiale de déliantage.

Trois additifs ont été retenus dans la formulation de la pâte de référence, le polyéthylène glycol de masse moléculaire 400 g.mol<sup>-1</sup>, le Zusoplast C92 une molécule commerciale dérivée d'amidon et le Zusoplast 126/3 une émulsion commerciale non ionique d'acide gras. Le PEG400 joue un rôle de **plastifiant/liant**, le Zusoplast C92 de **liant/plastifiant** et le Zusoplast 126/3 de **lubrifiant**.

L'étude des températures de dégradation a été réalisée sur une thermo-balance TGA/DSC 1 Star System de Metler Toledo, avec des creusets en alumine de 70  $\mu\text{L}$  remplis de 20 à 50 mg des additifs étudiés. Toutes les analyses ont été répétées au minimum trois fois. La montée en température est effectuée à  $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$  de  $35^{\circ}\text{C}$  à  $1000^{\circ}\text{C}$ . Deux atmosphères ont été choisies pour les analyses, une atmosphère oxydante d'oxygène ultra pur ( $\text{O}_2$  alphagaz 99,9995%), ainsi qu'une atmosphère neutre composée d'azote ultra pur ( $\text{N}_2$  air liquide, 99,9995%). Les balayages respectifs sur chacune des atmosphères étaient de  $55 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$  sous azote ( $\text{N}_2$ ) et  $30 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$  sous oxygène ( $\text{O}_2$ ).

La Figure 26 présente la dégradation du polyéthylène glycol 400; les courbes foncées indiquent les pertes de masse, en vert sous oxygène et en bleu sous azote respectivement ; les couleurs plus claires indiquent les vitesses de perte de masse. Le PEG400 s'élimine complètement en atmosphère neutre ou oxydante. Sa dégradation commence vers  $250^{\circ}\text{C}$  sous atmosphère oxydante et est entièrement achevée à  $350^{\circ}\text{C}$ . Sous atmosphère neutre la dégradation commence par l'élimination d'une partie de la molécule aux alentours des  $100^{\circ}\text{C}$ , puis reprend au-delà des  $250^{\circ}\text{C}$  pour s'achever entièrement vers  $400^{\circ}\text{C}$ . La première dégradation aux alentours des  $100^{\circ}\text{C}$  sous  $\text{N}_2$  ne correspond pas à l'élimination d'eau, puisque sous  $\text{O}_2$  il n'y a pas de dégradation dans cette gamme de température. On remarquera un décalage vers des températures légèrement plus élevées pour les températures initiales et finales de dégradation sous atmosphère neutre.

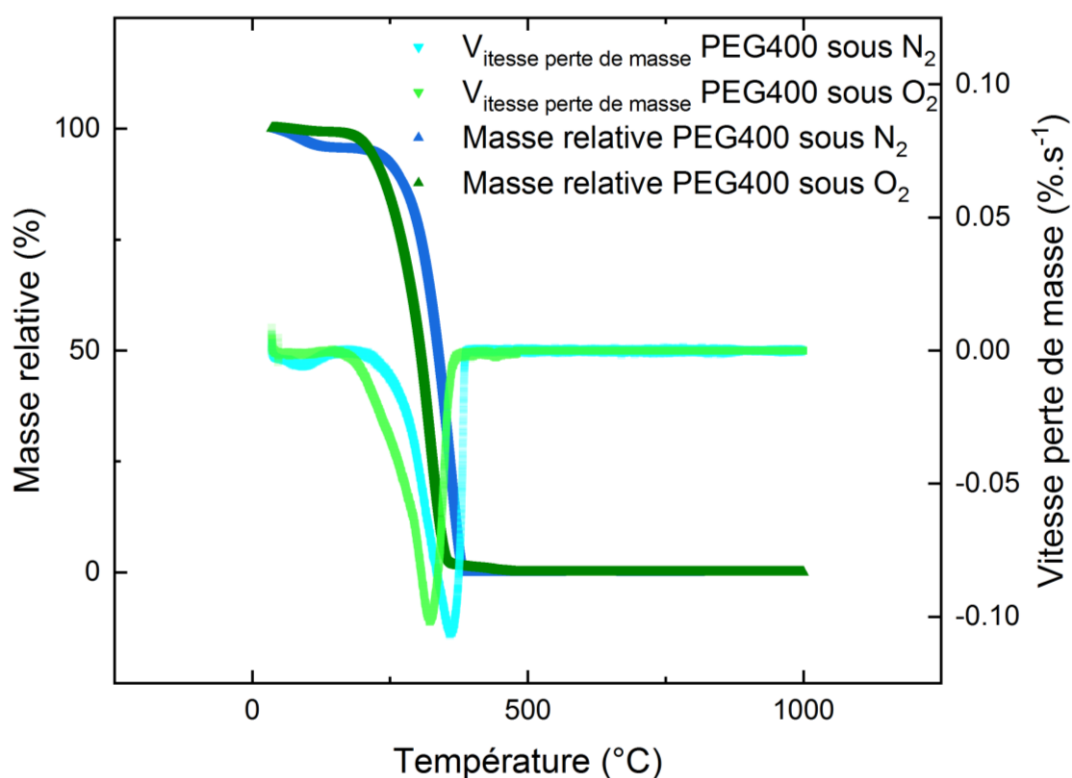
Sur la Figure 27 sont représentées les pertes de masse et vitesse de pertes de masse du Zusoplast C92 Ce dernier subit une perte d'eau aux alentours de  $100^{\circ}\text{C}$ , tant sous atmosphère neutre qu'oxydante. Sous atmosphère oxydante, sa dégradation démarre plus nettement aux alentours des  $250^{\circ}\text{C}$  pour s'achever vers  $750\text{-}800^{\circ}\text{C}$ . Les résidus secs après dégradation oxydante ne représentent que  $3,32\% \pm 0,01\%$  de la masse initiale. Sous atmosphère neutre en revanche, la dégradation est plus incomplète, les résidus secs représentent  $11,80\% \pm 0,02\%$  de la masse initiale.

Enfin la Figure 28 indique les dégradations thermiques subies par le Zusoplast 126/3, un additif permettant d'assurer une **lubrification** inter-particules et avec l'outil, et potentiellement de plastifier le système étudié. Tant sous atmosphère neutre qu'oxydante, la dégradation s'amorce aux alentours des  $250^{\circ}\text{C}$  et peut être considérée achevée à  $500^{\circ}\text{C}$ . Comme l'indique l'évolution des vitesses de perte de masse, il semble y avoir deux

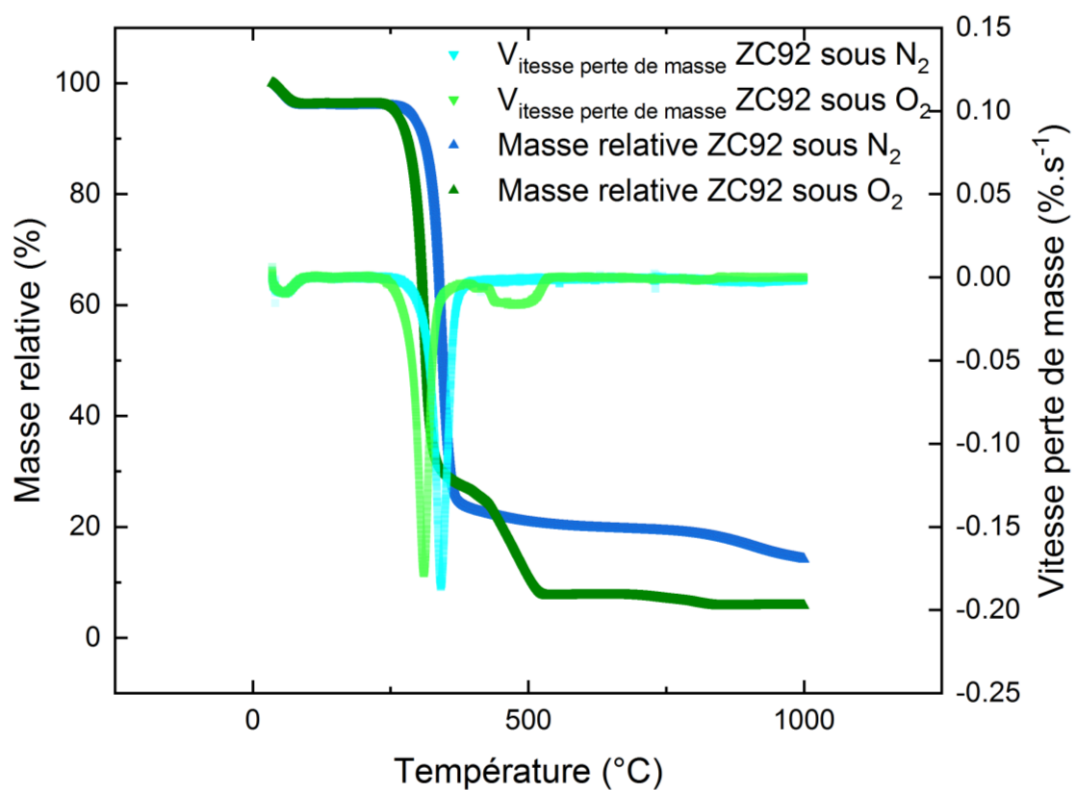
dégradations bien distinctes dans le temps. Les résidus secs représentent  $4,79\% \pm 0,02\%$  sous atmosphère neutre et  $1,79\% \pm 0,01\%$  sous atmosphère oxydante.

En conclusion, il apparaît que deux des additifs, le Zusoplast C92 et le Zusoplast 126/3, ne sont pas totalement brûlés en atmosphère neutre. Ils présentent respectivement  $11,80\% \pm 0,04\%$  et  $4,79\% \pm 0,02\%$  de résidus secs. Toutefois en atmosphère oxydante la combustion est plus importante, et ne subsistent que  $3,32\% \pm 0,03\%$  et  $1,79\% \pm 0,01\%$  respectivement.

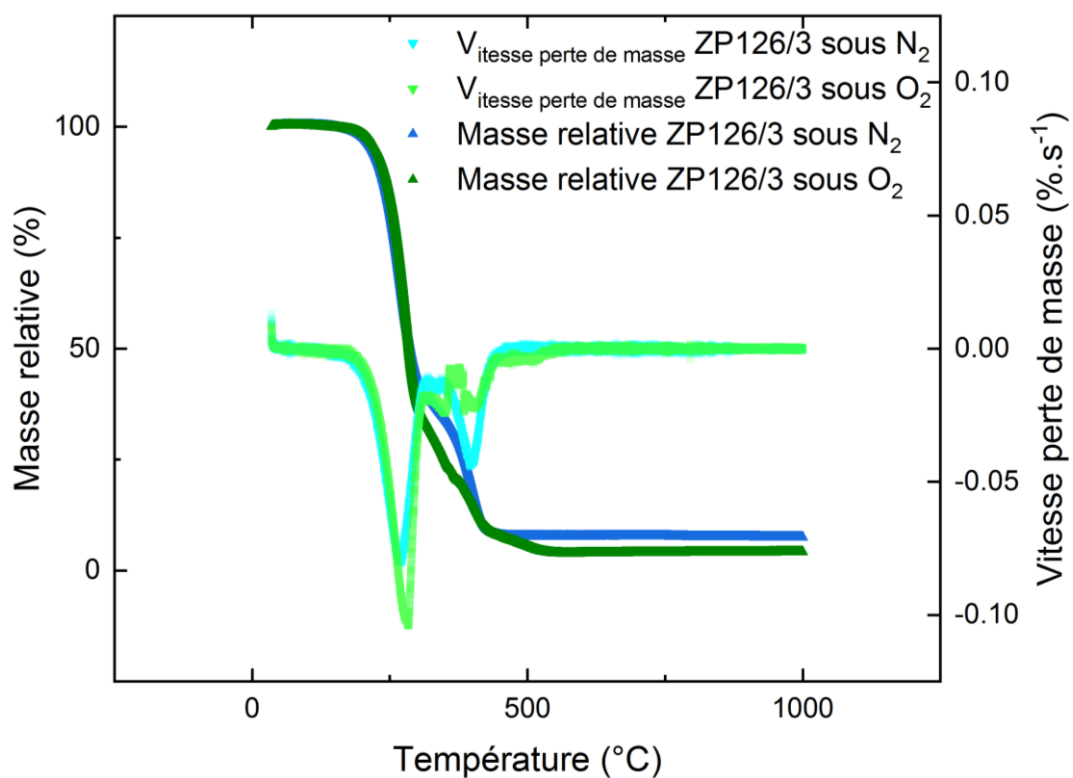
Les données thermogravimétriques de certains des autres additifs de mise en forme disponibles au laboratoire sont données dans l'annexe VII.5.



**Figure 26** Evolution de la masse d'échantillon, courbe verte foncée, et de la vitesse de perte de masse, courbe verte claire, pour le polyéthylène glycol 400, sous balayage d'oxygène ( $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ), respectivement bleue foncée et bleue claire pour le balayage d'azote ( $55 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ )



**Figure 27** Evolution de la masse d'échantillon, courbe verte foncée, et de la vitesse de perte de masse, courbe verte claire, pour le Zusoplast C92, sous balayage d'oxygène (30 mL.min<sup>-1</sup>), respectivement bleue foncée et bleue claire pour le balayage d'azote (55 mL.min<sup>-1</sup>)



**Figure 28** Evolution de la masse d'échantillon, courbe verte foncée, et de la vitesse de perte de masse, courbe verte claire, pour le Zusoplast 126/3, sous balayage d'oxygène (30 mL.min<sup>-1</sup>), respectivement bleue foncée et bleue claire pour le balayage d'azote (55 mL.min<sup>-1</sup>)

## **II.3 Formulation de la pâte**

### **II.3.1 Pré-mélanges et formulation de référence**

La pâte de céramique s'obtient par le mélange d'une phase liquide contenant les additifs organiques et l'eau, et d'une phase solide contenant les oxydes de céramiques. Pour des considérations techniques, la mise en forme avec une extrudeuse piston plutôt qu'à vis a été choisie. Le travail de la pâte n'étant pas assuré par l'extrudeuse, il est donc nécessaire de préparer la pâte en amont. Dans l'industrie, et notamment dans le cas de l'extrusion des filtres à particules, ce sont aussi les extrudeuses piston qui sont préférées aux extrudeuses à vis. Le mélange de la pâte est assuré en amont par des mélangeurs à bras en Z venant directement nourrir la chambre d'extrusion.

#### ***II.3.1.1 Pré-mélanges des céramiques et préparation de la phase liquide***

Le protocole décrit ci-après, a été établi sur la base d'essais préliminaires ayant permis de déterminer des conditions satisfaisantes et reproductibles pour la préparation de petites quantités de pâte à l'échelle du laboratoire.

Les céramiques précurseurs,  $Y_2O_3$  et  $TiO_2$ , ont été préalablement étuvées au minimum 24 h à  $110^\circ C$ , afin d'éliminer toute eau qui aurait pu être absorbée par hygroscopie durant le stockage. Cette précaution nécessaire, permet de formuler la pâte à partir d'un état de référence connu et maîtrisé de la poudre. Le changement de lot sur les poudres n'entraîne pas de changement sur la formulation établie dans le cadre de cette thèse. Les deux céramiques sont ensuite mélangées durant 5 min à vitesse maximale, à l'aide d'un mélangeur de cuisine Braun HandMixer 5000WH, en photographie au milieu de la Figure 29. Toutes les une minute et trente seconde l'agitation est stoppée et les bords du récipient sont grattés à l'aide d'une spatule, pour empêcher le tassement des poudres au fond ou sur les bords du pot de mélange.

Le mélange de poudres contient  $64,5\%_m$  massique de  $TiO_2$  et  $35,5\%_m$  d' $Y_2O_3$ . En établissant l'analogie qu'une molécule de  $TiO_2$  représente une molécule d' $UO_2$  et qu'une molécule d' $Y_2O_3$  représente une molécule de  $PuO_2$ , cette composition équivaldrait à une représentation atomique de  $70\%_{at}$  d' $UO_2$  et  $30\%_{at}$  de  $PuO_2$  dans le cas du combustible MOX. Cette

composition atomique 70/30<sub>at</sub> correspond à une valeur haute de la teneur en oxyde de plutonium envisagée pour le combustible MOX des réacteurs de génération IV.

La phase liquide est obtenue par les ajouts de l'eau distillée, du polyéthylène glycol 400, du Zusoplast 126/3 et du Zusoplast C92. Le dernier additif est sous forme de poudre, et requiert plusieurs dizaines de minutes pour se dissoudre totalement dans l'eau. Le mélange de la phase liquide est assuré durant une heure et trente minutes, par un agitateur à hélice IKA Eurostar 20 à pale tri-aube, réglé sur 60 à 90 rotations par minute.

La phase liquide de référence contient 5,1%<sub>m,c</sub><sup>1</sup> en masse par rapport à la masse totale de céramique de polyéthylène glycol 400, 2,6%<sub>m,c</sub> de Zusoplast C92 et 2,8%<sub>m,c</sub> de Zusoplast 126/3, ainsi qu'une quantité d'eau distillée correspondant à 50%<sub>vol</sub> du mélange eau + céramique. Ce qui porte à 40,9%<sub>vol</sub> la fraction volumique de céramique, 40,9%<sub>vol</sub> celle d'eau distillée et 18,2%<sub>vol</sub> celle d'additifs pour la formulation de référence mise au point pendant cette thèse.

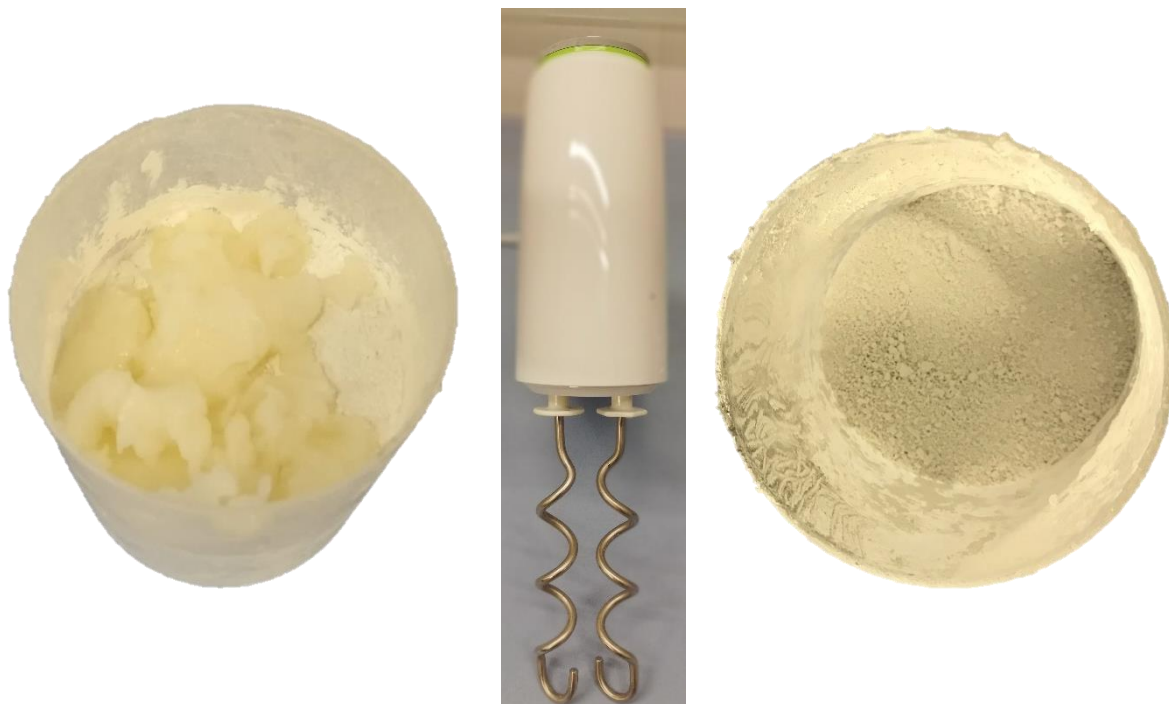
### **II.3.1.2 Pré-mélange de la pâte**

Classiquement poudre et liquide sont introduits progressivement dans la chambre de mélange. Dans le cadre de ces travaux, les malaxeurs utilisés n'étaient pas suffisamment étanches pour permettre l'ajout d'une phase liquide. De plus, l'ajout d'un gel à un volume de poudre entraînait des couples de malaxages trop importants pour l'équipement et des soucis de reproductibilité. Un protocole adapté a donc été mis au point.

La phase *liquide* (présentant une consistance de gel) et la phase céramique sont donc mélangées durant deux minutes à l'aide du mélangeur de cuisine, à une vitesse correspondant à 70% de la vitesse maximale. Le mélange est arrêté toutes les trente secondes pour gratter le fond et les bords à l'aide d'une spatule, afin d'éviter la formation de zones mortes. Au terme des deux minutes de mélange, le précurseur de pâte obtenu est une poudre humide au caractère cohésif. C'est ce précurseur, visible à droite de la Figure 29, qui sera utilisé pour remplir la chambre de malaxage et obtenir la pâte finale.

---

<sup>1</sup> %<sub>m,c</sub> pourcentages massiques en fonction de la masse totale de céramique



**Figure 29** A gauche, phase « liquide » en jaune crème reposant sur le mélange de céramiques, au milieu, le mélangeur Braun HandMixer 5000WH équipé des pales hélicoïdales, à droite, la poudre précurseur de la pâte

## **II.3.2 Malaxage et suivi instantané du comportement de la pâte**

### ***II.3.2.1 Malaxage de la pâte de référence***

Une fois les étapes de pré-mélange réalisées, le précurseur de pâte peut être ajouté dans la chambre du malaxeur. Dans le cadre de cette thèse, deux équipements ont été utilisés, un équipement de mélange Brabender, équipé d'une chambre de malaxage de 30 cm<sup>3</sup> ou 55 cm<sup>3</sup> selon les besoins, et un appareil ThermoHaake PolyLab équipé d'une chambre de 55 cm<sup>3</sup>. Chaque équipement peut être monté avec différents types de pales de malaxage. Pour les trois chambres de malaxage, des pales de type *roller* ont été utilisées. Par ailleurs, chaque équipement permet le suivi du couple de malaxage en fonction du temps, ainsi que de la température. Ces données permettent de s'assurer de la répétabilité quant à la préparation de la pâte. La forme de la chambre de malaxage de 30 cm<sup>3</sup> de l'équipement Brabender, ainsi que les pas des pales *roller* sont visibles sur la Figure 30. La chambre ainsi que les pales sont plus profondes pour les configurations 55 cm<sup>3</sup>.

Le pré-mélange est versé en 2 min, avec deux pauses intermédiaires pour permettre la formation de la pâte et libérer de l'espace pour continuer à remplir la chambre de malaxage.



Figure 30 Chambre de malaxage 30cm<sup>3</sup> de l'équipement Brabender

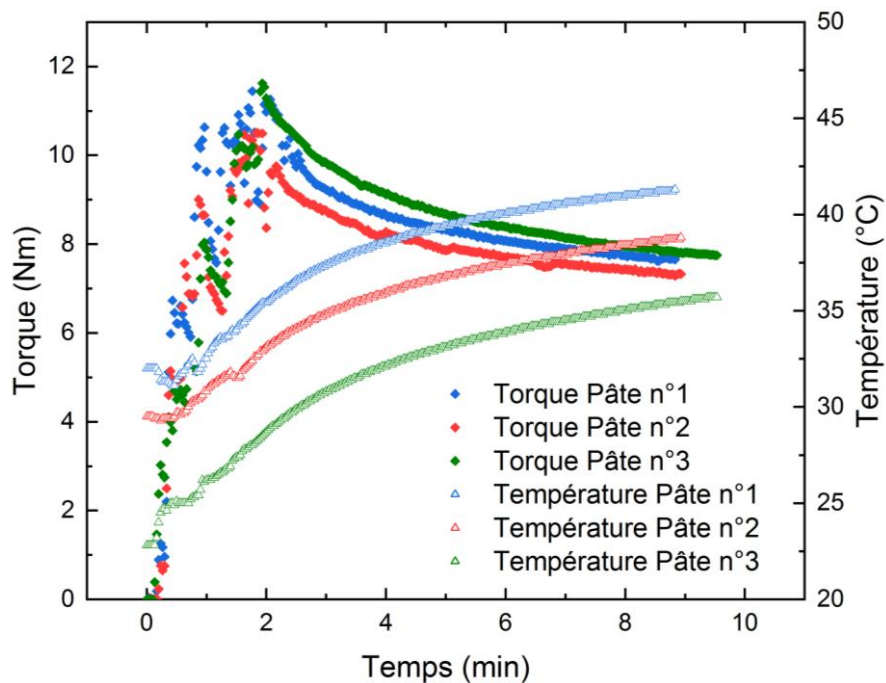


Figure 31 Reproductibilité de la préparation de la pâte référence ; évolution des couples de malaxage en symboles pleins, et de la température en symboles creux

Sur la Figure 31, est donné un exemple des grandeurs typiquement mesurées sur la pâte de référence mise au point et étudiée durant la thèse. La répétabilité quant à la préparation de la pâte n'est pas parfaite, mais est jugée suffisante au vu des faibles quantités mises en œuvre. L'évolution de la température peut sembler troublante, néanmoins uniquement le différentiel de température initial et final est représentatif. La chambre de malaxage n'étant pas régulée en température, lors de mélanges successifs la chambre de malaxage n'a pas le temps de redescendre à sa température initiale. Ici, on peut constater un différentiel moyen d'une dizaine de degrés pour chaque préparation de pâte.

Après malaxage les pâtes sont emballées dans du film Parafilm™ puis laissées 24 h dans un réfrigérateur maintenu à 6°C et 98% ± 2% d'humidité, pour leur permettre de relaxer les contraintes après malaxage.

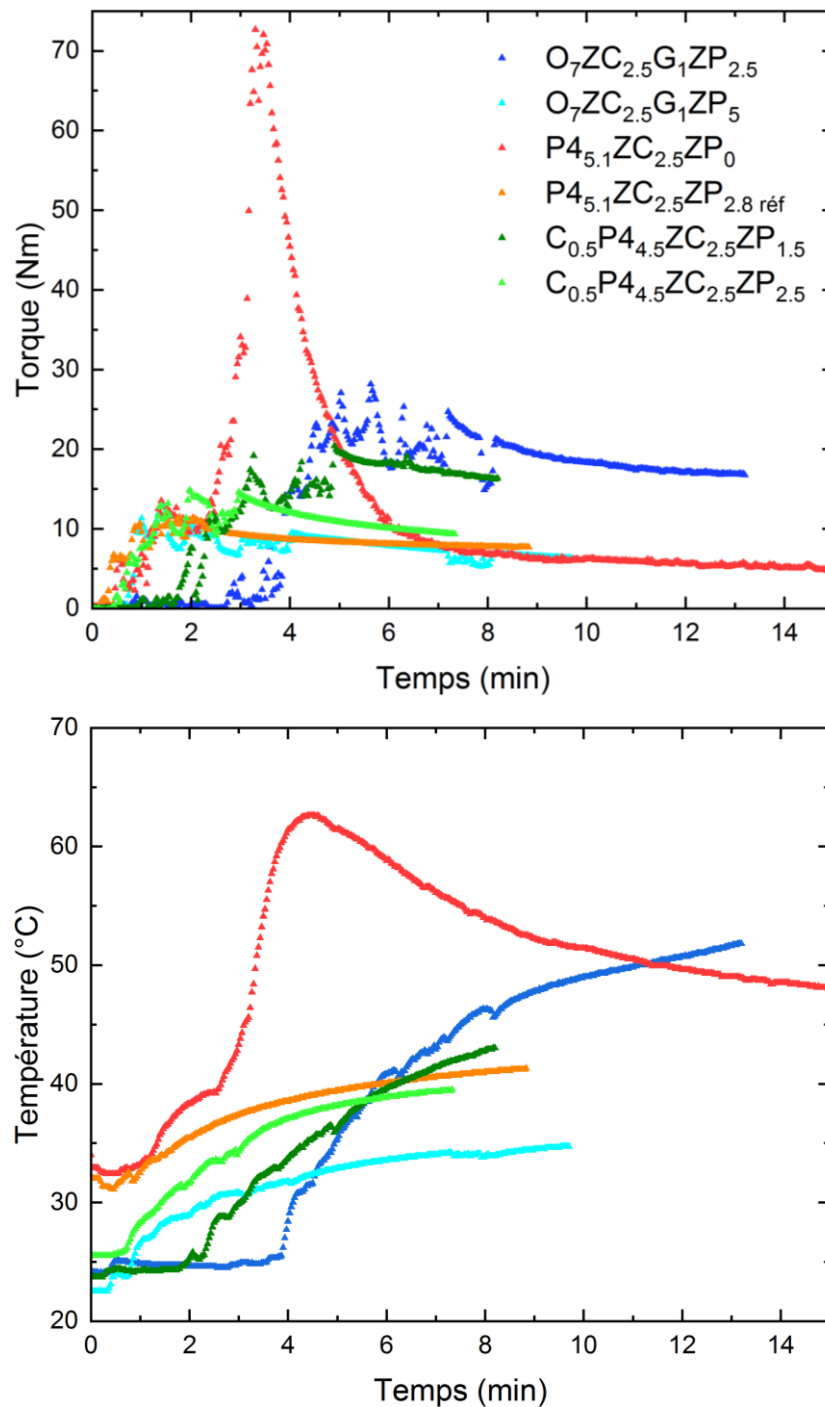
#### ***II.3.2.2 Identification de formulations non conformes : utilisation directe du couple de malaxage et de l'évolution de température***

A force d'essais et d'observations des pâtes obtenues, certains critères simples permettent de se rendre compte de la viabilité ou non d'une pâte pour son passage en extrusion, notamment le pic initial du couple lors du malaxage, l'écart de température initial et final et l'aspect collant ou sec de la pâte.

Certaines formulations trop sèches d'aspect sont souvent caractérisées par un pic du couple initial de l'ordre de 30 Nm ou plus ; en d'autres termes, l'effort à fournir par le malaxeur pour obtenir la pâte est très important. Il est arrivé de devoir stopper le malaxage afin de ne pas imposer des efforts trop longs et trop soutenus au malaxeur. Un autre indice de la non-conformité de ces formulations, est l'évolution de la température. En effet le défaut de lubrification peut être tel dans la pâte, et contre l'outillage, qu'il est courant d'observer des différentiels de plus de 20°C.

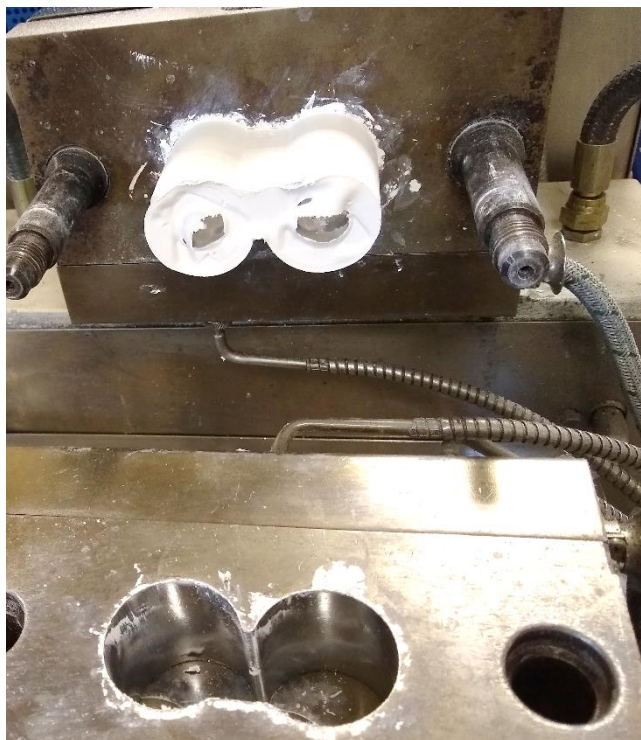
Quelques évolutions de couples et températures de malaxage sont données dans la Figure 32. Les formulations contenant moins ou pas de lubrifiant Zusoplast 126/3, repérées en couleurs foncées (bleu, rouge, vert), présentent des pics de couple de malaxage important, 20 Nm, 30 Nm et 75 Nm, tandis que les formulations respectives contenant plus de lubrifiant sont en couleurs claires (cyan, orange, vert clair), et présentent des pics proches de 10-12 Nm. En étudiant les différentiels de température, on remarque qu'ils sont quasiment doublés entre

une formulation conforme et son équivalent contenant moins de lubrifiant, souvent 20-30°C de différentiel contre 10°C pour des formulations correctement lubrifiées.



**Figure 32** Evolution des couples de malaxage en haut, et des températures en bas ; les formulation bleue foncée et cyan contenaient 7%<sub>m,c</sub> de liant Otapix S51, 2,5%<sub>m,c</sub> de plastifiant Zuoplast C92, 1%<sub>m,c</sub> de dispersant MasterGlenium 51 et respectivement 2,5%<sub>m,c</sub> et 5%<sub>m,c</sub> de lubrifiant Zusoplast 126/3 ; en orange on retrouve la formulation de référence et en rouge une version sans lubrifiant ; enfin en vert foncé et vert clair les formulations contenaient en plus 0,5%<sub>m,c</sub> de liant Ceravance6350, 4,5%<sub>m,c</sub> de PEG400, 2,5%<sub>m,c</sub> de Zusoplast C92 et respectivement 1,5%<sub>m,c</sub> et 2,5%<sub>m,c</sub> de lubrifiant Zusoplast 126/3

A l'inverse, des formulations trop *collantes*, contiennent trop d'eau, ou d'additifs, et ne présentent pas nécessairement de signaux directement observables sur les courbes de température et de couple de malaxage. Expérimentalement, une formulation qui reste en contact autour des pales de malaxage après sa préparation, et présentant un aspect de surface lisse est une réussite. La formulation de référence, d'aspect parfaitement lisse est illustrée Figure 33. Souvent les formulations quasiment conformes présentent des couples de malaxage finaux se stabilisant entre 5 et 10 Nm.

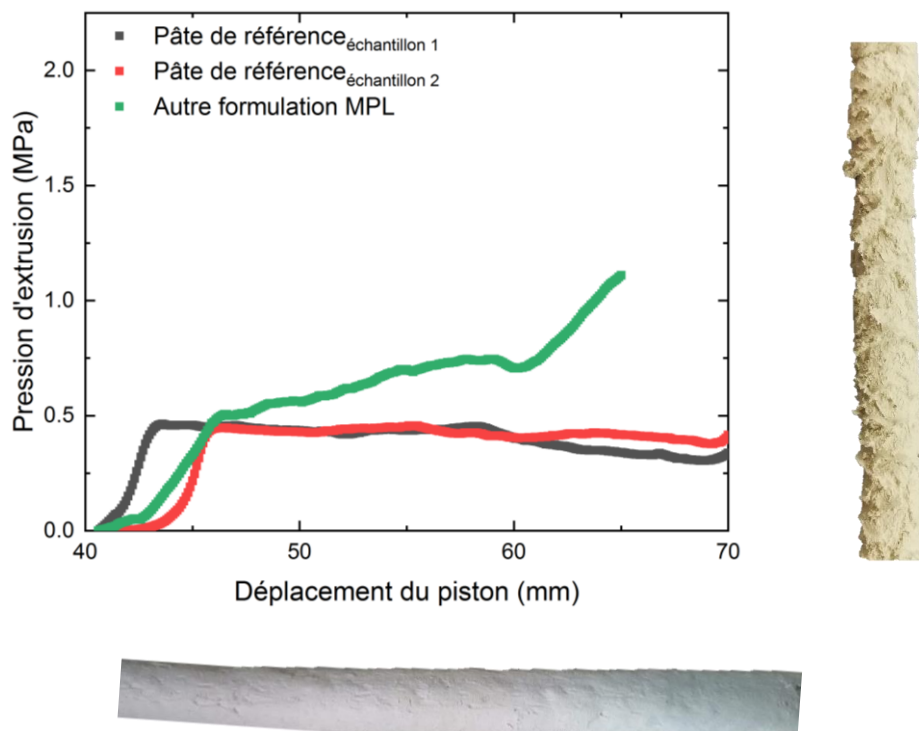


**Figure 33** Aspect post-préparation d'une formulation de pâte conforme (ici formulation de référence), sur les pales de typer roller de l'équipement ThermoHaake PolyLab

### **II.3.3 Migration de phase et/ou délaminations**

Il est commun que certaines formulations ne présentent à priori pas de comportements non-conformes lors de leur malaxage, ou du moins non identifiables facilement à l'aide de leur couple de malaxage ou de l'évolution de la température. Toutefois ces pâtes non-conformes sont souvent identifiables manuellement. En effets elles sont soit très collantes et manquent de tenue, ou ont un aspect sec et se fissurent. L'expérience dans la formulation de la pâte, permet de rapidement se rendre compte de la non-conformité de la pâte. En cas de doute, le test de l'enroulement d'une *ficelle* de pâte autour du doigt permet aussi de qualifier les pâtes. Une formulation non-conforme fissurera sans permettre de réaliser deux boucles.

Une pâte non-conforme entraînera dans la majorité des cas des défauts structurels. Parmi ces défauts on peut parler de la migration de phase liquide, pas nécessairement visible sur les premiers tronçons extrudés, mais facilement caractérisable par une augmentation, parfois drastique, de la pression d'extrusion avec l'avancée du piston et donc de l'essorage de la pâte. C'est ce qu'on peut observer sur le signal vert à gauche de la Figure 34. On pourra aussi constater des défauts de surface en sortie d'extrudeuse ; notamment les délaminations, ces dernières étant illustrées sur la droite de la Figure 34. Les extrudats sont alors caractérisés par la présence de décollements nombreux en surface. Cette formulation illustrée rentre par exemple dans la famille des formulations manquant de tenue et très *collantes*. A l'inverse l'extrudat du bas de la Figure 34 correspond à des défauts qui seront observés pour des formulations manquant de lubrification ou de plasticité. Sur ces formulations on peut observer une difficulté de la pâte à subir des déformations sans fissurer, ce sont des pâtes d'aspect *sec/cassant*



**Figure 34** A gauche : signal d'extrusion correspondant à une formulation sujette à de l'essorage en vert, et signaux de références en rouge et en noir, à droite : photographie d'un extrudat d'une formulation sujette à une délamination drastique, au bas : photographie d'un extrudat d'une formulation sujette à des défauts de surface plus modérés (problème de coloration sur la photographie)

## **II.4 Etude de la rhéologie de la pâte**

Pour étudier une formulation d'un point de vue rhéologique, il est nécessaire que la pâte soit correctement formulée et que le matériau reste homogène durant sa caractérisation. C'est pour cette raison que la majorité des essais de rhéologie ont été réalisés sur la formulation de référence, dont l'homogénéité était suffisante. Deux approches ont été choisies, la rhéométrie capillaire et en extrusion, ainsi que la rhéométrie en écrasement.

### **II.4.1 Rhéométrie capillaire**

Les essais de rhéométrie capillaire ont été réalisés sur deux équipements, un rhéomètre capillaire RH2000 de Malvern Panalytical, ainsi qu'un rhéomètre capillaire RhéoArt de ARTechnologies. Les deux rhéomètres n'offrant pas exactement les mêmes fonctionnalités et outillages, les essais n'ont pas été réalisés de la même façon. Chacune des méthodologies sera décrite ci-dessous.

#### ***II.4.1.1 Protocole d'essai sur le rhéomètre capillaire Malvern RH2000***

Le rhéomètre RH2000 de chez Malvern Panalytical est un rhéomètre bi-fourreau, en aperçu sur la Figure 35. Il comporte trois jeux de filières à fond plat de différents diamètres (4 mm, 2 mm et 1 mm), chacun décliné sous 8 mm et 0,25 mm de longueur. Ainsi, la combinaison de l'utilisation des deux fourreaux et des deux longueurs pour des filières de même diamètre, permet d'effectuer les corrections de Bagley de routine via le logiciel (section II.4.1.3). En pratique, les données ont toutes été post-traitées manuellement. Un tableau regroupant les dimensions de chaque filière et pour chaque capillaire est donné dans l'annexe VII.6. Le rhéomètre est équipé de deux capteurs de pression Dynisco PT422A-70B-6/18, pouvant effectuer des mesures entre 0 et 70 bars sur chaque fourreau.

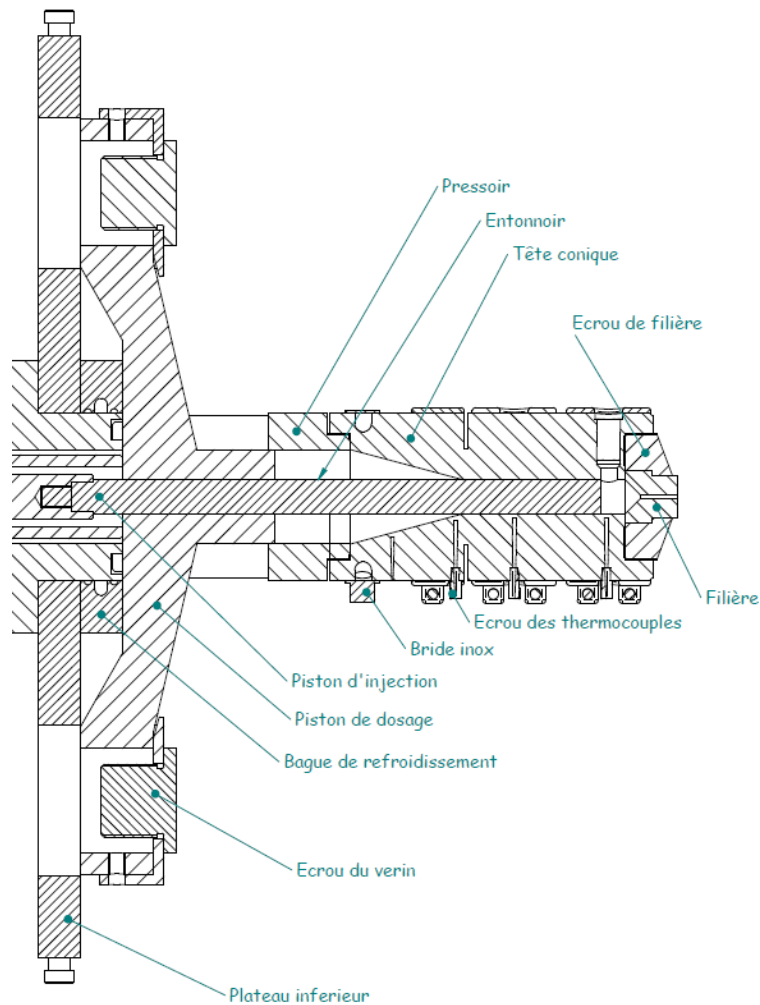
Les fourreaux sont remplis par des barreaux de pâte quasi-cylindriques façonnés à la main. La pâte est ensuite compactée dans le fourreau une première fois à l'aide d'un piston manuel, avant d'en réajouter quelques cm<sup>3</sup>. L'essai est initié par une compaction à 100 m/min jusqu'à lecture d'une pression de 0,25 MPa dans la filière de 8 mm de longueur, respectivement 0,15 MPa dans celle de longueur 0,25 mm. La vitesse de déplacement du piston dans le fourreau

est configurée en rampe croissante, de manière à permettre la mesure de cinq pressions d'écoulement par décade de vitesses de cisailment apparentes. Le passage d'un palier de vitesse au suivant, ainsi que l'enregistrement de la valeur, est conditionné dans le logiciel par la lecture d'une pression relativement stable dans le temps. Ici, six points minimum ne présentent pas plus de 8% de variations avec leur valeur moyenne.



Figure 35 Photographie des rhéomètres capillaires RH2000 à gauche, et RhéoART à droite

#### II.4.1.2 Protocole d'essai sur le rhéomètre capillaire RhéoART



**Figure 36** Schéma technique de face du rhéomètre RhéoART, transposé à l'horizontale (propriété intellectuelle CEMEF – MinesParisTech et ARTechnologies via R. Castellani)

Le rhéomètre capillaire RhéoART de ARTechnologies comporte un fourreau unique et un réservoir conique de volume important en amont du fourreau, visibles sur la Figure 36. Ce réservoir permet de ne pas avoir à vider et nettoyer le fourreau après chaque essai, ce qui présente un gain de temps considérable. De plus, à la manière des bétonnières, il assure une vitesse de cisaillement dans le réservoir, ici fixé à  $5 \text{ s}^{-1}$ , la plus faible possible pour ne pas risquer d'essorer le matériau par centrifugation. Le rhéomètre est équipé d'un capteur de pression Dynisco PT422A-70B-6/18 pouvant effectuer des mesures jusque 350 bars. Les jeux de filières présentent des facteurs d'aspects (Longueur/Diamètre,  $L/R$ ) de 0, 8, 16, 32 et 64 pour la majorité des diamètres étudiés, à savoir 0,93 mm, 1,39 mm, 2 mm et 3 mm, ou à minima trois des  $L/R$  énumérés, ainsi qu'un fond conique convergent de pente  $45^\circ$ .

Le réservoir est rempli à la main en plusieurs temps, alternant remplissage et convoyage mécanique de la pâte vers le fourreau. Les vitesses de cisaillement sont configurées en rampes croissantes, avec cinq mesures par décade entre  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$  et  $10^4 \text{ s}^{-1}$ , en accord avec les diamètres des filières utilisées et la vitesse limite du piston. L'essai est initié par une purge de 20% du volume du fourreau, suivi d'une relaxation de 90 secondes. Chaque pallier est maintenu pendant au moins 10 secondes, avec un échantillonnage de 4 Hz.

### **II.4.1.3 Post-traitement des données**

Les expériences ont toutes été réalisées au moins à trois reprises. Une fois les fichiers bruts récupérés, les pressions correspondantes sont moyennées, et l'erreur commise estimée est prise comme l'écart-type entre les données. Les vitesses de descente du piston permettent de recalculer les vitesses de cisaillement à l'aide des éq (13) et (64) :

$$\dot{\gamma}_{app} = \frac{4 Q_v}{\pi R^3} \quad (13)$$

$$\text{avec } Q_v = \pi r_{fourreau}^2 v_{piston} = \pi R^2 v_{extrudat} \quad (64)$$

où  $R$  et  $r_{fourreau}$  sont les rayons respectifs des filières et du fourreau, tandis que  $v_{extrudat}$  et  $v_{piston}$  sont les vitesses de sortie de l'extrudat et de descente du piston respectivement.

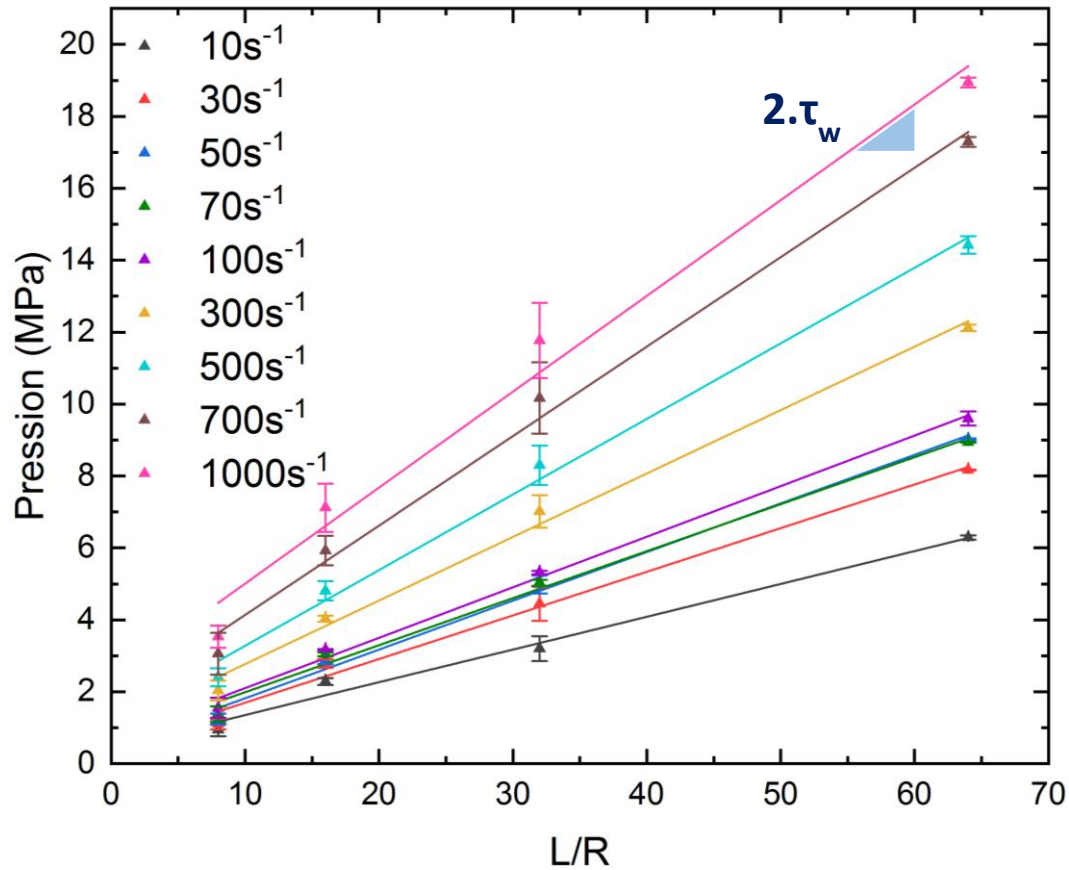
Les pressions permettent le calcul des contraintes de cisaillement grâce à l'éq (14) :

$$\tau_{app}(r) = \frac{r}{2} \frac{\Delta P_{tot}}{L} \quad (14)$$

Une fois ces calculs préliminaires effectués, il faut appliquer les corrections de Bagley et de Weissenberg-Rabinowitsch, comme expliqué dans la partie II.4.1.3. Ces corrections permettent d'obtenir la contrainte de cisaillement réelle aux parois, laquelle correspond à la pression générée par l'écoulement dans la filière et non à la pression totale. Respectivement, les corrections de Weissenberg-Rabinowitsch permettent de corriger la vitesse de cisaillement. En effet la vitesse de cisaillement apparente est calculée en supposant un profil de vitesse parabolique au sein du capillaire, or des matériaux non-newtoniens auront un profil de vitesse non-parabolique.

Comme indiqué sur la Figure 37, la contrainte de cisaillement réelle, éq (15), se retrouve grâce au coefficient directeur des pressions enregistrées en fonction des différents rapports d'aspects de filière de même diamètre :

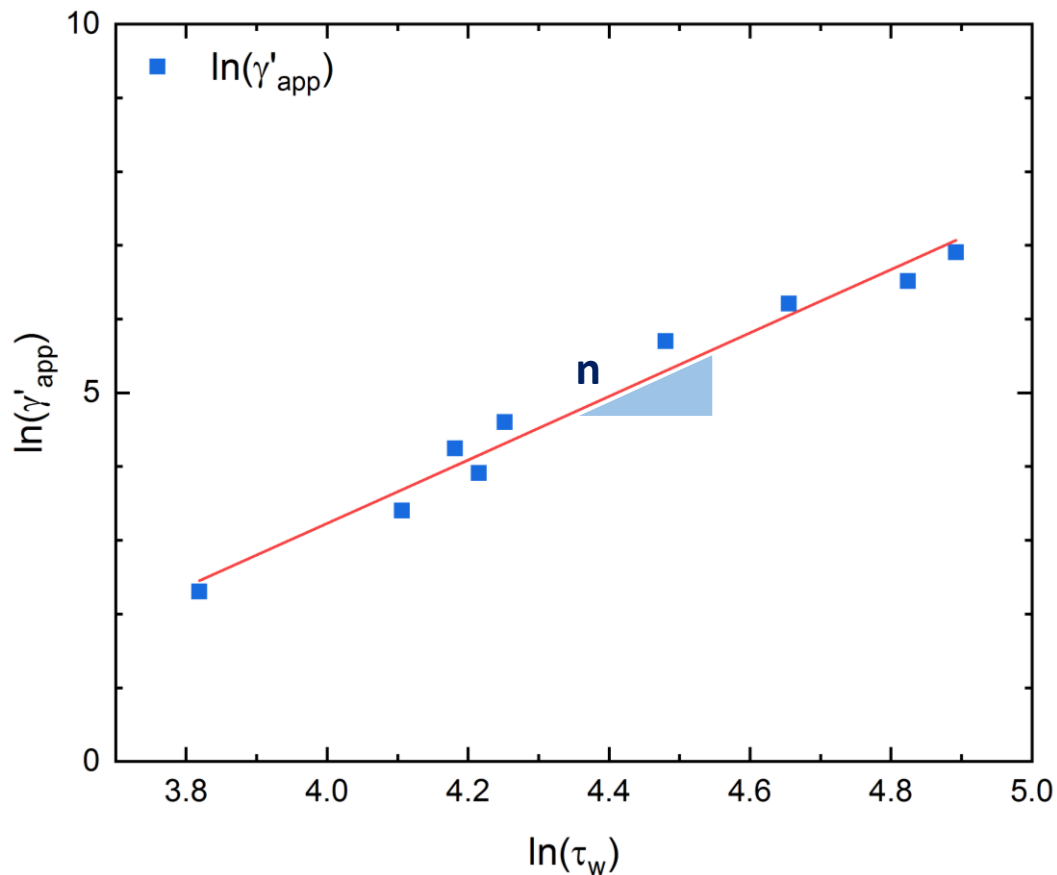
$$\tau_w(r) = \frac{r}{2} \frac{\Delta P_c}{L} \quad (15)$$



**Figure 37** Diagramme de Bagley pour les données obtenues sur le rhéomètre RhéoART équipé des filières de 2mm de diamètre et de  $L/D = 8, 16, 32, 64$  à différente vitesse de cisaillement apparente

Le terme  $w$ , nécessaire à la seconde correction au travers de l'éq (16), se détermine graphiquement, comme illustré sur la Figure 38. Il s'agit du coefficient directeur de la droite des logarithmes népériens de la vitesse de cisaillement apparente en fonction de la contrainte de cisaillement réelle aux parois. Il est possible d'obtenir une hyperbole plutôt qu'une droite, ou encore une droite présentant une rupture de pente, il conviendra alors de déterminer plusieurs valeurs de  $w$ , segment par segment. On obtient ainsi la vitesse de cisaillement à la paroi :

$$\dot{\gamma}_w = \frac{1}{4} \dot{\gamma}_{app} [3 + w] \quad (16)$$



**Figure 38** Correction du profil non-parabolique des vitesses de cisaillement au sein du capillaire, pour les données obtenues sur le rhéomètre RhéoART équipé des filières de 2mm de diamètre

Après avoir corrigé les expressions des éq (15) et (16), pour obtenir les contraintes de cisaillement et vitesses de cisaillement réelles aux parois, puis répété le post-traitement sur l'ensemble des données, les contraintes de cisaillement sont tracées sur un même graphique en fonction des vitesses de cisaillement aux parois correspondantes. L'allure de la courbe obtenue permet de déterminer le modèle facilitant la description la plus fidèle des valeurs obtenues. Les paramètres du modèle sont ensuite affinés par la méthode des moindres carrés. Cette dernière minimise la somme des carrés des différences entre valeurs prédites et expérimentales.

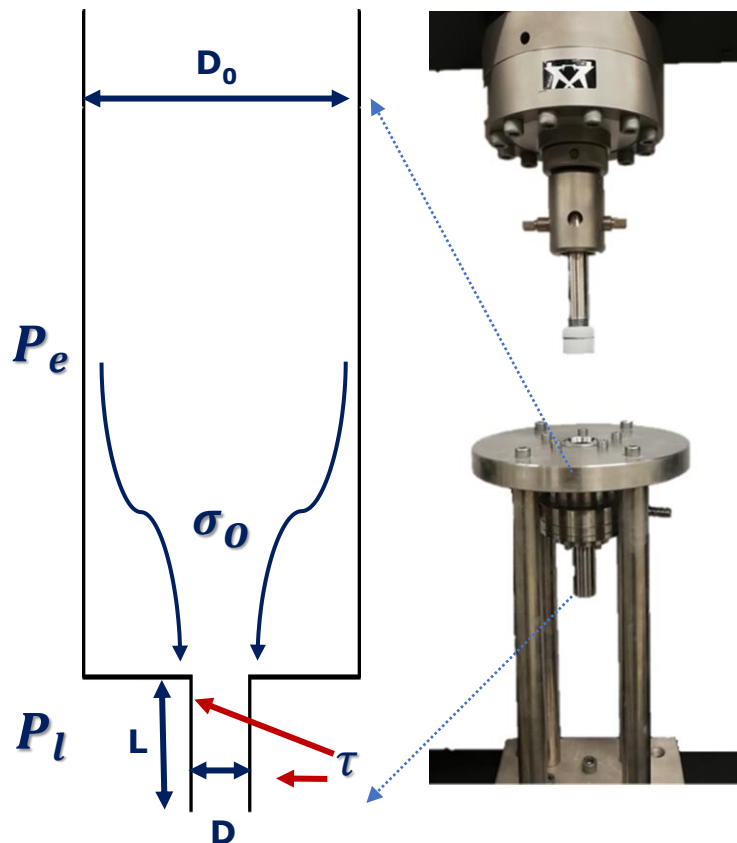
Cette approche permet de « *supprimer* » les effets d'entrée, pas encore totalement compris pour l'extrusion de matériaux pâteux, et ainsi d'étudier fidèlement les propriétés d'écoulement dans les filières. En contrepartie, les paramètres ainsi obtenus ne permettent pas de prédire la pression globale, puisque les pressions d'entrées sont gommées par les corrections de Bagley.

## II.4.2 Rhéométrie en extrusion

Il existe une deuxième façon de traiter les données de rhéométrie capillaire, c'est la méthode décrite par John Benbow et John Bridgwater à partir des années 60, éq (24) :

$$P_{extrusion} = 2(\sigma_0 + \alpha V^m) \ln\left(\frac{D_0}{D}\right) + 4(\tau_0 + \beta V^p) \frac{L}{D} \quad (24)$$

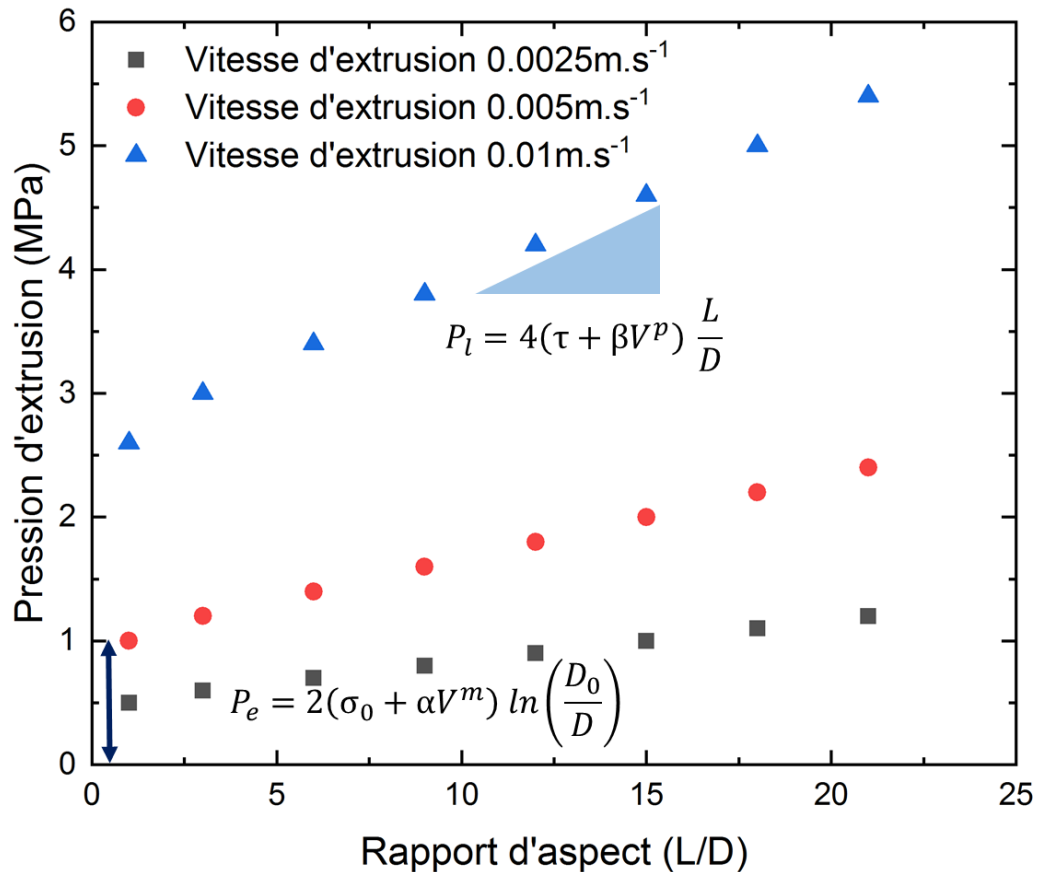
En pratique, l'approche rhéométrie capillaire et rhéométrie en extrusion présentent toutes deux des avantages. En effet, le modèle de Benbow-Bridgwater permet de prédire la pression d'extrusion totale, sans corrections, mais au travers de l'utilisation de six paramètres. Dans cette thèse toutes les données expérimentales obtenues ont été traitées selon les deux approches.



**Figure 39** Extrudeuse piston de laboratoire, conçue en 2018 par Aurélie CHEVALEYRE (stagiaire DUT/Génie Mécanique et Productique)

Comme expliqué dans la partie I.3.4.1, ce modèle considère la pression totale comme la combinaison d'une pression d'entrée dans la filière, et d'une pression générée par l'écoulement dans la filière.

L'extrudeuse piston de laboratoire, présentée sur la Figure 39, est équipée de trois filières à fond plat de 10 mm de diamètre et de 60 mm, 30 mm et 10 mm de longueur. Chaque essai est réalisé séparément au minimum trois fois, à vitesse de descente du piston constante. Les vitesses testées sont 0,1 mm.s<sup>-1</sup>, 0,5 mm.s<sup>-1</sup>, 1 mm.s<sup>-1</sup>, 4 mm.s<sup>-1</sup> et 8 mm.s<sup>-1</sup>. Le piston est directement monté sur la cellule de force Instron de 100 kN. La vitesse et le déplacement sont déterminés par le capteur interne situé dans le moteur de la presse.



**Figure 40** Diagramme de Bagley et exploitation des résultats expérimentaux au travers de l'approche de Benbow-Bridgwater, cas illustratif

La Figure 40 illustre comment procéder. Dans un premier temps, comme en rhéométrie capillaire, les diagrammes de Bagley doivent être tracés et les pressions d'entrée  $P_e$  déterminées. Les pressions d'entrée sont ensuite tracées en fonction de la vitesse d'extrusion, et les paramètres de l'éq (22) sont affinés pour reproduire le plus fidèlement les données expérimentales :

$$P_e = 2(\sigma_0 + \alpha V^m) \ln\left(\frac{D_0}{D}\right) \quad (22)$$

Dans un deuxième temps la pression d'entrée est soustraite à la pression totale, ce qui revient à n'étudier que la pression  $P_l$  générée par l'écoulement dans la filière :

$$P_l = 4(\tau_0 + \beta V^p) \frac{L}{D} \quad (23)$$

Les paramètres de l'éq (23) sont à leur tour affinés pour représenter au mieux la pression dans la filière. Pour finir, les deux expressions sont sommées, éq (24), et la pression totale d'extrusion est déterminée. L'utilisation des deux approches permet d'appréhender différemment les résultats expérimentaux car, on le rappelle, les deux approches reposent sur des hypothèses contraires, qui en pratique sont complexes à estimer. L'approche de Benbow-Bridgwater repose sur l'hypothèse d'un glissement parfait aux parois de la filière, tandis que l'approche capillaire repose sur une adhérence totale. L'approche capillaire permettra de décrire fidèlement la pression générée par l'écoulement dans la filière, au travers de modèles physiques, alors que l'approche empirique en extrusion, permettra de prédire la pression totale. Quant à trancher entre les deux approches, la réalité est plus complexe et le glissement est présent et non parfait ; des analyses de Mooney permettraient de quantifier le glissement relatif de la pâte aux parois. Toutefois les données obtenues n'ont pas permis d'analyses de Mooney satisfaisantes.

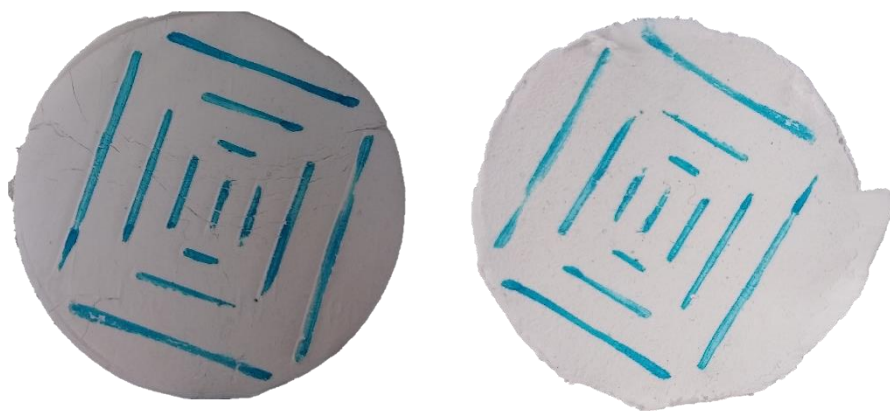
### II.4.3 Rhéométrie en écrasement

Comme pour l'extrusion, c'est la presse électromécanique Instron 331, qui a été utilisée pour les essais d'écrasement. Elle est équipée d'une cellule de force Instron de 10 kN. Les essais ont été réalisés à surface constante sur des plateaux de 40 mm de diamètre et munis de papiers abrasifs P80, afin de se placer au plus près des conditions d'adhérence totale. Par ailleurs, il a été vérifié que l'interface papiers/échantillon ne subissait aucun glissement. Un pochoir a été déposé sur l'échantillon préalablement à l'essai, afin d'y dessiner un motif géométrique. Comme on peut le voir sur la Figure 41, les lignes dessinées restent inchangées après écrasement de l'échantillon ; or si l'interface avait été partiellement glissante, les traits auraient été déformés.

Les essais sont réalisés à vitesse constante, à 0,1 mm.s<sup>-1</sup>, 0,5 mm.s<sup>-1</sup>, 1 mm.s<sup>-1</sup>, 4 mm.s<sup>-1</sup> et 8 mm.s<sup>-1</sup>. Selon la campagne d'essais réalisés, les échantillons mesurent 10 mm ± 0,2 mm ou 20 mm ± 0,4 mm de hauteur. Les échantillons de 10 mm sont préférés pour étudier les variations de comportement lors des changements de quantité d'additif. Tandis que ceux de 20 mm de hauteur servent à étudier finement l'écoulement de la formulation de référence et

à déterminer sa loi de comportement. Les différents échantillons sont obtenus par étalage de la pâte à l'aide d'un rouleau. Le contrôle de la hauteur voulue se fait par des règles de bois d'une hauteur de  $10 \text{ mm} \pm 0,2 \text{ mm}$  ou  $20 \text{ mm} \pm 0,4 \text{ mm}$ . Les échantillons sont ensuite ponctionnés à l'aide d'un emporte-pièce de  $40 \text{ mm} \pm 0,01 \text{ mm}$ . Tous les échantillons sont préparés puis emballés dans du film Parafilm™, avant d'être stockés dans le réfrigérateur humide entre les essais. Cette condition permet de s'assurer d'un état initial identique, c'est-à-dire sans séchage.

Afin de garantir un démarrage à hauteur constante, ne dépendant pas de l'opérateur, les plateaux sont portés au contact à vitesse réduite, jusqu'à établir un contact de 10 N, soit 100 g (équivalent poids). Le déplacement est alors fixé à 0,000 mm (tare déplacement via le logiciel). Les plateaux sont ensuite remontés à  $21,200 \text{ mm} \pm 0,003 \text{ mm}$ , respectivement  $11,200 \text{ mm} \pm 0,003 \text{ mm}$  et le déplacement est à nouveau taré. Le décalage de 1,20 mm correspond à l'épaisseur cumulée des papiers abrasifs collés sur chaque plateau. Une fois les papiers abrasifs collés, les plateaux sont rapprochés de  $10,000 \text{ mm} \pm 0,003 \text{ mm}$  ou  $20,000 \text{ mm} \pm 0,003 \text{ mm}$ . Si une force proche de 10 N n'est pas mesurée, le protocole est recommencé.



**Figure 41** A gauche, interface plateau/échantillon avant écrasement, à droite, interface plateau/échantillon après écrasement à  $1 \text{ mm.s}^{-1}$

Le logiciel de la presse mesure la force nécessaire à écraser les échantillons ainsi que le déplacement de la traverse. Les données expérimentales réalisées à minima trois fois, sont alors moyennées, tandis que l'écart-type des données donne l'erreur commise. Comme expliqué dans la partie I.3.5, différentes lois constitutives, dont la physique peut répondre aux comportements observés, sont regardés. Les paramètres de ces modèles sont alors affinés pour tenter de décrire les données expérimentales dans la gamme des vitesses d'écrasement étudiée.

## II.5 Traitements et caractérisation des extrudats

Les protocoles de formulation de la pâte, et d'étude de son comportement rhéologique ayant été définis, il convient de s'intéresser à l'étude des barreaux de céramique. Ces derniers subissent plusieurs traitements avant d'en évaluer les propriétés physiques. Une céramique frittée n'atteindra des performances optimales, qu'à la condition que sa mise en forme soit maîtrisée et permette l'obtention d'échantillons de bonne facture. Ce qui repose dans le cas de l'extrusion, sur la formulation d'une pâte au comportement rhéologique adéquat.

### II.5.1 Séchage et traitements thermiques

#### II.5.1.1 Protocole de séchage

Le protocole de séchage, ainsi que les traitements thermiques de déliantage et frittage, n'ont pas fait l'objet d'une optimisation au cours de la thèse. Chaque étape a été mise au point de manière à permettre l'obtention de barreaux frittés répondant aux critères du combustible MOX dans 100% des cas. Il est probable que le cycle de frittage, ainsi que le déliantage, pourraient être accélérés/ralentis, ou les paliers diminués afin d'optimiser des paramètres procédés ou matériaux. Les mêmes conclusions s'appliquent sur le protocole de séchage.

Des barreaux mesurant jusqu'à 20 cm de longueur peuvent être extrudés avant de buter contre le bas de la presse. Ils sont alors sectionnés à l'aide d'un fil métallique ; les barreaux ainsi coupés sont déposés sur un porte échantillon en inox en forme de gouttière. Ils sont alors stockés 24 h dans des boîtes humides et à température ambiante  $T=23^{\circ}\text{C} \pm 4^{\circ}\text{C}$ . Ensuite les barreaux et leur support sont laissés 24h à l'air libre, puis déposés 24h dans une étuve sèche à  $110^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ . Les conditions de séchages sont résumées dans le Tableau 2.

| CONDITIONS            | Séchage humide | Séchage ambiant | Séchage sec |
|-----------------------|----------------|-----------------|-------------|
| Temps (h)             | ≈24            | ≈24             | ≈24         |
| Température (°C)      | $23 \pm 4$     | $23 \pm 4$      | $110 \pm 2$ |
| Humidité relative (w) | >70%           | 20-60%          | <5%         |

Tableau 2 Protocole de séchage

Dans un premier temps, les barreaux étaient étuvés dès leur extrusion, entraînant la plupart du temps leur fissuration ou une courbure pendant le séchage. Dans un deuxième temps, les barreaux étaient d'abord laissés 24 h à température et humidité ambiante ; or il a été constaté des fissurations sur plusieurs barreaux. Ces fissurations, ou courbures, sont provoquées par un séchage différentiel des différentes zones du barreau. Les contraintes ainsi générées entraînent la courbure des barreaux et leur fissuration. La solution apportée a été de laisser reposer 24 h les barreaux dans une boîte saturée en humidité. La source d'humidité est assurée par le dépôt de tissus absorbants gorgés d'eau et de petits récipients contenant de l'eau. La boîte est ensuite soigneusement refermée avec du Parafilm™.

#### **II.5.1.2 Traitements thermiques**

Deux traitements thermiques en atmosphère non contrôlée sont appliqués aux barreaux extrudés. Le premier, le **déliantage**, est réalisé dans un four Nabertherm LT9/12 avec une rampe croissante de  $0,5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  de  $35^{\circ}\text{C}$  à  $800^{\circ}\text{C}$ , suivie d'un plateau de 2 h à  $800^{\circ}\text{C}$ , puis d'un retour à la température ambiante avec l'inertie du four.

Le second traitement thermique, le **frittage**, est réalisé dans un four Nabertherm LHT04/18 avec une rampe croissante de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  de  $40^{\circ}\text{C}$  à  $1500^{\circ}\text{C}$ , suivie d'un plateau de 2 h à  $1500^{\circ}\text{C}$ , et d'un retour à la température ambiante avec l'inertie du four.

Le déliantage ne nécessite pas nécessairement de monter si haut en température. En effet, les additifs utilisés dans la formulation de référence, présentent tous les trois des températures de dégradation finale inférieures à  $500^{\circ}\text{C}$ . Néanmoins, la montée jusqu'à  $800^{\circ}\text{C}$  permet une pré-densification du barreau afin de le rendre plus résistant mécaniquement, une manipulation étant nécessaire pour le changement de four. Les deux cycles de traitement thermiques, sont donnés en annexe VII.7.

#### **II.5.2 Dilatométrie et stabilité dimensionnelle**

L'appareil utilisé est un four vertical TMA-96 de Setaram, muni d'un palpeur. Les analyses étaient précédées de trois cycles de purge puis remplissage par gaz Ar/H<sub>2</sub> (95/5 à 99,99% de pureté). Le gaz de travail utilisé est de l'argon hydrogéné à 5%. Ce dernier se rapproche de l'atmosphère de frittage du combustible MOX (Ar/H<sub>2</sub> 4% avec 1200 ppm d'H<sub>2</sub>O injectés à

contre-courant). Le débit de gaz est fixé à 20 mL.min<sup>-1</sup>. Au préalable les échantillons avaient été déliantés en atmosphère ambiante non contrôlée.

Le premier cycle reproduit le frittage : une rampe croissante de 10°C.min<sup>-1</sup> de 40°C à 1500°C, suivie d'un plateau de 2 h à 1500°C, et d'un retour à la température ambiante avec l'inertie du four.

L'analyse de la stabilité dimensionnelle s'effectue sur un cycle comprenant une rampe croissante de 10°C.min<sup>-1</sup> de 40°C à 1500°C, suivie d'un plateau de 24 h à 1500°C, puis d'un retour à la température ambiante avec l'inertie du four.

### II.5.3 Aspect et résistance mécanique

Les essais de résistance mécanique sont réalisés sur la presse électromécanique Instron 331, munie de sa cellule de force de 100 kN, suivant la norme française d'essais brésiliens, NF P18-408 *Essai de fendage de bétons*. Des échantillons cylindriques frittés, préalablement découpés à la scie à fil diamanté et polis aux extrémités pour assurer une planéité relative, sont placés diamétralement au centre des plateaux de compression. Les pastilles reposent sur des languettes de bois de 5 mm de diamètre, 1 mm d'épaisseur et de longueur supérieure à celle des pastilles. Les plateaux sont ensuite approchés manuellement, jusqu'à établir une pré-charge de 5 N, alors la vitesse est fixée à 0,1 mm.min<sup>-1</sup>.

La force maximale nécessaire à fissurer les échantillons de manière diamétrale et parfaitement centrée sur l'axe des plateaux permet de déterminer la résistance en traction,  $\sigma_t$  éq (65).

$$\sigma_t = \frac{2 F_{max}}{\pi D h} \quad (65)$$

Avec  $F_{max}$  la force à la rupture en Newtons,  $D$  le diamètre de la pastille en mm (7,3 mm ± 0,1 mm) et  $h$  leur hauteur/longueur en millimètres.

La résistance en compression  $\sigma_c$  est déterminée par un essai classique de compression sur des échantillons cylindriques. Ces derniers sont de même calibre que ceux utilisés pour les essais de fendage et reposent cette fois sur leur base circulaire.

Les plateaux sont approchés manuellement jusqu'à une pré-charge de 5 N, puis l'essai se déroule à une vitesse de 0,1 mm.min<sup>-1</sup>. La résistance en compression est alors obtenue via l'éq (66)

$$\sigma_c = \frac{F_{max}}{\pi (D/2)^2} \quad (66)$$

Le même protocole est utilisé pour déterminer la résistance mécanique de pastilles obtenues selon le procédé usuel de pressage, ainsi que sur des échantillons séchés non frittés.

## II.5.4 Densité et porosité

Afin de déterminer la densité des barreaux frittés, la méthode par pesée hydrostatique est utilisée. Elle est réalisée sur un minimum de quatre échantillons. Les barreaux sont d'abord stockés 24h dans une étuve à 110°C, suite à quoi les échantillons sont pesés afin de mesurer leur masse sèche. Dans un second temps, le vide est fait dans une cloche hermétique, puis de l'eau est versée sur les échantillons, sans rompre le vide. Les échantillons sont ensuite récupérés dans un cristalliseur et sont pesés sur une nacelle immergée dans l'eau. Enfin les bords des échantillons sont essuyés à l'aide d'un chiffon humide, et la masse humide est ensuite déterminée. La porosité se retrouve alors par calcul à l'aide des différentes masses, grâce à l'éq (67) :

$$Porosité (\%) = 100 \left( 1 - \frac{m_{sèche}}{m_{immergée} - m_{humide}} \frac{\rho_{eau}}{\rho_{théorique}} \right) \quad (67)$$

où  $m_{immergée}$  est la masse de l'échantillon prise sur la nacelle immergée,  $m_{sèche}$ , la masse de l'échantillon sec, et  $m_{humide}$  la masse de l'échantillon essuyé à l'aide du chiffon humide, avec  $\rho_{eau}$  et  $\rho_{théorique}$  les masses volumiques respectives de l'eau et de la céramique.

La densité théorique a été mesurée d'une part à l'aide de la pycnométrie hélium et calculée d'autre part par bilan molaire. Les deux méthodes concordent sur une valeur de 4,65 g.cm<sup>-3</sup> ± 0,01 g.cm<sup>-3</sup>.

### II.5.5 Microstructure

Les phases en présence dans la céramique ont été déterminées grâce à une analyse de diffraction aux rayons X. L'appareil utilisé est un Malvern Panalytical X'Pert Pro, possédant un générateur de 1800 W et réglé sur une puissance de faisceau incident de 45 kV et 40 mA. L'anticathode  $K_{\alpha 1}$  utilisée était en cuivre ( $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$ ). La diffraction est réalisée en  $2\theta$  entre  $5^\circ$  et  $70^\circ$  avec un pas d'angle de  $0,01671^\circ$ .

Les micrographies et cartographies de microscopie électronique à balayage ont été obtenues sur un MEB Hitachi S4800 FE, équipé d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés X'Celerator (122 détecteurs ponctuels alignés). Préalablement les échantillons frittés sont coupés diamétralement à l'aide d'une scie à fil diamanté, puis enrobés de résine époxy, avant d'être métallisés au platine. Les échantillons enrobés de résine subissent ensuite plusieurs cycles de polissage. Néanmoins les clichés les plus nets ont été obtenus sur les échantillons non enrobés, ni polis. Probablement grâce aux coupures très nettes obtenues avec la scie à fil diamanté.

### II.5.6 Teneur carbone

L'analyse de la teneur en carbone a été réalisée à l'aide d'un analyseur carbone/soufre, Inductar CS de Elementar. Les échantillons sous forme poudre sont placés dans un creuset en alumine non-densifiée. Au préalable le creuset contient environ 500 mg de Fer (ou Tungstène) métallique en poudre, jouant le rôle d'accélérateur. L'accélérateur est ensuite recouvert par l'échantillon, puis une rondelle d'étain (ou de cuivre) est apposée. Enfin un balayage continu d'oxygène est assuré. La rondelle d'étain permet un chauffage par induction jusqu'à  $2000^\circ\text{C}$  à  $2500^\circ\text{C}$ , ce chauffage est quasi-instantané grâce aux accélérateurs. Le débit d'oxygène assure l'oxydation du carbone et du soufre en CO puis  $\text{CO}_2$ , respectivement en  $\text{SO}_2$ . Des détecteurs infra-rouges permettent ensuite de quantifier la masse de carbone ou de soufre ayant été oxydée durant la mesure. Des pièges permettent de capter l'eau, puis le  $\text{SO}_2$ , pour ne pas perturber la mesure du carbone. Au préalable un étalonnage est réalisé à partir d'étalon de nature chimique similaire, métaux ou céramiques selon le cas. Dans le cas des céramiques étudiées, l'étalon était une Zircone ( $\text{ZrO}_2$ ) certifiée à  $90 \text{ ppm} \pm 19 \text{ ppm}$ .

|                                                                                                                                   |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>III Rhéologie de la pâte de céramique .....</b>                                                                                | <b>81</b> |
| <b>III.1 Rhéométrie capillaire .....</b>                                                                                          | <b>81</b> |
| III.1.1 Résultats expérimentaux .....                                                                                             | 81        |
| III.1.2 Description des données post-traitées .....                                                                               | 84        |
| <b>III.2 Rhéométrie en extrusion .....</b>                                                                                        | <b>87</b> |
| III.2.1 Application du modèle de Benbow-Bridgwater.....                                                                           | 87        |
| III.2.2 Discussion des paramètres du modèle de Benbow-Bridgwater .....                                                            | 91        |
| III.2.2.1 Choix d'un jeu de paramètres unique et prédictions associées .....                                                      | 91        |
| III.2.2.2 Variabilité sur la détermination des différents paramètres du modèle .....                                              | 93        |
| <b>III.3 Combinaison des approches de Benbow-Bridgwater et capillaire pour la<br/>prédiction des pressions d'extrusion .....</b>  | <b>95</b> |
| <b>III.4 Rhéométrie en écrasement .....</b>                                                                                       | <b>98</b> |
| III.4.1 Exploitation des données expérimentales et modélisation .....                                                             | 99        |
| III.4.2 Considération énergétiques et puissances dissipées dans les écoulements<br>de référence d'extrusion et d'écrasement ..... | 101       |
| III.4.3 L'essai d'écrasement, un outil qualitatif pour la formulation .....                                                       | 103       |
| III.4.3.1 Sensibilité de la formulation au lubrifiant Zusoplast 126/3 .....                                                       | 105       |
| III.4.3.2 Sensibilité de la formulation au plastifiant Zusoplast C92 .....                                                        | 107       |
| III.4.3.3 Conclusions .....                                                                                                       | 109       |

# III Rhéologie de la pâte de céramique

Sauf mention contraire, les données présentées dans ce chapitre ont été obtenues sur la pâte de référence, à savoir une formulation chargée à 40,9%<sub>vol</sub> en céramique et contenant 40,9%<sub>vol</sub> d'eau distillé, ainsi que 5,1%<sub>m,c</sub><sup>2</sup> de polyéthylène glycol 400, 2,6%<sub>m,c</sub> de Zusoplast C92 et 2,8%<sub>m,c</sub> de Zusoplast 126/3, ces additifs représentant 18,2%<sub>vol</sub>.

## III.1 Rhéométrie capillaire

### III.1.1 Résultats expérimentaux

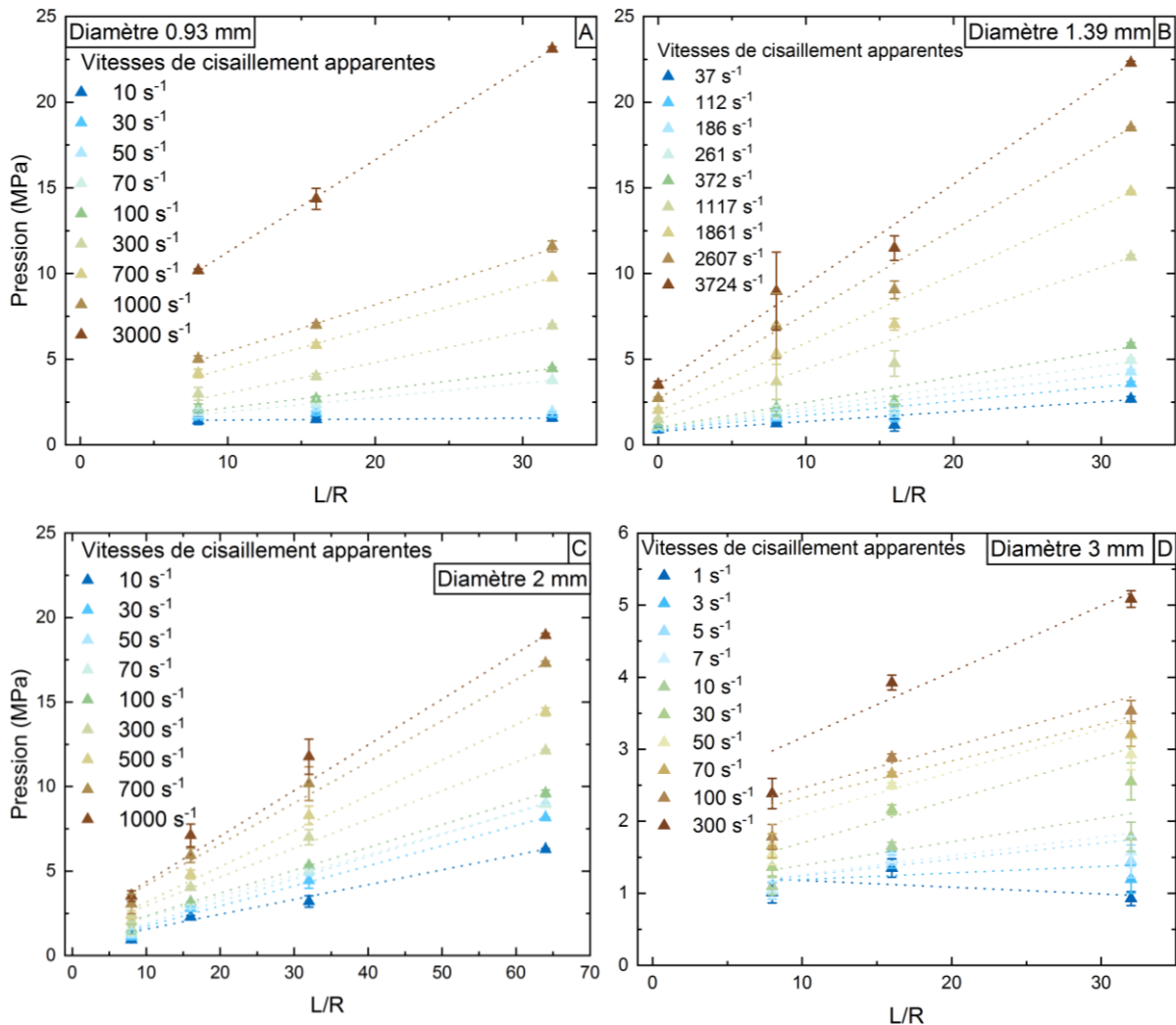
Dans un premier temps et afin d'étudier avec précision l'écoulement de la formulation de référence, l'approche capillaire a été préférée. Comme expliqué précédemment, elle permet de qualifier l'écoulement au sein de la filière d'extrusion/capillaire. Toutefois les hypothèses, nombreuses, sont considérées vérifiées bien que discutables, notamment concernant l'adhérence de la pâte aux parois du capillaire, [29], [43], [39], [17], [24], [36], [33].

Les Figure 42, Figure 43 et Figure 44 regroupent les diagrammes de Bagley obtenus pour plusieurs vitesses de cisaillement sur chaque jeu de filières. La Figure 42 reprend les données recueillies avec le rhéomètre capillaire RhéoART, tandis que la Figure 43 présente celles du RH2000. Sur la Figure 42 C les pentes estimées avec les pressions des capillaires de longueurs 8 mm, 16 mm et 32 mm, sont plus élevées de 10% à 20% si les pressions obtenues pour la longueur de 64 mm ne sont pas prises en compte. Sur la Figure 42 D, nous constatons le même phénomène, si nous ne considérons pas les pressions du capillaire de longueur 48 mm, les pentes sont de 50% à 63% plus élevées avec les longueurs de 12 mm et 24 mm uniquement. Ces pressions plus faibles, ont été mesurées sur des pâtes formulées avec un lot différent d'Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Il est tout à fait possible que de légers changements sur la répartition granulomorphologique et l'aspect de surface des particules aient entraîné une variation sur les pressions précédemment mesurées sur cette pâte. De plus, les pâtes obtenues après changement de lot semblent présenter un seuil légèrement inférieur. Néanmoins, bien que ces variations augmentent les incertitudes sur la détermination des contraintes de

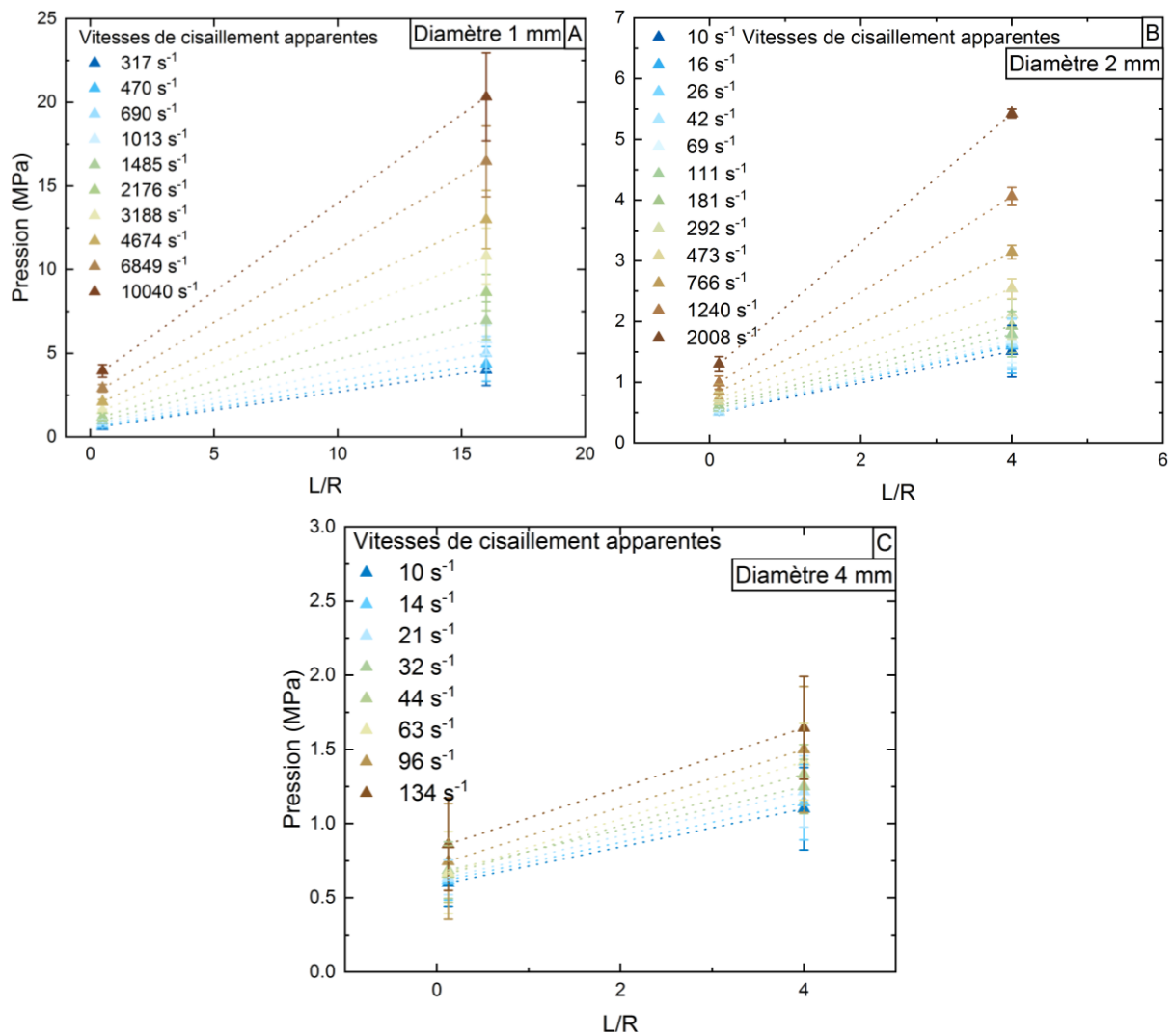
---

<sup>2</sup> %<sub>m,c</sub> pourcentage massique exprimés par rapport à la masse totale en céramique

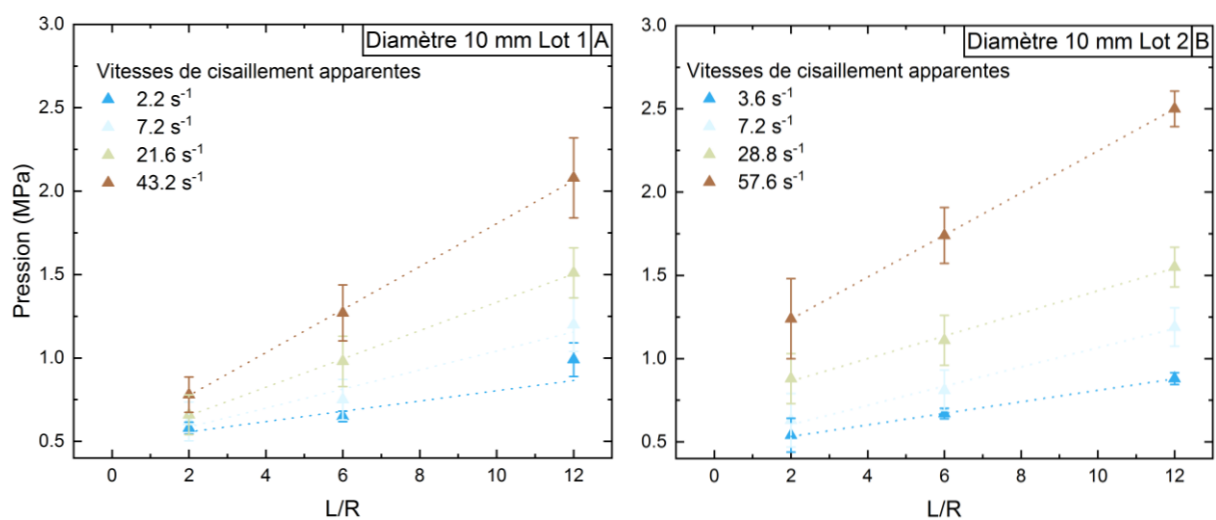
cisaillement réelles après l'application de la méthode de Bagley, les extrudats obtenus présentent une microstructure, densité et résistance mécanique en tous points comparables avec les extrudats fabriqués à partir du premier lot d' $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Ce dernier point montre bien la robustesse du procédé étudié et de la formulation mise au point pour parvenir à extruder correctement en partant d'états initiaux des poudres légèrement différents. Au long de cette thèse, ce sont trois lots de  $\text{TiO}_2$  et trois d' $\text{Y}_2\text{O}_3$ , de mêmes fournisseurs respectifs qui ont été utilisés.



**Figure 42** Diagramme de Bagley pour les filières du rhéomètre capillaire RhéoART, A) Diamètre 0,93 mm, longueurs 3,72 mm, 7,44 mm et 14,88 mm, B) Diamètre 1,39 mm, longueurs 0 mm, 5,56 mm, 11,12 mm et 22,24 mm, C) Diamètre 2 mm, longueurs 8 mm, 16 mm, 32 mm et 64 mm, D) Diamètre 3 mm, longueurs 12 mm, 24 mm et 48 mm, courbes de tendances respectives en pointillés



**Figure 43** Diagramme de Bagley pour les filières du rhéomètre capillaire RH2000, A) Diamètre 1 mm, longueurs 0,25 mm et 8 mm, B) Diamètre 2 mm, longueurs 0,25 mm et 8 mm, C) Diamètre 4 mm, longueurs 0,25 mm et 8 mm, courbes de tendances respectives en pointillés



**Figure 44** Diagramme de Bagley pour les filières de l'extrudeuse piston de laboratoire A) Lot de poudres n°1 Diamètre 10mm, longueurs 10 mm, 30 mm et 60 mm, courbes de tendances respectives en pointillés B) Idem, Lot n°2

L'utilisation des courbes de tendances sur les différents diagrammes de Bagley permet la détermination des contraintes de cisaillement réelles aux parois grâce à l'éq (15). Les graphiques permettant d'effectuer les corrections de Weissenberg-Rabinowitsch selon l'éq (16), sont donnés en annexe VII.8. Pour rappel, le calcul initial des vitesses de cisaillement suppose que le fluide est newtonien et présente un profil parabolique de vitesses au sein du capillaire ; la correction de Weissenberg-Rabinowitsch rend compte du profil non parabolique du champ de vitesse

$$\tau_w(R) \frac{2L}{R} = \Delta P_c \quad (15)$$

$$\dot{\gamma}_w = \frac{1}{4} \dot{\gamma}_{app} [3 + w] \quad (16)$$

Pour certains jeux de données, par exemple pour les vitesses de cisaillement de 30 s<sup>-1</sup> et 50 s<sup>-1</sup> de la filière de diamètre 0,93 mm, (Figure 42 A), les pentes des droites de Bagley sont quasi-nulles. Cela engendre la détermination d'une contrainte de cisaillement quasi-nulle, et donc une correction d'entrée trop importante. Dans un premier temps ces données ont été écartées. Pourtant, en extrapolant le calcul de contrainte de cisaillement réelle à partir des premières pentes non nulles et des valeurs de pressions respectives, ces pressions peuvent être interprétées. Ces valeurs extrapolées rendent compte d'une contrainte de cisaillement quasiment constante aux faibles vitesses de cisaillement. Elles seront traitées avec les autres données dans la sous-partie suivante.

### III.1.2 Description des données post-traitées

Les différentes contraintes de cisaillement réelles aux parois ont été représentées en échelle logarithmique sur la Figure 45, en fonction de la vitesse de cisaillement réelle. Les données recueillies sur les trois équipements sont cohérentes entre elles et s'alignent sur une même courbe. En observant la répartition des données, deux comportements différents peuvent être observés, aux basses vitesses de cisaillement et aux vitesses de cisaillement élevées.

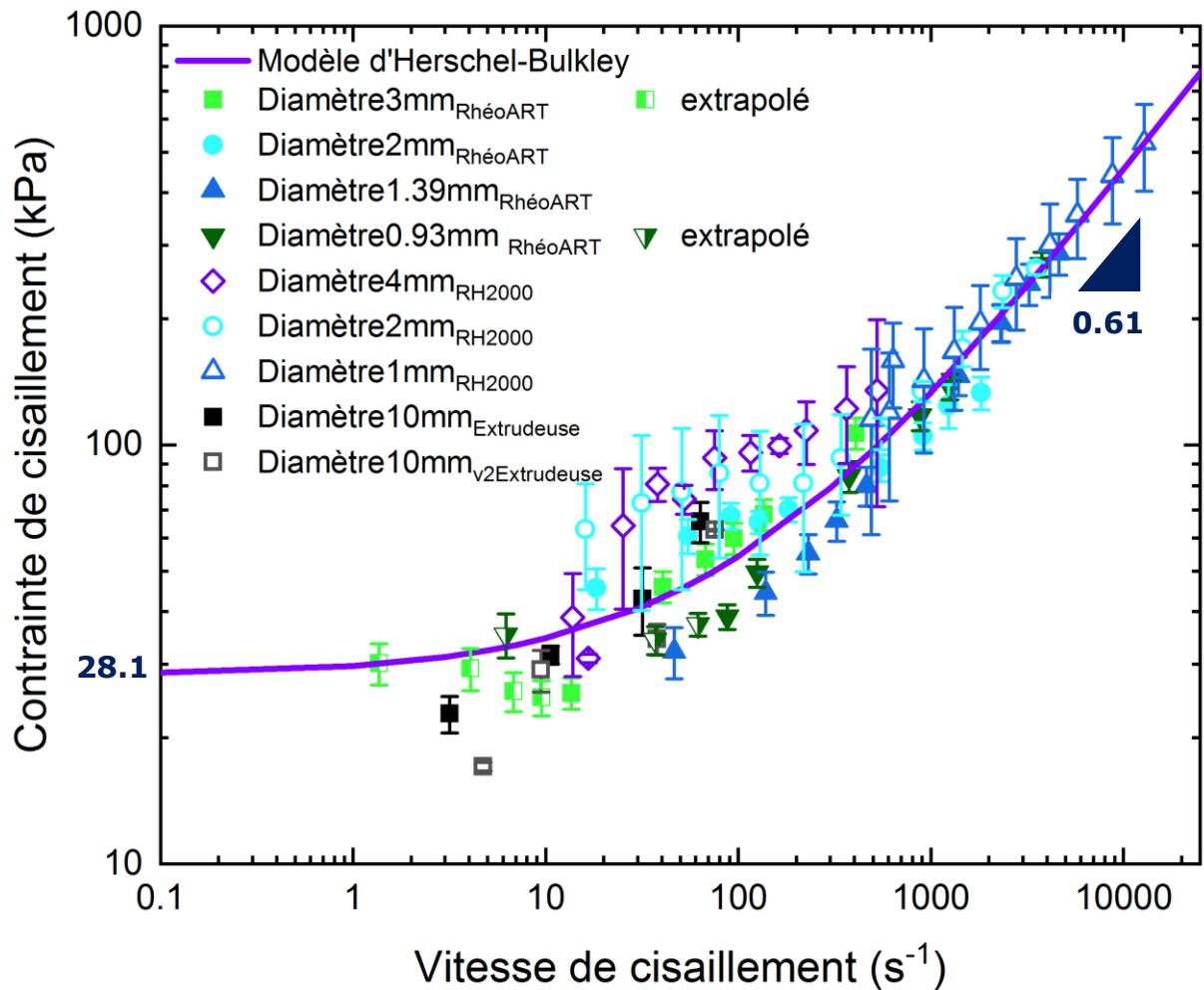
Pour des vitesses de cisaillement inférieures à 20 s<sup>-1</sup> la contrainte de cisaillement n'augmente pas ou très peu avec la vitesse de cisaillement, avec une valeur moyenne de l'ordre de 30 kPa. Cette tendance est synonyme d'un comportement très plastique ; le matériau ne s'écoule que si sa contrainte plastique est atteinte. C'est ce qu'on nomme

communément la contrainte seuil du matériau, ou son seuil plastique. Pour notre formulation de référence ce seuil semble se situer aux alentours des 30 kPa.

Pour des vitesses de cisaillement comprises entre  $20 \text{ s}^{-1}$  et  $300 \text{ s}^{-1}$ , nous observons une transition vers un comportement plus dissipatif avec des contraintes de cisaillement deux à trois fois plus élevées. Enfin au-delà de  $300 \text{ s}^{-1}$  le comportement est dominé par une viscosité, avec des contraintes dix fois supérieures.

La formulation étudiée présente donc un comportement visco-plastique, caractérisé par un seuil plastique aux basses vitesses et des dissipations visqueuses importantes pour des vitesses plus élevées. Ce comportement est généralement bien décrit par des modèles tels que Herschel-Bulkley, Bingham ou Casson pour n'en citer que quelques-uns [27], [28], [29] [31]. Toutefois, la contrainte de cisaillement évolue de manière non-linéaire avec la vitesse de cisaillement et présente une pente inférieure à un (en échelle logarithmique). Ainsi, des modèles linéaires comme le modèle de Bingham ne permettent pas de décrire avec justesse les données expérimentales. Le modèle d'Herschel-Bulkley semble donc plus judicieux. Sur la Figure 45 le modèle d'Herschel-Bulkley (éq (68)) est représenté par une ligne violette. Il décrit fidèlement les données expérimentales, avec des paramètres affinés à 28,1 kPa pour le seuil  $\tau_s$ ,  $1,59 \text{ kPa.s}^{-n}$  pour sa consistance  $K$ , et 0,61 pour son indice de pseudo-plasticité  $n$ . La valeur de l'indice de pseudo-plasticité, inférieure à un, indique le caractère rhéo-fluidifiant de la pâte. Ce comportement est recherché puisqu'il permet une gamme de vitesse d'extrusion conséquente, sans pour autant nécessiter des pressions trop importantes. Les modèles d'Herschel-Bulkley ont par ailleurs été utilisés dans la littérature pour décrire des matériaux pâteux [28], [29], [31], [41], [49], [92], [106].

$$\tau(\dot{\gamma}) = \tau_s + K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (68)$$



**Figure 45** Compilation des points expérimentaux obtenus sur l'extrudeuse de laboratoire et les deux rhéomètres capillaires sur la pâte de référence, après application des corrections de Bagley (pression d'entrée) et de Weissenberg-Rabinowitsch (profil de vitesse non parabolique). En ligne violette, modèle d'Herschel-Bulkley représentant le plus fidèlement les données expérimentales, avec un seuil de 28,1 kPa, un indice de pseudo-plasticité de 0,61 et une consistance de 1,59 kPa.s<sup>-n</sup>

Si l'approche capillaire permet une bonne description du comportement de la pâte dans la filière d'extrusion, ou le capillaire, elle ne donne en revanche pas d'informations sur son comportement en amont. En conséquence, pour prédire la pression d'extrusion il faudrait recourir à des modélisations utilisant les paramètres matériaux déterminés dans la filière, comme [53], [54], [55], [107]. Toutefois il est possible d'utiliser d'autres approches pour ne pas recourir au calcul numérique, par exemple celle développée par John Benbow et John Bridgwater [40], [44], [108].

## III.2 Rhéométrie en extrusion

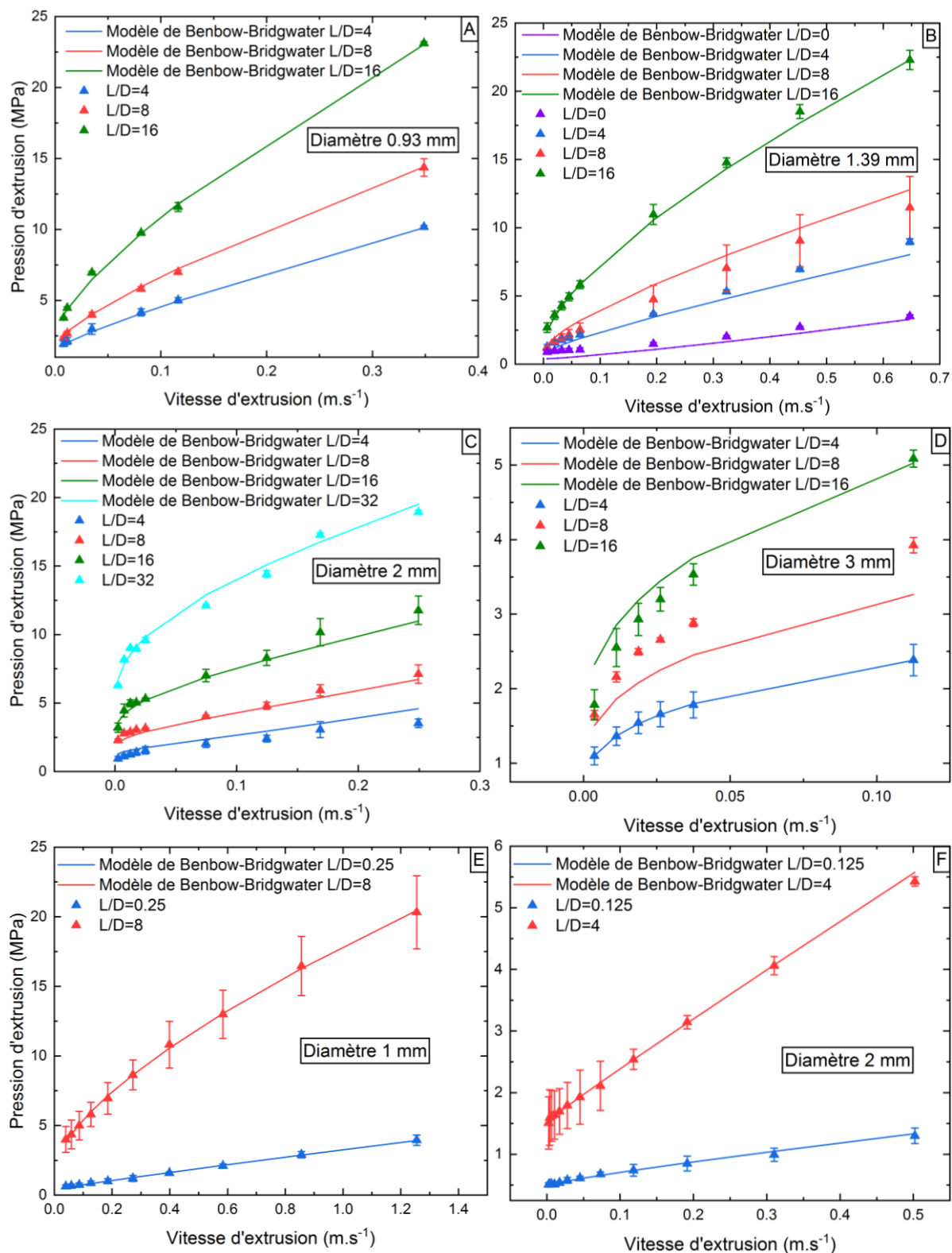
### III.2.1 Application du modèle de Benbow-Bridgwater

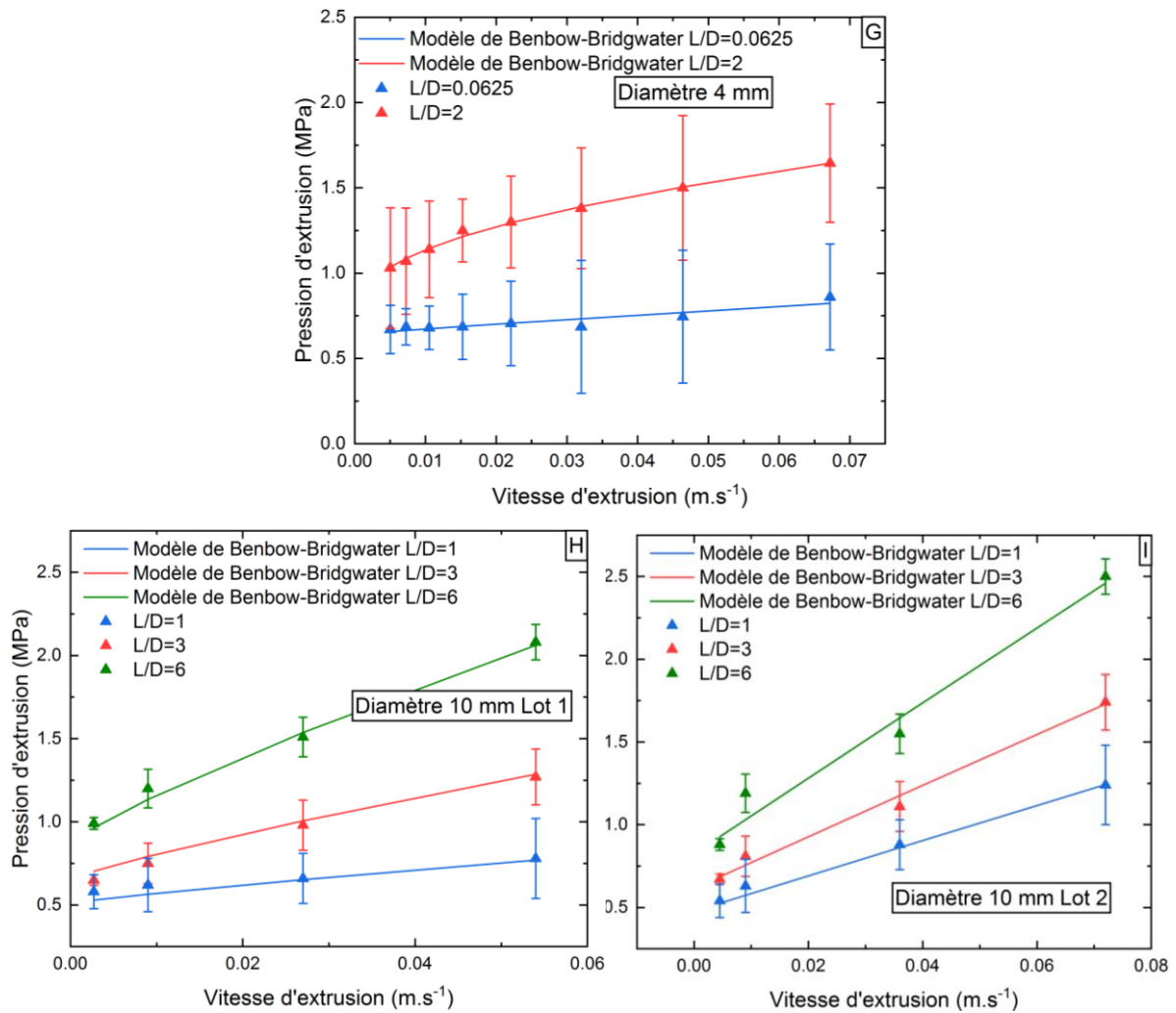
Le modèle de Benbow-Bridgwater est classiquement utilisé dans le domaine de l'extrusion de céramique pour qualifier le comportement des pâtes, son expression est rappelée éq (24), [40]-[51].

$$P_{extrusion} = 2(\sigma_0 + \alpha V^m) \ln\left(\frac{D_0}{D}\right) + 4(\tau_0 + \beta V^p) \frac{L}{D} \quad (24)$$

L'obtention des six paramètres du modèle a été expliquée dans le chapitre II et fait appel aux diagrammes de Bagley tracés dans la partie précédente ; aussi ces graphiques ne seront pas reproduits ici. Chaque diamètre de filière permet de déterminer une combinaison de paramètres. Plusieurs auteurs ont par ailleurs constaté des variations sur les paramètres déterminés lors des changements de diamètre de filière [48], [50], [51], [58]. Dans cette sous-partie sont traités les paramètres déterminés séparément pour chaque diamètre de filière, avant de développer une approche plus globale par la suite.

Sur la Figure 46 sont indiquées en symboles pleins, les pressions expérimentales mesurées dans les différentes conditions d'extrusion, tandis que les lignes de couleurs respectives représentent les prédictions obtenues grâce aux déterminations des paramètres du modèle. L'utilisation d'un modèle à six paramètres, qui plus est affiné séparément pour chaque jeu de filières de même diamètre, prédit logiquement de manière très juste les données expérimentales. A ce stade il convient aussi de préciser que les exposants de vitesses  $m$  et  $p$  ont été volontairement restreints à des valeurs comprises entre 0 et 1 pour rester cohérents avec le comportement de fluide rhéo-fluidifiant déterminé dans la partie III.1.2. Des exposants supérieurs à un auraient signifié des pressions (proportionnelles aux contraintes de cisaillement), augmentant plus rapidement avec la vitesse d'extrusion (proportionnelle à la vitesse de cisaillement), que ce qui a été observé en capillaire.





**Figure 46** Pressions d'extrusion expérimentales en triangles pleins et prédictions des différents modèles de Benbow-Bridgwater pour les lignes de couleurs respectives et ce pour chaque diamètre de filière A) Diamètre 0,93 mm, longueurs 3,72 mm, 7,44 mm et 14,88 mm, B) Diamètre 1,39 mm, longueurs 0 mm, 5,56 mm, 11,12 mm et 22,24 mm, C) Diamètre 2 mm, longueurs 8 mm, 16 mm, 32 mm et 64 mm, D) Diamètre 3 mm, longueurs 12 mm, 24 mm et 48 mm E) Diamètre 1 mm, longueurs 0,25 mm et 8 mm F) Diamètre 2 mm, longueurs 0,25 mm et 8 mm G) Diamètre 4 mm, longueurs 0,25 mm et 8 mm H) Diamètre 10 mm, longueurs 10 mm, 30 mm et 60 mm I) Diamètre 10 mm longueurs 10 mm, 30 mm et 60 mm

Toutefois, il est à noter que quelques séries de données présentent des barres d'erreurs très larges. Notamment les points de la Figure 46 G obtenues sur le RH2000 avec les filières de 4 mm de diamètre, ou encore ceux obtenus aux basses vitesses de cisaillement pour les filières de 2 mm de diamètre, respectivement hautes vitesses pour les filières de diamètre 1 mm sur le même rhéomètre. Comme évoqué précédemment, la variabilité sur la préparation de petits lots de pâte entraîne régulièrement des incertitudes et variations sur les résultats, d'où les incertitudes plutôt élevées dans ces conditions. En revanche, les données obtenues sur le RhéoART ont un intervalle de confiance plus étroit. En effet, le réservoir en amont du fourreau du capillaire permet de mélanger une plus grande quantité de matière, soit plusieurs lots de pâtes ensemble, préalablement à l'essai, lissant ainsi la variabilité obtenue sur les

pâtes. Malgré cela sur la Figure 46 D, correspondant aux filières de diamètre 3 mm, nous constatons que le modèle de Benbow-Bridgwater peine à prédire fidèlement les données obtenues. Pour la filière de longueur 24 mm il sous-prédit d'environ 15 à 20%, alors que pour celle de 48 mm il sur-prédit d'en moyenne 10 à 15%. Par ailleurs, il est à noter que les pressions d'extrusion des courbes G, H et I sont très proches et sont obtenues pour des vitesses d'extrusion faibles. En faisant l'analogie avec la partie précédente, et puisque ces figures correspondent aux diamètres de filières les plus larges, 4 mm et 10 mm, ces vitesses d'extrusion faibles, couplées aux diamètres larges, correspondent à des vitesses de cisaillement faibles. Or les pressions d'extrusion sont proportionnelles aux contraintes de cisaillement ; ainsi ces données qui sont très semblables, correspondent à des contraintes proches du seuil Figure 45 [26], [109].

L'ensemble des paramètres du modèle affinés pour chaque diamètre de filière sont regroupés dans le

Tableau 3. Les paramètres varient sensiblement d'une condition opératoire à une autre. Il est par ailleurs difficile de juger de l'importance relative des paramètres les uns par rapport aux autres. Comme évoqué dans le chapitre I, les paramètres  $\sigma_0$  et  $\tau_0$  ont un sens tangible, puisque l'un représente le seuil de la pâte en entrée de filière, autrement dit la contrainte nécessaire à déformer le matériau de manière plastique pour qu'il rentre dans la filière, et l'autre la contrainte de cisaillement aux parois. Les valeurs de seuil obtenues, de l'ordre de 100 à 200 kPa, sont en accord avec la littérature pour des pâtes d'alumine [45], de cordiérite [42], [52], et autres pâtes de céramiques [18], [29], [46]. Toutefois, la différence est d'un ordre de grandeur avec le seuil tel que déterminé à l'aide du modèle d'Herschel-Bulkley dans la partie précédente (28,1 kPa). Malgré cela le facteur dix entre  $\tau_0$  et  $\sigma_0$  se veut rassurant, suggérant que la majeure contribution à la pression d'extrusion provient du terme d'entrée, gouverné par  $\sigma_0$  et non d'un cisaillement aux parois. Ce rapport indiquerait un comportement très plastique de la pâte, nécessitant un effort conséquent pour passer du fourreau à la filière, et glissant ensuite comme un bouchon dans la filière, le glissement étant d'autant plus prépondérant que la filière est large et que la vitesse de cisaillement est lente, comme en témoigne les valeurs de  $\tau_0$  les plus basses qui sont observées pour les diamètres 3 mm, 4 mm et 10 mm. Tandis que pour les filières plus étroites le cisaillement sera plus important et contribuera sans doute plus largement au comportement global de la pâte [48]. Cela est d'ailleurs en accord avec les données obtenues en rhéométrie capillaire (Figure 45) : pour des

diamètres de filière plus fins, les vitesses de cisaillement sont plus élevées et expérimentalement des contraintes plus élevées sont mesurées. Ce qui traduit un comportement plus dissipatif et visqueux aux fortes vitesses de cisaillement. Les paramètres de dépendance à la vitesse du modèle seront discutés dans la sous-partie suivante, leur interprétation étant moins directe que celle de  $\sigma_0$  et  $\tau_0$  [18], [42], [46], [50], [52].

| $\sigma_0$ (MPa) | $\alpha$ (MPa.m <sup>-m</sup> .s <sup>m</sup> ) | m     | $\tau_0$ (Mpa) | $\beta$ (MPa.m <sup>-p</sup> .s <sup>p</sup> ) | P     | Diamètre (mm)                                       |
|------------------|-------------------------------------------------|-------|----------------|------------------------------------------------|-------|-----------------------------------------------------|
| 0,190            | 2,361                                           | 0,990 | 0,022          | 0,491                                          | 0,653 | 0,93                                                |
| 0,074            | 0,966                                           | 0,990 | 0,011          | 0,363                                          | 0,602 | 1,39                                                |
| 0,105            | 1,346                                           | 0,896 | 0,039          | 0,184                                          | 0,476 | 2                                                   |
| 0,168            | 0,699                                           | 0,289 | 0,000          | 0,126                                          | 0,393 | 3                                                   |
| 0,068            | 0,446                                           | 0,990 | 0,061          | 0,499                                          | 0,666 | 1                                                   |
| 0,115            | 0,298                                           | 0,808 | 0,066          | 0,391                                          | 0,957 | 2                                                   |
| 0,239            | 0,899                                           | 0,990 | 0,000          | 0,243                                          | 0,305 | 4                                                   |
| 0,199            | 0,608                                           | 0,990 | 0,018          | 0,515                                          | 0,822 | 10(H)<br>Février 2019                               |
| 0,185            | 2,651                                           | 0,990 | 0,017          | 0,589                                          | 0,990 | 10(I)<br>Août 2019<br>Lots de poudres<br>différents |

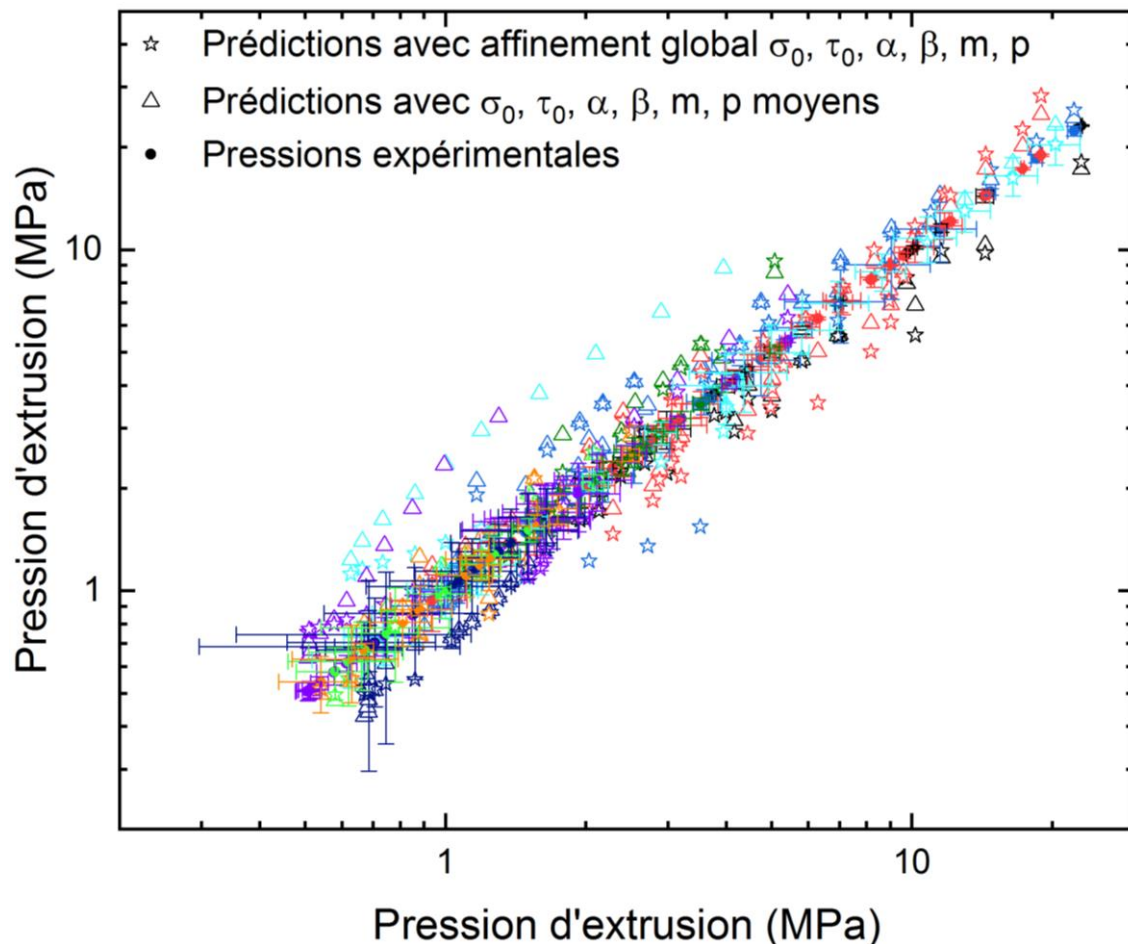
**Tableau 3** Compilation des couples de paramètres du modèle de Benbow-Bridgwater déterminés pour chaque diamètre de filière, en bleu clair sur le RhéoART, en bleu très clair sur le RH2000 et en bleu plus foncé sur l'extrudeuse piston de laboratoire

### III.2.2 Discussion des paramètres du modèle de Benbow-Bridgwater

#### III.2.2.1 Choix d'un jeu de paramètres unique et prédictions associées

Chaque condition opératoire, donne un affinement de paramètres propre au diamètre de filière utilisé. Il est donc légitime de se demander quel jeu de paramètres est le plus à même de décrire correctement le comportement de la pâte dans des conditions opératoires variables (vitesse, géométrie des filières, ratio de constriction fourreau/filière). L'approche la plus simple consiste à observer l'allure des prédictions obtenues en prenant un jeu de paramètres moyens, c'est-à-dire une moyenne non pondérée de chacun des six paramètres

du modèle. Sur la Figure 47 cela correspond aux triangles, et les couleurs sont associées aux différents diamètres étudiés. En toute logique un second point de comparaison serait de prendre un jeu de paramètres obtenus par affinement global de toutes les données en même temps. Cet affinement est donc pondéré puisque les essais menés sur des diamètres de filière présentant trois ou quatre longueurs différentes, apporteront un poids plus grand aux diamètres en question. Ces données sont représentées par les étoiles sur la Figure 47.



**Figure 47** Pressions expérimentales sur la droite  $x=y$  avec leurs barres d'erreurs selon  $x$  et  $y$  en cercles pleins; en noir diamètre de filière 0,93 mm, bleu 1,39 mm, rouge 2 mm (RhéoART), vert foncé 3 mm, cyan 4 mm, violet 5 mm (RH2000), bleu foncé 6 mm, vert clair et orange 8 mm, respectivement prédiction du modèle de Benbow-Bridgwater avec les paramètres moyens en triangles ouvert et un affinement global des paramètres pour les étoiles

La Figure 47 est proposée en échelle logarithmique-logarithmique, ce qui tend à augmenter les différences absolues observées pour les pressions les plus faibles et diminuer celle des pressions plus élevées. Les cercles pleins correspondent aux données expérimentales et sont utilisées ici comme références, avec leurs barres d'erreurs définies par l'écart type sur les pressions expérimentales, à la fois selon  $x$  et  $y$ . L'affinement global, représenté par les étoiles, semble donner des prédictions plus fidèles. Bien que les prédictions obtenues par un

affinement global des paramètres du modèle soient intéressantes, elles manquent encore de précision.

### ***III.2.2.2 Variabilité sur la détermination des différents paramètres du modèle***

Les six paramètres du modèle varient sensiblement en fonction des différents diamètres de filières étudiés et les écarts types sont un bon indicateur pour quantifier ces variations. En ce qui concerne les paramètres de la pression d'entrée, éq (22) :

$$P_e = 2(\sigma_0 + \alpha V^m) \ln\left(\frac{D_0}{D}\right), \quad (22)$$

les écarts-types présentent environ 40% de déviation pour le seuil plastique en entrée de filière  $\sigma_0$ , 85% pour le coefficient correctif  $\alpha$  de la dépendance en vitesse et 25% pour l'exposant correctif de la vitesse  $m$ .

Quant au terme de pression générée par l'écoulement dans la filière, éq (23) :

$$P_l = 4(\tau_0 + \beta V^p) \frac{L}{D}, \quad (23)$$

ses coefficients varient encore plus sensiblement, plus de 95% pour le terme de cisaillement  $\tau_0$  aux parois de la filière, ce qui n'est pas nécessairement aberrant puisque plus de glissement que de cisaillement est attendu pour les filières larges, avec un écoulement très peu cisailé aux parois [48]. Les variations sont de 40% pour le terme correctif de la dépendance en vitesse  $\beta$  et de 35% pour l'exposant correctif de la vitesse  $p$ .

A la lumière des valeurs élevées des écarts types, et pour statuer sommairement sur les variations qu'entraîne l'incertitude sur chaque paramètre, il semble intéressant de proposer des prédictions basées sur des combinaisons faisant intervenir les valeurs des écarts types. Par ailleurs, comme les paramètres  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $m$  et  $p$  n'ont pas de bases physiques claires, les possibilités de combinaison les concernant seront bornées aux plus triviales. Les différentes combinaisons étudiées sont repérées sur le Tableau 4 et les prédictions obtenues sont proposées en annexe VII.9.

Les prédictions obtenues au travers des combinaisons de valeurs extrêmes et moyennes sont fortement éloignées des pressions expérimentales. Toutefois il semblerait que les prédictions obtenues avec les valeurs extrêmes de seuil et de contrainte de cisaillement aux parois,  $\sigma_0$  et  $\tau_0$ , soient moins chaotiques. En effet, les pressions d'extrusion les plus basses

tendent à être sous-estimées quand le seuil est minimal, alors qu'en prenant la contrainte de cisaillement aux parois maximale, les pressions les plus hautes sont surestimées. Les conclusions inverses s'appliquent avec la combinaison de seuil maximal et contrainte de cisaillement minimale. En revanche, il n'apparaît pas de tendance identifiable concernant les combinaisons des paramètres  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $m$  et  $p$ .

En reprenant l'expression du modèle éq (24) :

$$P_{extrusion} = 2(\sigma_0 + \alpha V^m) \ln\left(\frac{D_0}{D}\right) + 4(\tau_0 + \beta V^p) \frac{L}{D}, \quad (24)$$

ces tendances sont en accord avec l'expression du modèle. Les pressions les plus hautes correspondent aux vitesses d'extrusion les plus élevées, ainsi qu'aux filières de rapport d'aspect les plus élevé ( $L/D$ , grande longueur, diamètre fin), alors que les pressions les plus basses correspondent aux vitesses faibles et rapport d'aspect petit. En prenant un seuil d'entrée trop bas le modèle peinera donc à prédire les pressions les plus faibles puisque le terme d'entrée ne sera pas suffisamment grand, alors qu'une contrainte de cisaillement prise trop élevée entraînera une surestimation des pressions les plus élevées.

L'évolution des prédictions obtenues avec les combinaisons de  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $m$  et  $p$  ne permettant pas de dégager de tendance, leur interprétation se veut par conséquent hasardeuse. Ceci tend à montrer que le modèle de Benbow-Bridgwater ne permet d'interpréter avec certitude que le seuil en entrée  $\sigma_0$  et la contrainte de cisaillement aux parois  $\tau_0$  [18], [42], [46], [50], [52].

| $\sigma_0$ (MPa) | $\alpha$ (MPa.m <sup>-m</sup> .s <sup>m</sup> ) | $m$   | $\tau_0$ (Mpa) | $\beta$ (MPa.m <sup>-p</sup> .s <sup>p</sup> ) | $p$   |                                                                |
|------------------|-------------------------------------------------|-------|----------------|------------------------------------------------|-------|----------------------------------------------------------------|
| 0,148            | 1,143                                           | 0,882 | 0,027          | 0,377                                          | 0,651 | Moyenne                                                        |
| 0,185            | 0,202                                           | 0,986 | 0,010          | 0,480                                          | 0,619 | Global                                                         |
| 0,062            | 0,833                                           | 0,231 | 0,025          | 0,162                                          | 0,240 | Déviation standard                                             |
| 0,148            | 1,977                                           | 1,113 | 0,027          | 0,539                                          | 0,892 | $\sigma_0, \tau_0$ moyens  <br>{ $\alpha, \beta, m, p$ } +     |
| 0,148            | 0,310                                           | 0,651 | 0,027          | 0,215                                          | 0,411 | $\sigma_0, \tau_0$ moyens  <br>{ $\alpha, \beta, m, p$ } -     |
| 0,086            | 1,143                                           | 0,882 | 0,002          | 0,377                                          | 0,651 | { $\sigma_0, \tau_0$ } -   moyens<br>{ $\alpha, \beta, m, p$ } |
| 0,209            | 1,143                                           | 0,882 | 0,052          | 0,377                                          | 0,651 | { $\sigma_0, \tau_0$ } +   moyens<br>{ $\alpha, \beta, m, p$ } |
| 0,086            | 1,143                                           | 0,882 | 0,052          | 0,377                                          | 0,651 | $\sigma_0 - \tau_0$   moyens<br>{ $\alpha, \beta, m, p$ }      |
| 0,209            | 1,143                                           | 0,882 | 0,002          | 0,377                                          | 0,651 | $\sigma_0 + \tau_0$   moyens<br>{ $\alpha, \beta, m, p$ }      |

**Tableau 4** Regroupement des différentes valeurs des paramètres utilisés dans les prédictions de la Figure 47 et des annexe VII.9

En conclusion, le modèle de Benbow-Bridgwater est très sensible à chacun des paramètres du modèle. Par ailleurs, chaque lot de données obtenues sur les différents diamètres de filière donne des paramètres très différents ; le modèle est donc particulièrement dépendant des conditions d'essais sur nos systèmes. Enfin, ce modèle comporte beaucoup de degrés de liberté, au travers des six paramètres sur lesquels il repose. Cela pourrait aussi expliquer pourquoi il n'est pas aisé de déterminer des jeux de paramètres homogènes entre les différents essais réalisés [41], [48], [51]. Pourtant l'approche rhéologique avec les rhéomètres capillaires semblait prometteuse, et permettait de prédire avec précision les contraintes de cisaillement générées par l'écoulement dans la filière à l'aide du modèle d'Herschel-Bulkley. L'incertitude du modèle de Benbow-Bridgwater pourrait donc provenir d'une mauvaise modélisation des pressions d'entrée. Par ailleurs le recours à quatre paramètres n'ayant pas de base physique complique son utilisation. Qu'en serait-il avec l'utilisation d'un modèle basé sur une physique moins empirique ? C'est l'objet de la sous-partie suivante.

### **III.3 Combinaison des approches de Benbow-Bridgwater et capillaire pour la prédiction des pressions d'extrusion**

Le principe du modèle de Benbow-Bridgwater est repris ici sous un autre angle. En effet séparer la pression totale en la somme d'une pression d'entrée et d'une pression générée par l'écoulement dans la filière est loin d'être absurde. Toutefois, les différentes expressions développées dans leur modèle pour prédire chacun de ces termes, ont des limites comme nous l'avons vu plus haut. En conséquence, nous proposons de réécrire le terme de pression généré par l'écoulement dans la filière  $\tau_0 + \beta V^p$  (éq (23)) du modèle de Benbow-Bridgwater, avec l'expression de la contrainte de cisaillement obtenue à l'aide du modèle d'Herschel-Bulkley, utilisé pour décrire les données de rhéométrie capillaire. On obtient l'éq (69) :

$$P_l = 4(\tau_0 + \beta V^p) \frac{L}{D} \quad (23)$$

$$P_{l,thèse} = \frac{4L}{D} \left( \tau_s + K \left( \frac{8.V}{D} \right)^n \right) \quad (69)$$

avec  $\tau_s$ ,  $n$  et  $K$  les paramètres affinis dans la partie III.1.2, respectivement 28,1 kPa, 0,61 et 1,59 kPa.s<sup>-n</sup>.

Pour le terme d'entrée, nous reprenons l'expression d'Adams et Basterfield [28], [43], [58], (section I.3.4.2) dérivée d'un modèle d'Herschel-Bulkley, permettant de prédire le terme de pression dû au passage d'un écoulement conique convergent vers la filière, éq (70).

$$P_{e,AdamsBasterfield} = 2\sigma_y \ln\left(\frac{D_0}{D}\right) + A.k_u \left(\frac{2.V}{D}\right)^n \left(1 - \left(\frac{D}{D_0}\right)^{3n}\right) \quad (70)$$

avec  $\sigma_y$  et  $k_u$  respectivement les seuils de plasticité en entrée de filière et la consistance élongationnelle, ainsi que  $n$  l'indice de pseudo-plasticité déterminé dans la partie III.1.2,  $L$ , et  $D$  sont la longueur et le diamètre de la filière,  $D_0$ , le diamètre du fourreau et  $V$  la vitesse de l'extrudat.  $A$  est un paramètre géométrique, dépendant de l'angle de pente du cône formé à l'entrée de la filière, et de l'indice de pseudo-plasticité de la pâte. Ici, la pente est prise avec un angle de  $45^\circ$ , valeur généralement admise dans la littérature [28], [43], [53], [58][53][53][53].

De plus, puisque les capteurs de pressions ne sont généralement pas situés à l'entrée exacte de la filière, et au vu du seuil de plasticité important de notre pâte, un terme de pression supplémentaire est ajouté. Ce terme rend compte de la pression générée par l'écoulement de la pâte sur une longueur  $L^*$  entre le milieu du capteur (considéré comme ponctuel) jusqu'au cône formé par la pâte pour son passage vers la filière. L'emplacement des capteurs sur les différents rhéomètres ainsi que les longueurs déterminées pour cet écoulement sont regroupés en annexe 0.

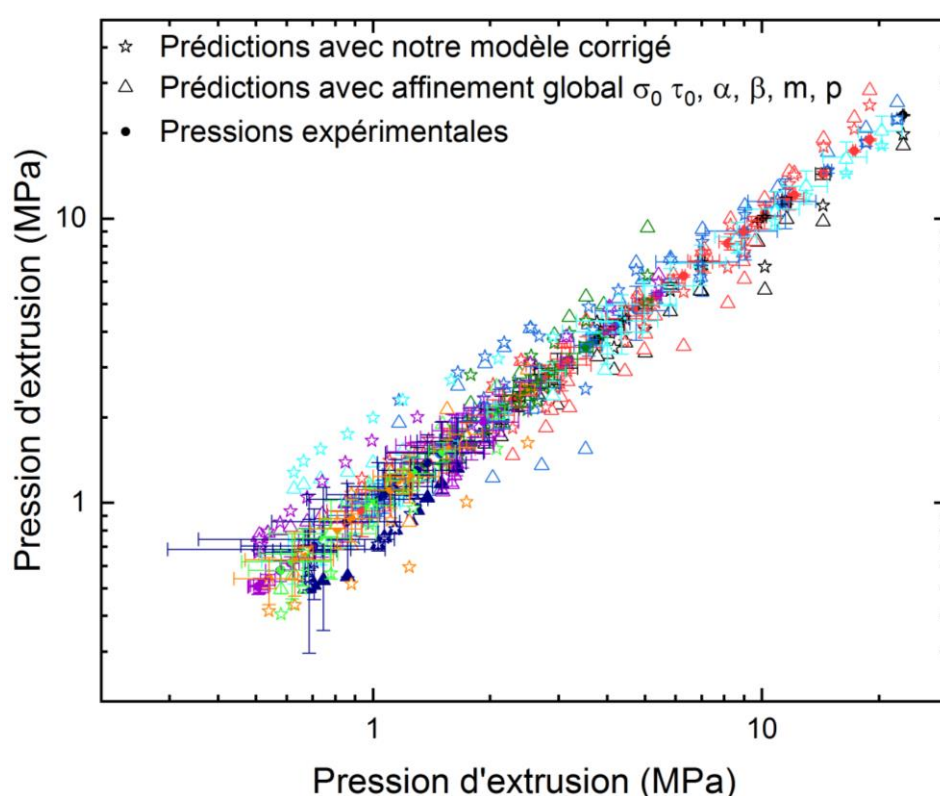
En combinant ces trois termes de pression on obtient l'éq (71).

$$P_{modèle} = 2\sigma_y \ln\left(\frac{D_0}{D}\right) + A.k_u \left(\frac{2.V}{D}\right)^n \left(1 - \left(\frac{D}{D_0}\right)^{3n}\right) + \frac{4L}{D} \left(\tau_s + K \left(\frac{8.V}{D}\right)^n\right) + \frac{4L^*}{D_0} \tau_s \quad (71)$$

Les prédictions de ce modèle sont représentées par des étoiles sur la Figure 48, et sont comparées aux données prédites par un affinement global des paramètres du modèle de Benbow-Bridgwater (triangles) ; les données expérimentales sont repérées par des cercles pleins avec leurs barres d'erreurs associées selon  $x$  et  $y$ . Les paramètres  $\sigma_y$  et  $k_u$  ont été affinés à 118 kPa et 23,5 kPa.s<sup>-n</sup> respectivement. Ce modèle décrit plus fidèlement encore les pressions expérimentales que le modèle global de Benbow-Bridgwater, malgré quelques écarts, notamment pour les pressions les plus basses. Bien que ce modèle repose sur cinq variables, celles-ci sont basées sur la rhéologie locale des modèles utilisés pour prédire la

pression en entrée et celle dans la filière, et ne sont pas des paramètres empiriques comme dans le modèle de Benbow-Bridgwater.

Les seuils déterminés en entrée et dans la filière diffèrent d'un facteur 4. Un écart du même ordre avait déjà été observé par d'autres auteurs, qui sont les seuls à notre connaissance à avoir utilisé cette approche combinant la pression d'entrée dérivée par Adams et Basterfield et un terme dérivé d'un modèle de Herschel-Bulkley de rhéométrie capillaire pour la filière [32], [59]. Néanmoins ces auteurs avaient obtenu des consistances du même ordre de grandeur alors que dans notre étude, elles diffèrent d'un ordre de grandeur. L'écart observé sur les valeurs de seuil et de consistance semble indiquer un comportement différent de la pâte en entrée et dans la filière. Ce qui soulève l'hypothèse d'un seuil apparent et une consistance apparente plus importants en entrée, avec une pâte qui se verrait fluidifier fortement par la constriction et le passage vers la filière, pour ensuite atteindre les paramètres matériaux déterminés dans la filière à l'aide du modèle d'Herschel-Bulkley. Ce qui confirmerait les difficultés mentionnées par plusieurs auteurs, et la nécessité d'établir une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu en entrée de filière [28], [48], [50], [53].



**Figure 48** Pressions expérimentales avec leurs barres d'erreurs selon x et y en cercles pleins ; en noir diamètre de filière 0,93 mm, bleu 1,39 mm, rouge 2 mm (RhéoART), vert foncé 3 mm, cyan 1 mm, violet 2 mm (RH2000), bleu foncé 4 mm, vert clair et orange 10 mm, respectivement prédiction du modèle présenté dans cette partie, avec  $K=1,59 \text{ kPa.s}^{-n}$ ,  $\tau_s=28,1 \text{ kPa}$ ,  $n=0,61$ ,  $k_u=23,5 \text{ kPa.s}^{-n}$  et  $\sigma_y=118 \text{ kPa}$

Le modèle proposé dans le cadre de cette thèse permet néanmoins une meilleure prédiction de la pression totale d'extrusion, que celle obtenue à l'aide du modèle de Benbow-Bridgwater lorsqu'un panel de diamètres d'extrusion important est étudié. Par ailleurs, ce modèle repose sur des paramètres matériau que sont le seuil plastique, la consistance, l'indice de pseudo-plasticité et non sur la combinaison de deux paramètres matériau (seuil de plasticité en entrée et contrainte de cisaillement) et de quatre paramètres d'affinement. Cette avancée est intéressante pour la prédiction des pressions d'extrusion dans le cas des pâtes de céramiques décrites par un modèle d'Herschel-Bulkley. Le comportement des pâtes de céramiques est généralement bien représenté par ce modèle puisqu'elles présentent un seuil, nécessaire au maintien de leur forme en sortie d'extrudeuse, et sont dans la majorité des cas rhéo-fluidifiantes [13], [34].

Une autre approche de la prédiction de la pression associée à la déformation plastique en entrée de filière est considérée en annexe au travers des travaux de Mortreuil et al. [137], Toutefois la correction apportée n'est pas jugée suffisamment importante et sera discutée en annexe VII.10.

### **III.4 Rhéométrie en écrasement**

Les deux approches rhéologiques précédentes, celle de Benbow-Bridgwater et celle en rhéométrie capillaire, ont apporté des éléments satisfaisants pour permettre la modélisation des pressions d'extrusion. Pourtant les deux approches sont en opposition. En effet en rhéométrie capillaire un écoulement adhérent est supposé, alors qu'il est supposé parfaitement glissant dans l'approche de Benbow-Bridgwater. Nos données expérimentales nous ayant uniquement permis d'avancer un glissement s'opérant dans les filières de diamètre plus large, il nous a fallu envisager une méthodologie d'essai permettant d'assurer une interface glissante ou adhérente. De plus, le dépouillement de ces données nécessite moins d'hypothèses, que celles, difficilement vérifiables, utilisées en rhéométrie capillaire. C'est l'objet de cette partie et de l'étude proposée à l'aide de l'essai d'écrasement. Les essais ont été réalisés à surface constante sur des plateaux de 40 mm de diamètre et dans des conditions adhérentes.

### III.4.1 Exploitation des données expérimentales et modélisation

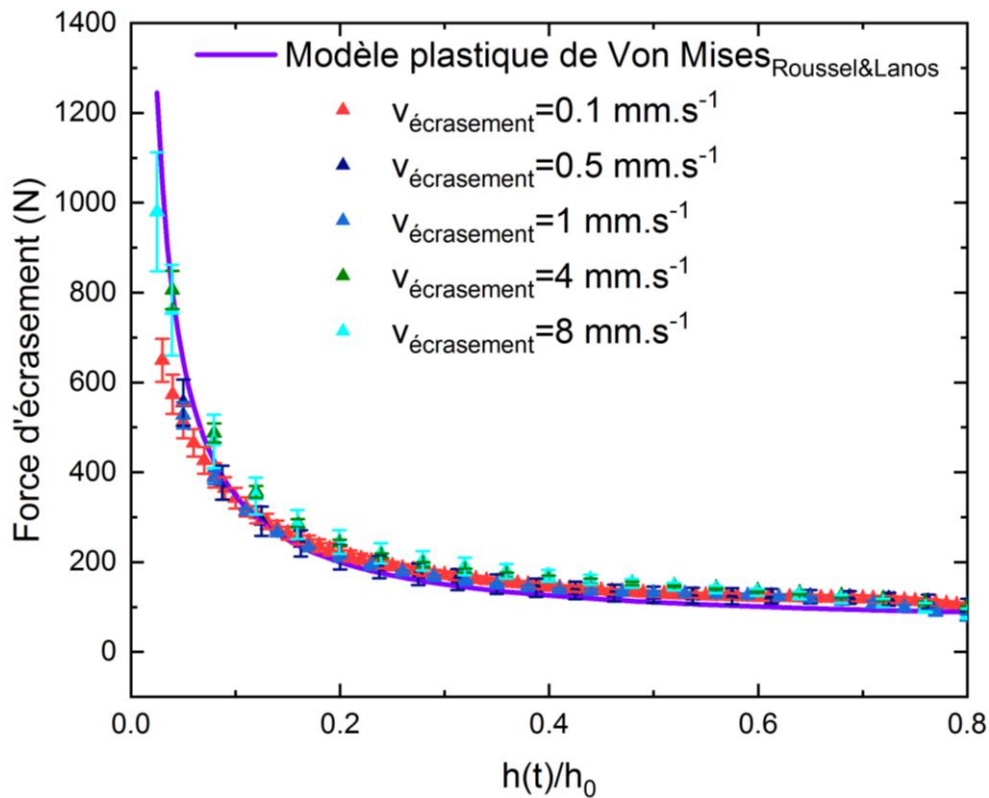
Les essais menés sur des échantillons de la formulation de référence contenant 5,1%<sub>m,c</sub> de PEG400, 2,6%<sub>m,c</sub> de Zusoplast C92, et 2,8%<sub>m,c</sub> de Zusoplast 126/3 et mesurant 40 mm ± 0,1 mm de diamètre et 20 mm ± 0,4 mm ont montré des comportements invariants avec la vitesse d'écrasement comme en attestent les courbes de la Figure 49. Les forces mesurées en fonction de la hauteur normalisée, se superposent toutes quelle que soit la vitesse. Ainsi, la modélisation par un modèle plastique, où la vitesse n'a pas d'influence sur le comportement du matériau, semble judicieuse. Le modèle utilisé ici, est celui dérivé par Roussel et Lanos [73], éq (56), pour un matériau parfaitement plastique répondant au critère de déformation plastique de Von Mises. Il est représenté par la ligne violette.

$$F = -\frac{2\pi K_i R^2}{\sqrt{3}} \left(1 + \frac{R}{h\sqrt{3}}\right) \quad (56)$$

Ce modèle est régi par un unique paramètre matériau,  $K_i$ , le seuil plastique de la pâte, avec  $h$  la hauteur instantanée et  $R$  le rayon des plateaux. La prédiction la plus proche a été obtenue pour un seuil affiné à 35,5 kPa. Cette dernière reproduit fidèlement les données expérimentales. De plus, le seuil proposé à l'aide de ce modèle n'est pas sans rappeler la valeur déjà considérée avec le modèle d'Herschel-Bulkley, à savoir 28,1 kPa. Le seuil plastique de la pâte, ainsi estimé à l'aide de deux méthodes complètement distinctes, conforte les résultats présentés dans la partie III.1.2.

Par ailleurs, d'autres modèles considérant des plastiques quasi parfaits fonctionnent pour décrire nos données d'écrasement. C'est le cas du modèle proposé par Siebel, éq (60).

$$F = \pi R^2 \sigma_0 + \frac{2\pi R^3}{3h} \tau_0 \quad (60)$$



**Figure 49** Essais d'écrasement menés à vitesse constante sur des échantillons de hauteur initiale  $20 \text{ mm} \pm 0,4 \text{ mm}$  et de diamètre  $40 \text{ mm} \pm 0,1 \text{ mm}$ , dans des conditions d'interface adhérente, en triangles rouge à  $0,1 \text{ mm.s}^{-1}$ , bleus foncés à  $0,5 \text{ mm.s}^{-1}$ , bleus à  $1 \text{ mm.s}^{-1}$ , verts à  $4 \text{ mm.s}^{-1}$ , et cyans  $8 \text{ mm.s}^{-1}$ , en violet le modèle de Von Mises parfaitement plastique développé par Lanos et Roussel [73]  $K=35,5 \text{ kPa}$ . Formulation référence contenant 40,9%vol de céramique, 40,9%vol d'eau et 18,2%vol d'additifs : PEG400 5,1%<sub>m,c</sub>, Zusoplast C92 2,6%<sub>m,c</sub>, Zusoplast 126/3 2,8%<sub>m,c</sub>

Des essais plus rapides n'ont pas pu être menés, la limite supérieure de déplacement de l'équipement ayant été atteinte. Des vitesses plus basses n'ont pas été étudiées non plus pour ne pas risquer de provoquer de la migration de phase liquide aux basses vitesses. En effet, plusieurs auteurs ont constaté que si le temps de déformation mécanique est trop lent, alors la recirculation de phase liquide, désormais suffisamment rapide par rapport à la déformation, peut rendre la pâte non homogène [93], [98], [99], [100], [110].

Ainsi, les modèles plastiques décrivent correctement les données expérimentales recueillies en écrasement. Toutefois ces conclusions engendrent une apparente incompatibilité avec celles obtenues en rhéométrie capillaire : la pâte se comporterait comme un matériau quasiment parfaitement plastique en écrasement et de manière visco-plastique en extrusion ou en capillaire. Nous tenterons dans la suite d'apporter des pistes de réflexion en effectuant des considérations énergétiques.

### **III.4.2 Considération énergétiques et puissances dissipées dans les écoulements de référence d'extrusion et d'écrasement**

Lors des essais d'écrasement, la pâte est libre de s'écouler en périphérie et n'est contrainte que sur ses surfaces supérieures et inférieures. En extrusion ou en capillaire la pâte est contrainte par la filière et l'avancée de piston, et ne peut s'écouler que vers la sortie du capillaire. Qualitativement la pâte aura donc plus de difficultés à dissiper l'énergie reçue en extrusion qu'en écrasement. C'est ce qui est observé sur la Figure 50, où les énergies volumiques associées aux écoulements d'écrasement, repérées par des signaux continus, représentent bien la limite basse des pressions mesurées en capillaire et en extrusion ; celles-ci sont repérées par des séries de symboles verticaux de différentes couleurs. En effet, ces pressions faibles sont celles situées dans le seuil du matériau tel que décrit à l'aide du modèle d'Herschel-Bulkley dans la section III.1.2. Les pressions les plus faibles, associées aux écoulements au travers de filières larges et à vitesses faibles ou modérées se situent dans le seuil, tandis que pour des capillaires plus étroits et pour des vitesses plus élevées, les pressions comporteront une part de dissipations visqueuses et seront sensiblement plus hautes. Cette transition visco-plastique n'était pas observée sur les essais d'écrasement puisque les énergies volumiques dissipées sont trop faibles pour ces écoulements. Ces considérations énergétiques justifient ainsi l'identification de deux modèles, différents de par leur nature, pour décrire les données expérimentales recueillies en écrasement et en capillaire.

Il convient de préciser que les énergies volumiques associées à l'écoulement d'écrasement, sont affectées par la mise en place de l'échantillon jusqu'à une déformation correspondant à  $10^{-1}$ . La mise en place correspond expérimentalement à une certaine compressibilité et élasticité de la pâte, ainsi qu'à un effet tonneau observés pour des déplacements normalisés allant jusque  $\frac{1}{4}$  de la hauteur totale de l'échantillon.

La comparaison des énergies volumiques dissipées a été rendue possible via le recours à des déformations moyennes en cisaillement pour chacun des écoulements considérés. En écrasement la déformation moyenne s'obtient en considérant l'incrément de déplacement lors d'un écrasement infinitésimal,  $dh$ , éq (72)

$$du = \frac{dr}{dh} dh = -\frac{1}{2} r_0 h_0^{\frac{1}{2}} h^{-\frac{3}{2}} dh \quad (72)$$

avec  $r_0$  et  $h_0$  les rayons et hauteurs initiaux et  $h$  la hauteur instantanée. Or d'après l'équation de la conservation de la masse nous avons pour un déplacement infinitésimal,

$$r \cdot h^{1/2} = r_0 \cdot h_0^{1/2} \quad (73)$$

on obtient ainsi à tout instant

$$du = -\frac{1}{2} r \frac{1}{h} dh \quad (74)$$

La déformation infinitésimale moyenne en cisaillement sur la hauteur est donnée par l'éq (75)

$$d\overline{\varepsilon}_{m,h} = -\frac{du}{h} = -\frac{1}{2} r \frac{1}{h^2} dh \quad (75)$$

La valeur moyenne de la déformation sur une surface de disque est estimée avec l'éq (76)

$$\overline{\varepsilon}_{m,S} = \frac{1}{\pi R^2} \int_0^S d\overline{\varepsilon}_{m,h} dS = \int_0^R \int_0^{2\pi} d\overline{\varepsilon}_{m,h} r dr d\theta = \frac{2}{R^2} \left( \frac{1}{2} h^{-2} dh \frac{R^3}{3} \right) = \frac{R}{3} h^{-2} dh \quad (76)$$

Enfin la déformation moyenne est obtenue en intégrant sur la hauteur de l'échantillon, or comme  $h$  diminue pendant l'écoulement on obtient

$$\overline{\varepsilon}_v = \frac{R}{3} \left( \frac{1}{h} - \frac{1}{h_0} \right) \quad (77)$$

En capillaire et en extrusion la déformation moyenne sera prise comme le rapport d'aspect de la filière lorsque le régime permanent est atteint, à savoir  $L/D$ .

L'incrément d'énergie volumique en écrasement est donné par l'éq (78), il est ensuite intégré pour donner l'énergie volumique totale.

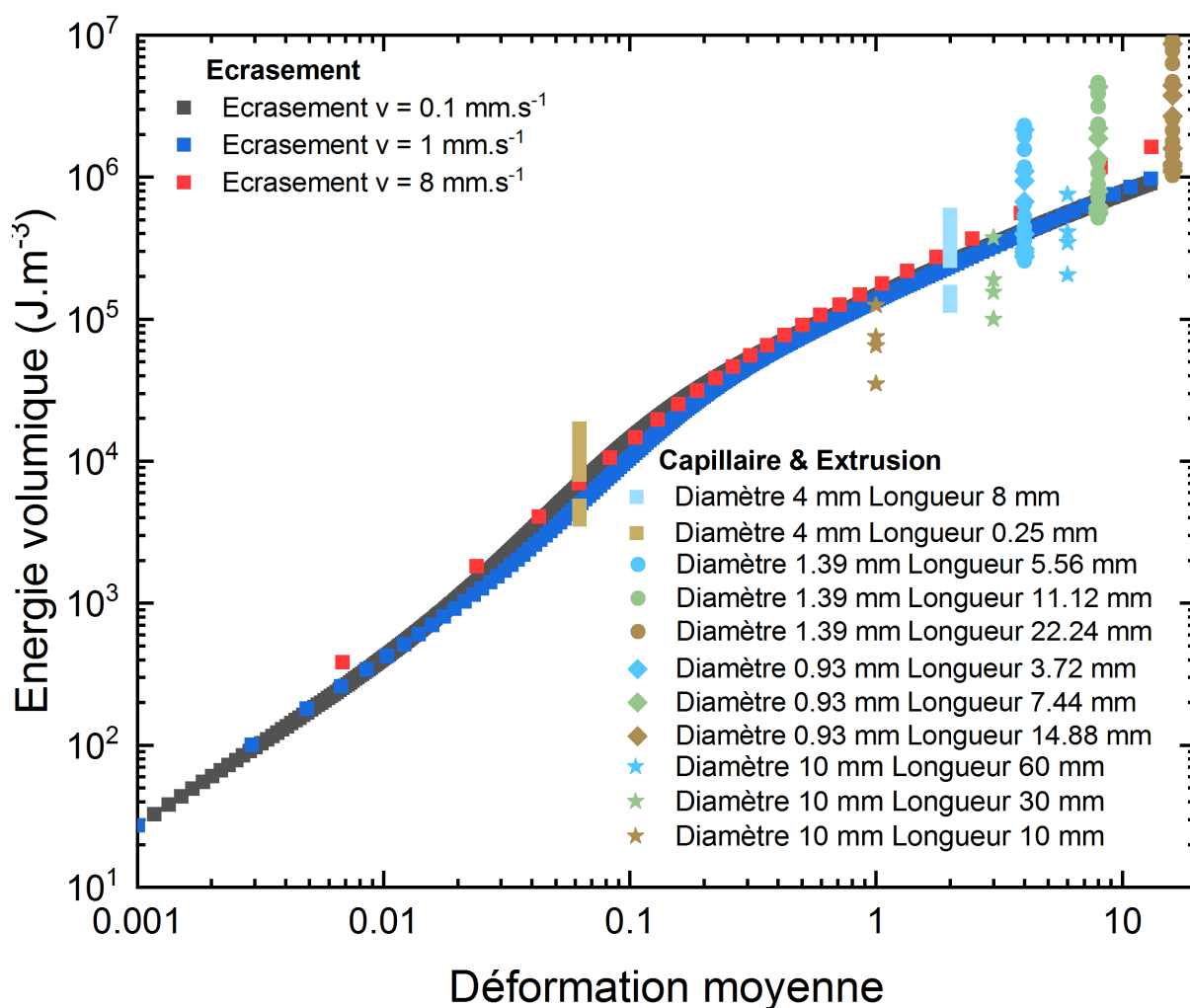
$$d\text{Energie}_{\text{volumique},\text{squeeze}}(t) = \frac{F(t)dh(t)}{\pi R^2 h(t)} \quad (78)$$

Lors des essais d'extrusion et de capillaire l'énergie volumique est donnée par l'éq (79), où  $V$  et  $S$  sont le volume et la surface de la filière respectivement

$$\text{Energie}_{\text{volumique},\text{capillaire}}(t) = P_{\text{puissance},\text{volumique}} \cdot \frac{V}{Q_v(t)} \quad (79)$$

Cette expression se simplifie pour donner simplement la pression d'extrusion

$$\text{Energie}_{\text{volumique},\text{capillaire}}(t) = P_{\text{ext}} \cdot \frac{S}{V} \cdot v_{\text{extrudat}} \cdot \frac{V}{Q_v(t)} = P_{\text{ext}} \quad (80)$$



**Figure 50** Energies volumiques dissipées lors des essais d'écrasement et en capillaire en fonction des déformations moyennes associées, carrés colorés pour les filières de diamètres 4 mm, cercles colorés pour celles de 1,39 mm de diamètre, losanges pour celles de 0,93 mm et étoiles pour celles de 10 mm, carrés rouges pour une vitesse d'écrasement de  $8 \text{ mm.s}^{-1}$ , carrés bleus pour une vitesse de  $1 \text{ mm.s}^{-1}$  et carrés noirs pour une vitesse de  $0,1 \text{ mm.s}^{-1}$

Une autre représentation des énergies volumiques dissipées en fonction de la vitesse de déformation a été réalisée. Celle-ci n'offrant pas une interprétation jugée satisfaisante est proposée en annexe VII.12.

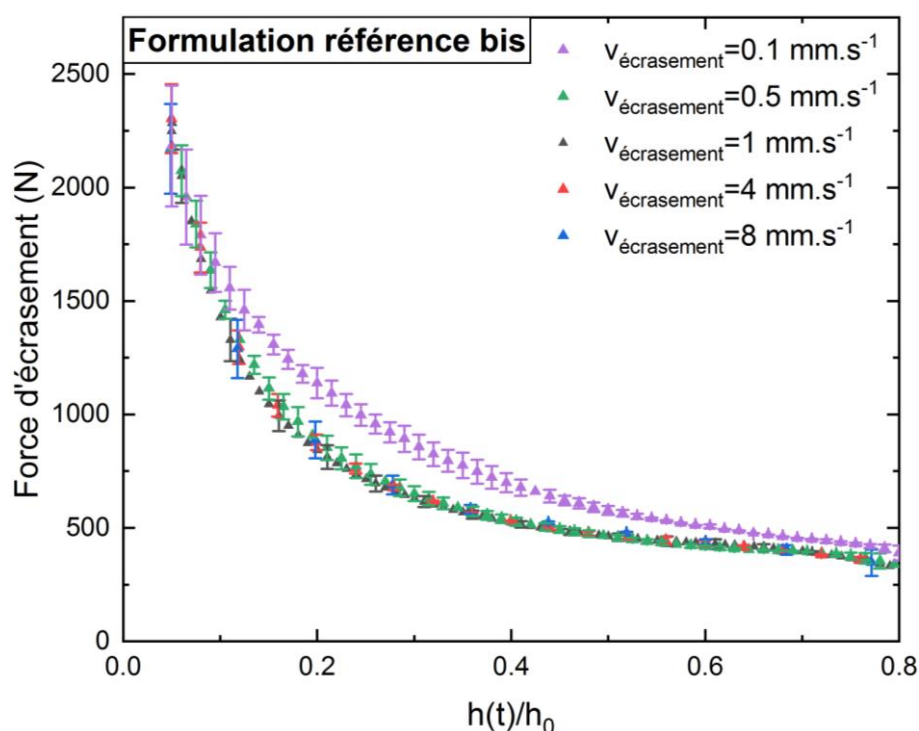
### III.4.3 L'essai d'écrasement, un outil qualitatif pour la formulation

Les essais d'écrasement sont des essais simples à mettre en œuvre et peu coûteux en termes de quantité de matière à mettre en œuvre. De plus, alors que les essais d'extrusion ou de rhéométrie capillaire nécessitent une pâte parfaitement homogène afin de pouvoir traiter les données expérimentales, l'essai d'écrasement peut rendre compte d'erreurs et de la migration de phase liquide. Les essais ci-après ont été réalisés sur une première version de

pâte formulée à 40,9%<sub>vol</sub> de céramique, 40,9%<sub>vol</sub> d'eau et contenant 18,2%<sub>vol</sub> d'additifs. Le mélange eau, aditifs, était constitué de 4,8%<sub>m,c</sub> PEG400, 2,6%<sub>m,c</sub> de Zusoplast C92 et 2,6%<sub>m,c</sub> Zusoplast 126/3.

Les données obtenues sur des échantillons cylindriques de 10 mm  $\pm$  0,2 mm de hauteur et 40 mm  $\pm$  0,1 mm de diamètre indiquent l'influence de la vitesse d'écrasement sur la force et sont regroupées sur la Figure 51.

Les courbes se superposent parfaitement pour les vitesses supérieures à 0,1 mm.s<sup>-1</sup>, indiquant un comportement plastique pour ces vitesses. En revanche la force nécessaire à écraser les échantillons à 0,1 mm.s<sup>-1</sup> est supérieure à celle des vitesses plus élevées. Ce constat est synonyme de migration de phase liquide. En effet, un essorage progressif de la pâte entraîne un durcissement apparent du fait de la création de contacts désormais non lubrifiés et par conséquent une augmentation de la force d'écrasement par rapport aux vitesses plus élevées [80] , [92], [98], [109], [110].



**Figure 51** Influence de la vitesse d'écrasement sur des échantillons de hauteur initiale 10 mm  $\pm$  0,2 mm et de diamètre 40 mm  $\pm$  0,1 mm dans des conditions d'interface adhérente et sur la formulation référence bis PEG400 4,8%<sub>m,c</sub>, Zusoplast C92 2,6%<sub>m,c</sub>, Zusoplast 126/3 2,6%<sub>m,c</sub>

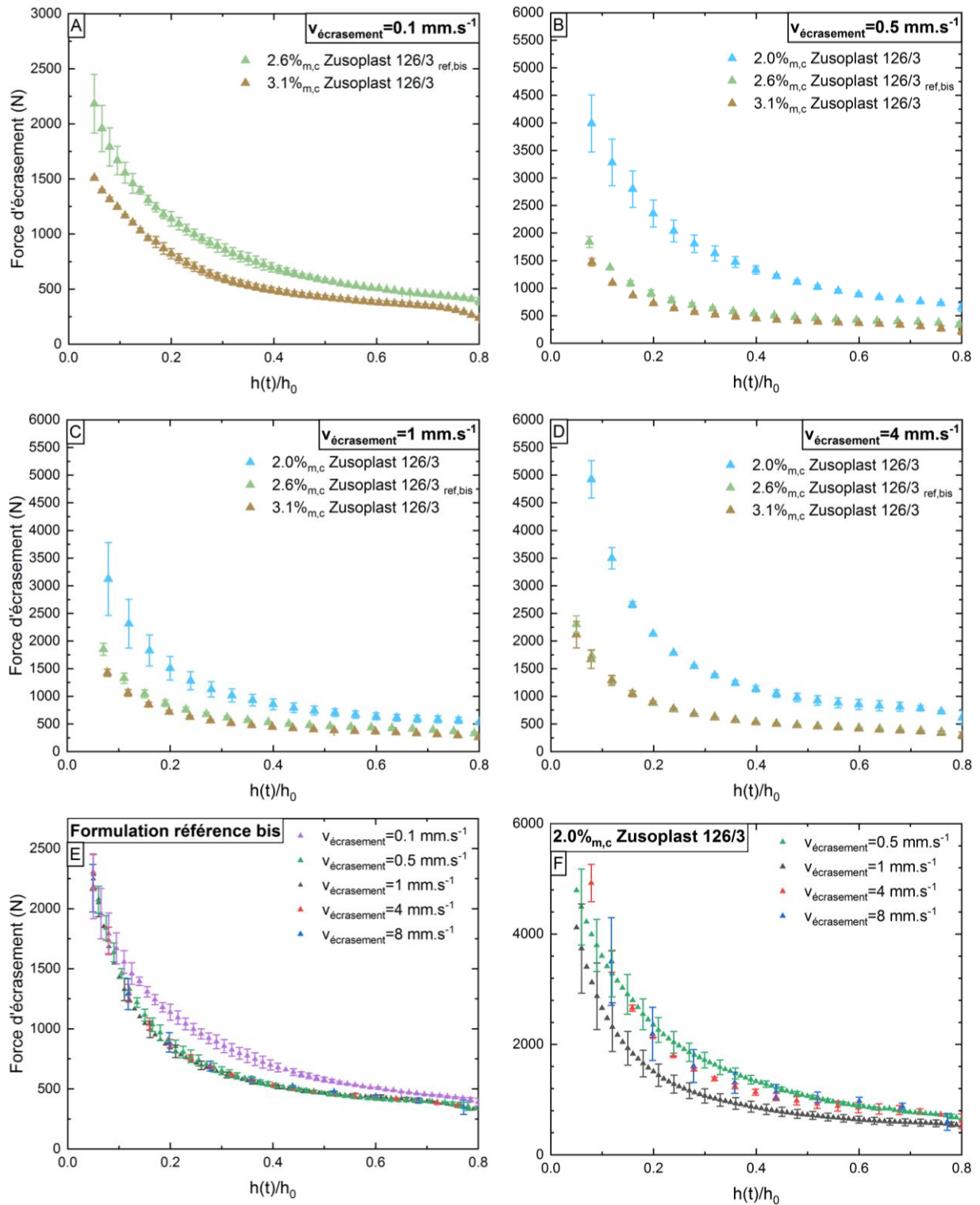
Les concentrations des différents additifs ont été modifiées dans les conditions suivantes d'écrasement, afin d'étudier la sensibilité du comportement de la pâte à chacun des additifs et de vérifier le rôle de ces derniers.

#### **III.4.3.1 Sensibilité de la formulation au lubrifiant Zusoplast 126/3**

Sur la Figure 52, la concentration de Zusoplast 126/3 a été diminuée à 2,0%<sub>m,c</sub> en bleu, maintenue à la concentration bis de référence, 2,6%<sub>m,c</sub>, en vert, et augmentée à 3,1%<sub>m,c</sub> en marron. La Figure 52 A ne représente pas les données pour la formulation contenant peu de lubrifiants. Les données étaient trop bruitées pour être exploitables. Ces dernières présentaient des profils croissants en fonction de  $h(t)/h_0$  avec des points variant sensiblement passant de  $\pm 500$  N en l'espace de 100 ms. Par ailleurs les profils de vitesses à 8 mm.s<sup>-1</sup> étant identiques à ceux obtenus à 4 mm.s<sup>-1</sup> n'ont pas été ajoutés ici (annexe VII.12).

Sur les Figure 52 A-D, les courbes sont toujours échelonnées avec la concentration la plus élevée en dessous, en marron, l'intermédiaire en verte au milieu, puis la bleue au-dessus. Ainsi, la force d'écrasement diminue avec la concentration de lubrifiant qui augmente. C'est bien l'effet attendu du **lubrifiant**, celui-ci est responsable de la diminution des frottements interparticulaires, ce qui se traduit directement par une diminution de la force.

Pour la Figure 52 F, la concentration en Zusoplast 126/3 a été diminuée à 2,0%<sub>m,c</sub> au lieu des 2,6%<sub>m,c</sub> de référence (Figure 52 E). La force mesurée à la vitesse de 0,5 mm.s<sup>-1</sup> représentée en vert est supérieure à celle mesurée aux vitesses de 1 mm.s<sup>-1</sup> en noir. Or d'après la Figure 52 E, représentant les mêmes résultats pour la formulation de référence, cette différence de comportement n'est observée que pour la vitesse d'écrasement de 0,1 mm.s<sup>-1</sup>. Ainsi la migration de phase liquide est encore présente pour la formulation ne contenant que 2,0%<sub>m,c</sub> de lubrifiant. Par conséquent l'essai d'écrasement met aussi en évidence un rôle de **plastifiant** pour cet additif, puisque l'augmentation de sa concentration à 2,6%<sub>m,c</sub> ou encore à 3,1%<sub>m,c</sub> permet d'éviter les effets indésirables de l'essorage sur une gamme de vitesse plus grande.



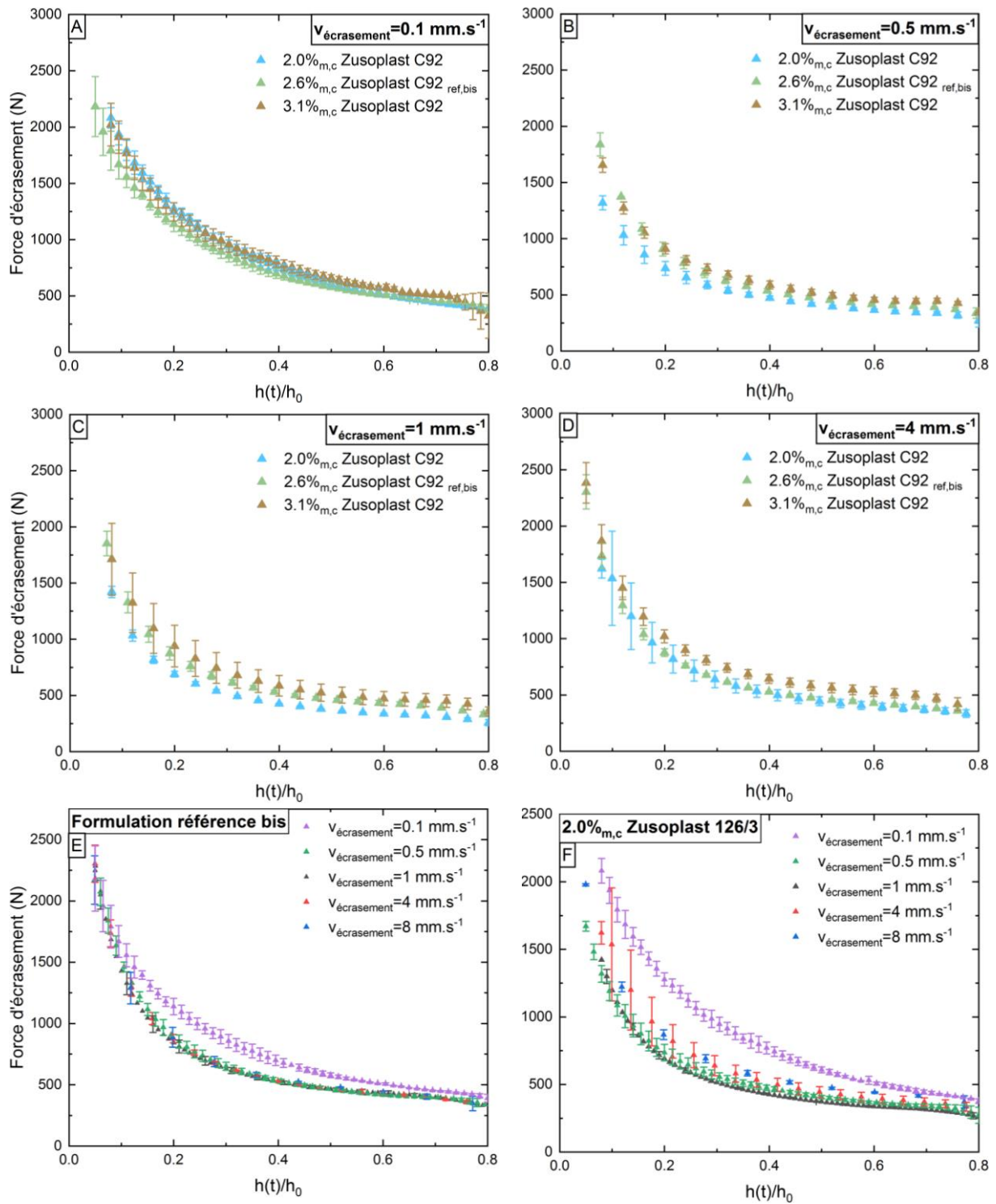
**Figure 52** A à D: influence de la concentration de la concentration en Zusoplast 126/3 sur les forces d'écroulement pour des concentrations de 2,0%<sub>m,c</sub>, 2,6%<sub>m,c</sub> référence bis, 3,1%<sub>m,c</sub> et à vitesse donnée E et F: influence de la vitesse d'écroulement sur la force à concentration en Zusoplast 126/3 donnée, E à 2,6%<sub>m,c</sub>, et F à 2,0%<sub>m,c</sub>

### **III.4.3.2 Sensibilité de la formulation au plastifiant Zusoplast C92**

Sur la Figure 53, la concentration de Zusoplast C92 a été diminuée à 2,0%<sub>m,c</sub> en bleu, maintenue à la concentration bis de référence, 2,6%<sub>m,c</sub>, en vert, et augmentée à 3,1%<sub>m,c</sub> en marron. Les profils de vitesses à 8 mm.s<sup>-1</sup> étant identiques à ceux obtenus à 4 mm.s<sup>-1</sup> ils n'ont pas été ajoutés ici (annexe VII.12).

Sur les Figure 53 A-D, l'essai d'écrasement met en évidence un échelonnage systématique des profils de force, avec à vitesse donnée la concentration la plus basse en dessous, en bleu, l'intermédiaire en verte au milieu, et enfin la marron, la plus élevée au-dessus. Ainsi, la force d'écrasement augmente pour une même déformation et à vitesse donnée, avec la concentration de plastifiant. Cette augmentation traduit une rigidification de la pâte, et une augmentation du seuil, soit un effet **liant**. En effet, la chimie de cet additif, un dérivé d'amidon, est aussi rencontrée dans la famille des liants, tout comme les dérivés de cellulose.

L'effet plastifiant quant à lui est visible notamment sur les Figure 53 E et F, où les concentrations en Zusoplast C92 étudiées sont de 2,6%<sub>m,c</sub> et 2,0%<sub>m,c</sub> respectivement. Outre la différence de force à vitesse donnée et pour des concentrations variables déjà expliquée, il apparaît aussi une différence majeure pour la courbe violette obtenue à 0,1 mm.s<sup>-1</sup>. Sur la Figure 53 E, celle-ci présente une différence accrue avec la courbe noire obtenue à 1 mm.s<sup>-1</sup> par rapport à la même différence observée sur la formulation de référence Figure 53 D. Ainsi, la différence entre courbes obtenues à 0,1 mm.s<sup>-1</sup> et 1 mm.s<sup>-1</sup> augmente avec la diminution de la concentration en plastifiant. En d'autres termes, la migration de phase liquide est plus prononcée avec la diminution de la concentration en Zusoplast C92. L'essai d'écrasement rend donc compte de l'effet **plastifiant** du Zusoplast C92 et du défaut de plastification dans la formulation ne contenant que 2,0%<sub>m,c</sub> de ce dernier.



**Figure 53** A à D: influence de la concentration de la concentration en Zusoplast C92 sur les forces d'écrasement pour des concentrations de 2,0%<sub>m,c</sub>, 2,6%<sub>m,c</sub> référence bis, 3,1%<sub>m,c</sub> et à vitesse donnée  
E et F: influence de la vitesse d'écrasement sur la force à concentration en Zusoplast C92 donnée, E à 2,6%<sub>m,c</sub>, et F à 2,0%<sub>m,c</sub>

### **III.4.3.3 Conclusions**

La rhéométrie en écrasement est un outil facile à mettre en place et permettant de contrôler l'adhérence aux parois. Son dépouillement est aisé et permet de rapidement rendre compte d'un des défauts majeurs que pourrait présenter une pâte de céramique, à savoir la migration de phase liquide. En second lieu, cet essai permet de déterminer des tendances quant aux rôles des différents additifs de la formulation. Toutefois, il est à noter qu'aucune conclusion n'a pu être apportée sur le polyéthylène glycol 400. Celui-ci semble avoir des effets fortement couplés aux autres additifs et les différentes observations n'ont pu aboutir à des interprétations satisfaisantes. Les tendances ayant pu être interprétées peuvent ensuite aider à l'ajustement d'une formulation pour se rapprocher d'un comportement plastique ou viscoplastique sur une gamme de vitesse la plus étendue possible. Enfin, l'essai d'écrasement permet aussi de déterminer des lois de comportement sur la gamme de vitesse étudiée; dans notre cas des modèles plastiques présentant un seuil aux alentours de 30 kPa, comme déterminé en rhéométrie capillaire.

Les effets synergiques entre additifs restent difficiles à interpréter au travers de ces essais ou d'autres méthodes, et manquent encore d'une compréhension quantitative. En effet il est difficile d'étudier chaque additif séparément. Les points de fonctionnement garantissent un matériau qui sera homogène. En dehors de ces points la pâte peut être friable, se déchirer, être très collante, présenter des délaminations en sortie d'extrudeuse, ne garantissant ainsi pas l'intégrité du matériau/des échantillons.

Ces systèmes complexes chargés nécessitent d'être simplifiés afin d'apporter une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu lors de leur écrasement, notamment concernant la contribution de la friction particulière dans ces systèmes. Cette contribution n'a été regardée qu'en termes de seuil, or le seuil de notre pâte est potentiellement une combinaison de friction et d'action des additifs.

|                                                                                                                         |            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>IV Formulation du système : observation des propriétés du cru et étude de la céramique frittée.....</b>              | <b>111</b> |
| <b>IV.1 Formulation de la pâte .....</b>                                                                                | <b>111</b> |
| <b>IV.1.1 Observation des pâtes et choix du système d'additifs le plus prometteur</b>                                   | <b>111</b> |
| <b>IV.1.2 Optimisation des quantités d'additifs et obtention de la formulation de référence.....</b>                    | <b>116</b> |
| <b>IV.1.3 Elimination du dispersant .....</b>                                                                           | <b>120</b> |
| <i>IV.1.3.1 Considérations relatives au taux de charge et à la structure de la pâte.....</i>                            | <i>120</i> |
| <i>IV.1.3.2 Considérations relatives au séchage et à l'action privilégiée du lubrifiant .....</i>                       | <i>121</i> |
| <b>IV.2 Fabrication des échantillons frittés .....</b>                                                                  | <b>123</b> |
| <b>IV.3 Phases chimiques et microstructure.....</b>                                                                     | <b>124</b> |
| <b>IV.3.1 Phases en présence .....</b>                                                                                  | <b>124</b> |
| <b>IV.3.2 Microstructure .....</b>                                                                                      | <b>125</b> |
| <i>IV.3.2.1 Micrographies sur faciès de rupture .....</i>                                                               | <i>126</i> |
| <i>IV.3.2.2 Micrographies sur échantillons enrobés et polis .....</i>                                                   | <i>127</i> |
| <b>IV.4 Densité apparente et résistance mécanique de la céramique <math>Y_2Ti_2O_7 - TiO_2</math> .....</b>             | <b>130</b> |
| <b>IV.5 Carbone résiduel, retrait lors du frittage et stabilité dimensionnelle à haute température .....</b>            | <b>132</b> |
| <b>IV.5.1 Quantification du carbone résiduel .....</b>                                                                  | <b>132</b> |
| <b>IV.5.2 Suivi des variations dimensionnelles lors du frittage et de l'essai de stabilité à haute température.....</b> | <b>132</b> |
| <b>IV.5.3 Dépôt noir et gonflement, rôle du carbone.....</b>                                                            | <b>134</b> |

## IV Formulation du système : observation des propriétés du cru et étude de la céramique frittée

La formulation modèle de référence retenue est un mélange contenant 64,5%<sub>m</sub> de TiO<sub>2</sub>, 35,5%<sub>m</sub> d'Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et un volume d'eau identique à celui des poudres. Par ailleurs des additifs, à savoir 5,1%<sub>m,c</sub><sup>3</sup> de polyéthylène glycol 400, 2,8%<sub>m,c</sub> de Zusoplast 126/3 (mélange d'acides gras) et 2,6%<sub>m,c</sub> de Zusoplast C92 (dérivé d'amidon), confèrent à la pâte le comportement souhaité. Cette formulation a été obtenue dans un premier temps par une approche empirique, basée sur la bibliographie et l'expérience disponible au laboratoire, puis par une optimisation des systèmes les plus prometteurs, comme détaillé dans la suite. Après avoir étudié les propriétés d'écoulement de la pâte, celle-ci a été mise en forme par extrusion. Les barreaux déliantés puis frittés, ont été caractérisés afin de vérifier que les propriétés finales du système modèle respectent des spécifications similaires à celles attendues pour le combustible MOX (absence de défaut microstructural, homogénéité).

### IV.1 Formulation de la pâte

#### IV.1.1 Observation<sup>4</sup> des pâtes et choix du système d'additifs le plus prometteur

Afin d'obtenir le système de référence, un nombre important de formulations ont été élaborées en combinant dans un premier temps différents additifs de mise en forme employés dans l'industrie et disponibles au laboratoire, puis en ajustant les différentes teneurs. L'optimisation a été basée sur une perception autour de certains critères qualitatifs, et d'une idée générale de l'ouvrabilité que doit présenter une « bonne pâte céramique ». Parmi ces critères, l'aspect de la pâte, plutôt *sec* ou *fluide*, le caractère *friable* ou *collant* du système, le seuil apparent trop *rigide* ou trop *faible*, et enfin la *plasticité* ou bonne *malléabilité* de la pâte.

---

<sup>3</sup> %<sub>m,c</sub> ajout en pourcentages massiques en fonction de la masse totale de céramique

<sup>4</sup> Les termes qualificatifs utilisés dans cette section peuvent prêter à confusion. Ils sont utilisés comme des termes descriptifs dont le sens n'est pas nécessairement celui communément admis en rhéologie, mais plutôt celui de la vie courante

En dernier lieu, des élévations trop importantes de la température ou des couples trop élevés durant le malaxage, sont aussi des signes de systèmes à écarter.

Le Tableau 5 regroupe les combinaisons d'additifs ayant été employées afin de sélectionner les systèmes prometteurs à optimiser, en vue de leur extrusion et de leur étude rhéologique. Les systèmes contiennent la même proportion massique de poudres que le système de référence, décrit plus haut, ainsi que le même volume d'eau. Le pourcentage d'eau déjà présent dans certains additifs est pris en compte. Les pâtes ont toutes été malaxées une quinzaine de minutes en incluant le temps de remplissage. En parallèle les protocoles de préparation des phases poudres et liquides en amont, ainsi que celui de remplissage du malaxeur ont été optimisés afin de permettre une bonne reproductibilité sur les formulations (voir section II.3).

De ces essais il ressort quelques lignes à suivre pour la formulation d'une bonne pâte. Un *seuil apparent*<sup>5</sup> trop élevé est souvent lié à un manque de lubrifiant, un manque de plastifiant ou à une quantité de liant trop importante. Si un *seuil apparent* est trop élevé et que le système est par ailleurs friable, cela indique un défaut dans la distribution de la phase liquide. Ce défaut peut être pallié par l'ajout de quantités plus importantes de plastifiant et/ou lubrifiant. Au contraire, une pâte trop collante contient en général trop de plastifiant ; si elle est de plus trop *fluide*<sup>6</sup> elle peut aussi manquer de liant. Enfin si la pâte présente un *seuil apparent* suffisant pour ne pas s'écouler sans contrainte, qu'elle n'est ni collante ni friable, et qu'elle possède aussi la capacité de se déformer et d'épouser une forme sans se craqueler et en restant lisse, sa formulation en fait une bonne candidate pour l'extrusion.

Ces essais préliminaires ont permis de sélectionner le système contenant 4%<sub>m,c</sub> d'Optapix S51 comme liant, 2%<sub>m,c</sub> de Cerfobol R75 comme plastifiant lubrifiant et 1%<sub>m,c</sub> de Glenium 51 comme dispersant, un dispersant à mécanisme majoritairement stérique. À ce stade, le suivi du couple de malaxage et de l'écart de température pendant ce dernier, ne sont plus suffisamment sensibles pour jauger de la reproductibilité du système. Il convient alors d'extruder la pâte et de suivre l'évolution de la pression d'extrusion pour s'assurer que la pâte

---

<sup>5</sup> Le terme de seuil apparent, est volontairement une notion proche du seuil, sans toutefois l'avoir quantifié

<sup>6</sup> Fluide est utilisé ici lorsque la pâte a un comportement plus éloigné de celui d'une pâte et plus proche d'une suspension chargée, le seuil apparent est souvent trop faible pour ces formulations

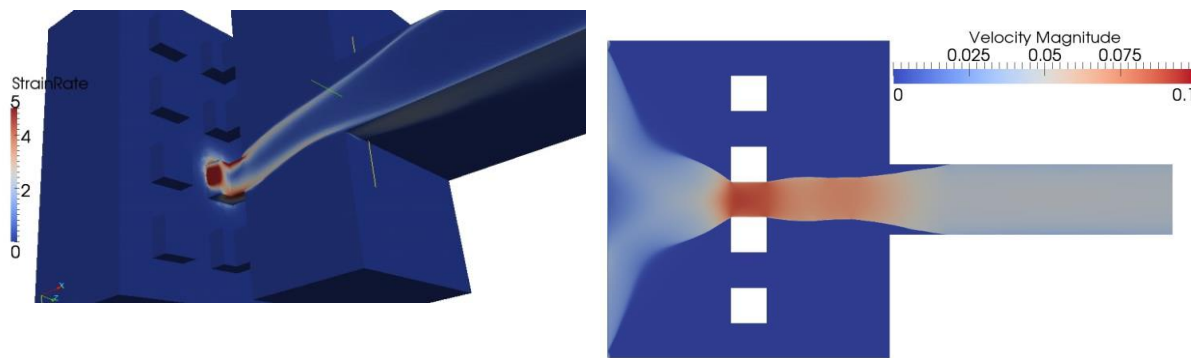
reste homogène, sans qu'il n'y ait de migration de phase liquide (essorage progressif, voir II.3.3).

| <b>Liant 4%<sub>m,c</sub><br/>nature<br/>chimique</b> | <b>Plastifiant ou Lubrifiant 2%<sub>m,c</sub><br/>nature chimique (rôle observé)</b> | <b>Dispersant<br/>1%<sub>m,c</sub><br/>nature chimique</b>  | <b>Aspect<br/>sec ou<br/>fluide</b> | <b>Caractère<br/>friable ou<br/>collant</b> | <b>Seuil<br/>apparent<br/>élevé ou<br/>faible</b> | <b>Plasticité<br/>Malléabilité</b> |
|-------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------------|------------------------------------|
| Optapix S51<br>Dérivé de<br>cellulose                 | Zusoplast C92<br>Dérivé damidon<br>(liant/plastifiant)                               | Glenium 51<br>Copolymère en<br>peigne<br>(superplastifiant) | Sèche                               | Friable                                     | Elevé                                             | - -                                |
| Tenacel HS20<br>Dérivé de<br>polymères<br>naturels    | Zusoplast C92                                                                        | Glenium 51                                                  | Sèche<br>sur les<br>parois          | Collant                                     | Faible                                            | -                                  |
| Optapix S51                                           | Cerfobol R75<br>Emulsion de cires végétales<br>(plastifiant/lubrifiant)              | Glenium 51                                                  | Bon                                 | Bon                                         | Légèrement<br>trop faible                         | + + +                              |
| Opatpix S51                                           | PEG200                                                                               | Glenium 51                                                  | Sèche<br>sur les<br>parois          | Bon                                         | Légèrement<br>trop faible                         | + -                                |
| Optapix S51                                           | PEG400                                                                               | Glenium 51                                                  | Sèche<br>sur les<br>parois          | Bon                                         | Légèrement<br>trop faible                         | + -                                |
| Optapix S51                                           | Zusoplast C92                                                                        | D-3005<br>acide<br>polymétacrylique<br>de méthyle           | Un peu<br>sèche                     | OK                                          | Elevé                                             | - +                                |
| Ceravance<br>6350<br>Dérivé de<br>cellulose           | Zusoplast C92                                                                        | D-3005                                                      | Sèche                               | OK                                          | Elevé                                             | - -                                |

| <b>Liant 4%<sub>m,c</sub><br/>nature chimique</b> | <b>Plastifiant ou Lubrifiant 2%<sub>m,c</sub><br/>nature chimique (rôle observé)</b> | <b>Dispersant 1%<sub>m,c</sub><br/>nature chimique</b> | <b>Aspect<br/>sec ou fluide</b> | <b>Caractère<br/>friable ou collant</b> | <b>Seuil<br/>apparent<br/>élevé ou faible</b> | <b>Plasticité<br/>Malléabilité</b> |
|---------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------------|------------------------------------|
| Tenacel AB<br>Dérivé<br>d' amidon                 | Zusoplast C92                                                                        | D-3005                                                 | Bon                             | Légèrement<br>collant                   | Un peu faible                                 | <b>++</b>                          |
| Tenacel HS20                                      | Zusoplast C92                                                                        | D-3005                                                 | Fluide                          | Légèrement<br>collant                   | Faible                                        | <b>+ -</b>                         |
| PEG6000                                           | Zusoplast C92                                                                        | D-3005                                                 | Fluide                          | Légèrement<br>collant                   | Faible                                        | <b>+ -</b>                         |
| Tenacel HS20                                      | Cerfobol R75                                                                         | Polystyrène<br>sulphonate                              | Bon                             | Légèrement<br>collant                   | Un peu faible                                 | <b>++</b>                          |
| Ceravance<br>6350                                 | Cerfobol R75                                                                         | Polystyrène<br>sulphonate                              | Sec                             | Friable                                 | Elevé<br>Couple et<br>température             | <b>--</b>                          |
| Ceravance<br>6350                                 | PEG400                                                                               | Polystyrène<br>Sulphonate                              | Sec                             | Friable                                 | Elevé<br>Couple et<br>température             | <b>--</b>                          |
| Tenacel AB                                        | PEG400                                                                               | Polystyrène<br>sulphonate                              | Sec                             | Friable                                 | Elevé<br>Couple et<br>température             | <b>--</b>                          |
| Tenacel AB                                        | PEG200                                                                               | Polystyrène<br>sulphonate                              | Sec                             | Friable                                 | Elevé<br>Couple et<br>température             | <b>--</b>                          |

Tableau 5 Observations qualitatives de plusieurs formulations et choix des systèmes à optimiser

En sortie d'extrudeuse, l'extrudat de cette formulation présente de nombreuses délaminations, visibles sur la Figure 55, ce qui peut être synonyme de frottements trop importants contre les parois de la filière et/ou d'un recollement de la pâte non suffisant. Le recollement est la capacité du matériau à se recombinaer dans la filière pour former un volume lisse et uniforme en sortie. Le problème de recollement peut être résolu par l'ajout de plus de liant, ou encore par le recours à des filières convergentes forçant la pâte à se recoller en entrée de filière. Plusieurs filières, coniques convergentes, présentant des pentes de 30°, 45° ou 60°, ou à fond plat ont été employées afin de résoudre le problème, sans succès. Plusieurs communications ont néanmoins montré que les matériaux pâteux tendent d'eux-mêmes à former une structure convergente en entrée de filière, avec des zones mortes dans les coins. Ces zones mortes sont représentées sur les résultats de simulation proposés sur la Figure 54 [111].



**Figure 54** Illustration [111] des zones mortes lors de l'extrusion d'un fluide à seuil (résultat de simulation), ici avec la présence supplémentaire d'une grille de fluidification (plus de détails sur la grille de fluidification en annexe VII.1.2)

En revanche le frottement trop important est probablement lié à une pâte trop sèche, manquant de lubrifiant. Dans le cas des céramiques, un glissement contre la paroi est en effet recherché pour éviter ce problème. Des changements progressifs ont été apportés à la formulation dans la suite de l'étude, jusqu'à permettre l'obtention d'une pâte s'extrudant sans défauts.

#### IV.1.2 Optimisation des quantités d'additifs et obtention de la formulation de référence

La formulation à optimiser présente les délaminations pouvant être observées sur la Figure 55. Afin de statuer sur l'existence ou non de frottements trop importants contre l'outillage (défaut de lubrifiant) ou celui d'un recollement insuffisant (défaut de liant), une lubrification externe a été réalisée à l'aide d'un spray lubrifiant appliqué contre les parois de l'extrudeuse. Celle-ci a permis l'obtention de barreaux présentant des délaminations moins importantes. L'ajout de lubrifiant dans la formulation afin de créer une lubrification interne apparaît alors comme une alternative à utiliser. L'absence de migration de phase liquide aux vitesses d'extrusion les plus lentes est vérifiée en imposant une vitesse de piston de  $1 \text{ mm.s}^{-1}$  dans le fourreau, soit  $9 \text{ mm.s}^{-1}$  en sortie de filière. Cette absence de migration est en partie garante de la robustesse du procédé.



**Figure 55** Délaminations en sortie d'extrudeuse sur la formulation contenant 4%<sub>m,c</sub> de liant Optapix S51, 2%<sub>m,c</sub> de plastifiant Zusoplast C92 et 1%<sub>m,c</sub> de dispersant Glenium 51

Malgré le caractère lubrifiant du Cerfobol R75, le système présente néanmoins un défaut de lubrification. Celui-ci a été corrigé par l'ajout de 2,5%<sub>m,c</sub> de lubrifiant Zusoplast 126/3 à la formulation. Malgré cela des délaminations sont encore visibles en sortie de filière, ce qui indique que le défaut de lubrification n'est pas le seul responsable de ces défauts mais qu'il y a également un recollement insuffisant. La teneur en liant a ensuite été augmentée progressivement. Logiquement cette augmentation entraîne également une rigidification du système, donc un seuil apparent trop élevé. Pour compenser cette augmentation du seuil apparent, un ajout de PEG300 ou encore PEG400 a été réalisé pour son rôle de plastifiant. Suite à l'observation qualitative des formulations obtenues et de l'ampleur des délaminations en sortie, les quantités ont été ajustées une à une jusqu'à obtenir un système idéal en extrusion. Ces modifications de la formulation pas à pas sont présentées dans le

Tableau 6. Le degré de délamination est symbolisé par des signes moins, et l'amélioration par des signes plus.

| Liant<br>Optapix S51<br>(%m,c) | Plastifiant n°1<br>Zusoplast C92<br>(%m,c) | Dispersant<br>Glenium 51<br>(%m,c) | Lubrifiant<br>Zusoplast 126/3<br>(%m,c) | Liant/<br>Plasitifiant n°2<br>(%m,c) | Délami-<br>nations                |
|--------------------------------|--------------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|
| 4                              | 2                                          | 1                                  | 2,5                                     | /                                    | ---                               |
| 4                              | 2,5                                        | 1                                  | 2,5                                     | /                                    | --                                |
| 4,8                            | 2,5                                        | 1                                  | 2,5                                     | /                                    | --                                |
| 4,8                            | 2,5                                        | 1                                  | 2,5                                     | PEG300 1                             | -- +                              |
| 4,8                            | 2,5                                        | 1                                  | 2,5                                     | PEG300 2,5                           | -- +                              |
| 5                              | 2,5                                        | 1                                  | 2,5                                     | PEG400 2,5                           | - + +<br>Un peu<br>trop<br>fluide |
| 4                              | 2,5                                        | 1                                  | 5                                       | /                                    | -- +                              |
| 4                              | 5                                          | 1                                  | /                                       | /                                    | ---                               |
| 7                              | 2,5                                        | /                                  | 5                                       | /                                    | - + +<br>Un peu<br>trop<br>fluide |
| 7                              | 5                                          | /                                  | 2,5                                     | /                                    | ---<br>Trop<br>élevé              |

**Tableau 6** Modification progressive de la formulation, en jugeant de l'aspect de la pâte en sortie de malaxage et de ses défauts de surface lors de l'extrusion

Les modifications appliquées au système ne semblent pas permettre de supprimer définitivement les délaminations sans recourir à l'aide de la lubrification externe. Toutefois le sixième et l'avant-dernier système du

Tableau 6, présentent les délaminations les plus faibles, visibles sur la Figure 56.



**Figure 56** Délaminations en sortie d'extrudeuse sur la formulation contenant 7%<sub>m,c</sub> de liant Optapix S51, 2,5%<sub>m,c</sub> de plastifiant Zusoplast C92 et 5%<sub>m,c</sub> de lubrifiant Zusoplast 126/3

La combinaison d'une augmentation de la quantité de liant Optapix S51 et de lubrifiant Zusoplast 126/3, ainsi que l'ajout de PEG400 semblent donc les deux pistes les plus intéressantes pour diminuer les délaminations. En gardant à l'esprit toutefois que l'idéal serait d'avoir une formulation contenant le moins d'additifs possibles, plutôt que de continuer à augmenter la teneur en Optapix S51, le choix a été fait de basculer vers le liant Ceravance 6350. Ce dérivé de cellulose, avait été identifié dans les essais initiaux comme celui permettant

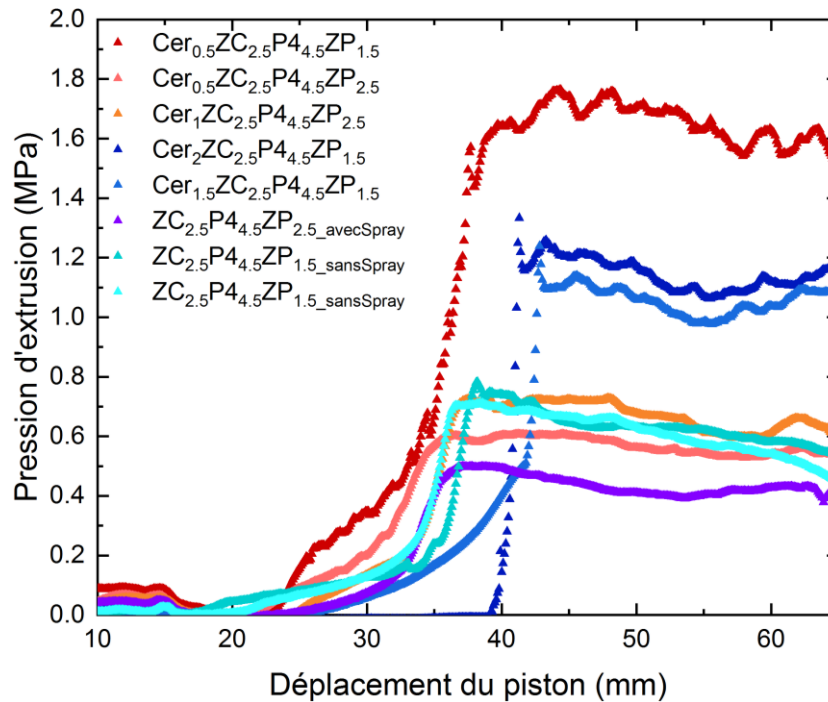
de former les pâtes présentant les seuils apparents les plus élevés, à quantité de liant équivalente. A priori c'est le liant le plus efficace.

À partir de ce changement de liant, l'évolution positive du comportement de la pâte a conduit à suivre avec plus de précision les tendances observées en extrusion. La méthodologie précédente, associée à la comparaison des évolutions des pressions d'extrusion, a permis d'ajuster la formulation pour permettre l'obtention de barreaux non délaminés sans l'aide de lubrification externe. Les formulations intermédiaires sont données dans le

Tableau 7 et les pressions d'extrusion des formulations ayant conduit à la formulation de référence sont présentées sur la Figure 57.

| <b>Liant<br/>Ceravance<br/>6350<br/>(%<sub>m,c</sub>)</b> | <b>Plastifiant n°1<br/>Zusoplast C92<br/>(%<sub>m,c</sub>)</b> | <b>Dispersant<br/>Glenium 51<br/>(%<sub>m,c</sub>)</b> | <b>Lubrifiant<br/>Zusoplast 126/3<br/>(%<sub>m,c</sub>)</b> | <b>Liant/<br/>Plastifiant n°2<br/>PEG400 (%<sub>m,c</sub>)</b> | <b>Délami-<br/>nations</b> |
|-----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|----------------------------|
| 3                                                         | 2,5                                                            | 1                                                      | 2,5                                                         | /                                                              | - - -                      |
| 2                                                         | 2,5                                                            | 1                                                      | 1,5                                                         | 4                                                              | - -                        |
| 3,3                                                       | 2,5                                                            | 1                                                      | 2,5                                                         | 4,2                                                            | - -                        |
| 3,3                                                       | 2,5                                                            | 1                                                      | 2,5                                                         | 2,5                                                            | - - +                      |
| 3,3                                                       | 2,5                                                            | 1                                                      | 3,5                                                         | 2,5                                                            | - - +                      |
| 3,3                                                       | 2,5                                                            | 1                                                      | /                                                           | 5                                                              | - +                        |
| 2                                                         | 2,5                                                            | 1                                                      | /                                                           | 4,5                                                            | - - +                      |
| 2                                                         | /                                                              | 1                                                      | 2,5                                                         | 4                                                              | - - -                      |
| 2                                                         | 2,5                                                            | 1                                                      | 2                                                           | 4                                                              | - + +                      |
| 2                                                         | 2,5                                                            | 1                                                      | 2,5                                                         | 2,5                                                            | - + +                      |
| 2                                                         | 2,5                                                            | 1                                                      | 2,5                                                         | 3,5                                                            | - + +                      |
| 0,5                                                       | 2,5                                                            | /                                                      | 1,5                                                         | 4,5                                                            | - + -                      |
| 0,5                                                       | 2,5                                                            | /                                                      | 2,5                                                         | 4,5                                                            | + + +                      |
| 1,5                                                       | 2,5                                                            | /                                                      | 1,5                                                         | 4,5                                                            | - - +                      |
| 1                                                         | 2,5                                                            | /                                                      | 2,5                                                         | 4,5                                                            | - + +                      |
| 2                                                         | 2,5                                                            | /                                                      | 1,5                                                         | 4,5                                                            | + + +                      |
| /                                                         | 2,5                                                            | /                                                      | 2,5                                                         | 4,5                                                            | + + +<br><b>Référence</b>  |

**Tableau 7** Formulations intermédiaires avant l'obtention de la formulation de référence



**Figure 57** Evolution des pressions d'extrusions pour les formulations ayant abouties au système de référence, avec les quantités d'additifs exprimées en chiffre et données en %<sub>m,c</sub>, Cer pour le liant Ceravance 6350, ZC pour le plastifiant/liant Zusoplast C92, ZP pour le lubrifiant Zusoplast 126/3 et P4 pour le PEG400.

La diminution de la quantité de liant Ceravance 6350 entraîne une diminution de la pression d'extrusion. Les courbes bleu marine et bleue manifestent un écart de 10% sur la valeur de pression attribuée à la diminution de quantité du liant de 2%<sub>m,c</sub> à 1,5%<sub>m,c</sub> respectivement. Un écart du même ordre est observable entre les courbes rouge clair et orange, pour une variation de 0,5%<sub>m,c</sub> de la quantité de liant. L'augmentation de la quantité de lubrifiant de 1,5%<sub>m,c</sub> à 2,5%<sub>m,c</sub> courbes rouge foncée et rouge clair respectivement, montre une diminution de 67% sur la pression d'extrusion, ce qui souligne l'importance de cet additif. Enfin la suppression progressive du liant Ceravance 6350 n'entraîne pas de changements sur l'état de surface en sortie d'extrudeuse ; grâce à l'utilisation d'un spray lubrifiant sur les parois, l'état de surface reste lisse. La formulation finale, contenant 4,5%<sub>m,c</sub> de PEG400 (liant/plastifiant), 2,5%<sub>m,c</sub> de Zusoplast C92 (liant/plastifiant) et 2,5%<sub>m,c</sub> de Zusoplast 126/3 (lubrifiant) a été extrudée sans l'aide du spray, avec un aspect de surface parfaitement lisse comme sur la Figure 58.



**Figure 58** Tronçon d'extrudat sec obtenu à une vitesse de sortie de  $9 \text{ mm.s}^{-1}$  correspondant à une poussée à  $1 \text{ mm.s}^{-1}$ , 10 mm de diamètre et 80 mm de longueur

Plus tard dans ces travaux, les quantités ont légèrement été modifiées pour passer à  $5,1\%_{\text{m,c}}$  de PEG400,  $2,6\%_{\text{m,c}}$  de Zusoplast C92 et  $2,8\%_{\text{m,c}}$  de Zusoplast 126/3 pour s'adapter à un changement sur les lots de poudres de  $\text{TiO}_2$  et d' $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Suite à ces observations il a été décidé que les poudres subiraient un séchage préalable à leur manipulation. Ce séchage garantit un état initial des poudres identique, malgré les changements de lots, et réduit la variabilité sur les propriétés de la pâte.

### **IV.1.3 Elimination du dispersant**

#### ***IV.1.3.1 Considérations relatives au taux de charge et à la structure de la pâte***

En dernier lieu, il convient de mentionner l'élimination du dispersant dans la formulation. Qualitativement celui-ci ne semble rien apporter sur le comportement global de la pâte. Classiquement, le dispersant est utilisé dans les suspensions colloïdales pour les stabiliser et éviter les phénomènes d'agglomération des particules. Le protocole utilisé pour la préparation des pâtes dans cette étude et la concentration en phase solide font que les poudres initiales ne sont jamais libres en suspension. Le passage du mélange primaire à la pâte se fait par malaxage d'une poudre à l'aspect humide sans ajout de phase liquide. Le taux de charge est suffisamment important pour provoquer des contacts entre particules ; ce sont les forts cisaillements imposés dans la chambre de malaxage qui permettent l'obtention de la pâte. L'agglomération est dès lors possible mais ne semble pas aggravée par l'élimination du dispersant dont l'intérêt apparaît alors discutable. Les observations de la pâte, ainsi que les observations de la microstructure des pièces qui en sont issues n'ont pas montré de différences significatives sur une formulation avec ou sans dispersant confirmant qu'il ne semble pas essentiel dans notre système, où les contacts entre particules sont importants. Par

conséquent afin de diminuer au maximum la quantité d'additifs organiques au vu de l'application, il a donc été choisi de le supprimer.

#### ***IV.1.3.2 Considérations relatives au séchage et à l'action privilégiée du lubrifiant***

Un suivi du séchage ainsi que les photographies de galets de pâte avant et après séchage confortent l'idée que le dispersant n'est pas utile dans ce système, alors que le lubrifiant est quant à lui indispensable. Les Figure 60 A et C illustrent une rétraction minime de la pâte après séchage. De plus, le suivi de la masse, Figure 59, où la perte de masse est attribuée à l'évaporation de l'eau, indique son élimination quasi-totale. L'élimination de l'eau ne se traduira donc pas par une variation de volume apparent. De cette conclusion il apparaît donc que les contacts existent et sont nombreux dans la pâte fraîchement préparée, ainsi le dispersant ne jouera pas son rôle attendu. Il ne repoussera pas les particules les unes des autres, mais dans le meilleur des cas il aura un rôle de plastifiant en venant se placer au plus proche des particules. Par ailleurs, des photographies avant et après séchage sur une pâte formulée sans lubrifiant, Figure 60 B et D, ont montré un retrait bien plus important pendant le séchage. Ceci pourrait se traduire par un moins bon empilement en l'absence de lubrifiant, d'où un retrait plus important lors du séchage, ce qui est cohérent avec le retrait minime observé sur la formulation correcte.

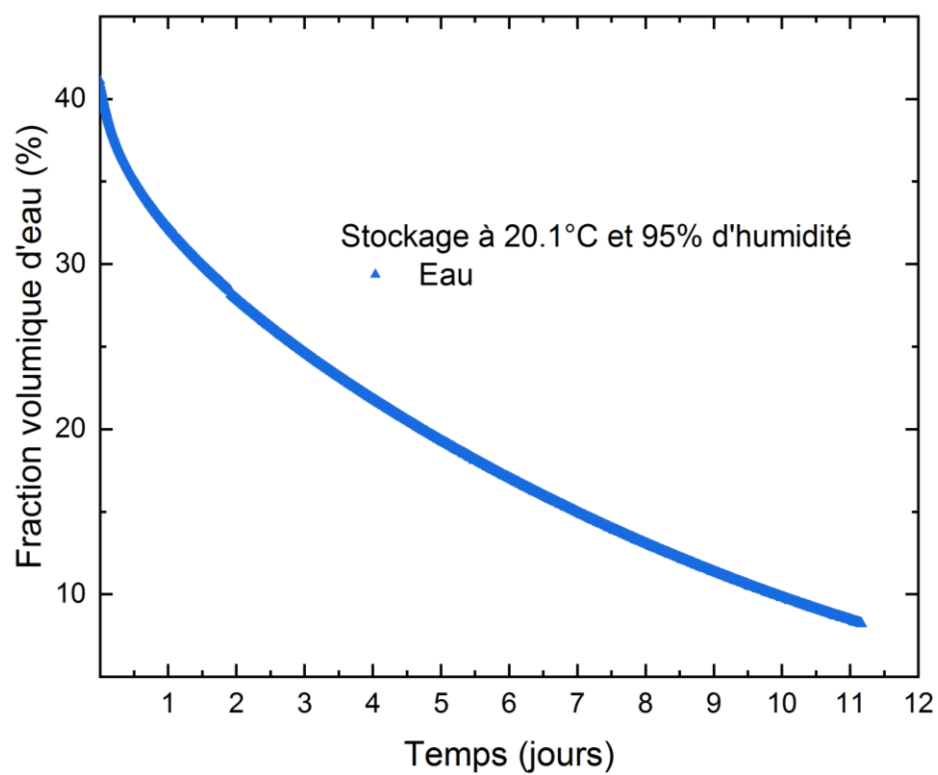


Figure 59 Suivi du séchage par pesée à température et humidité contrôlée

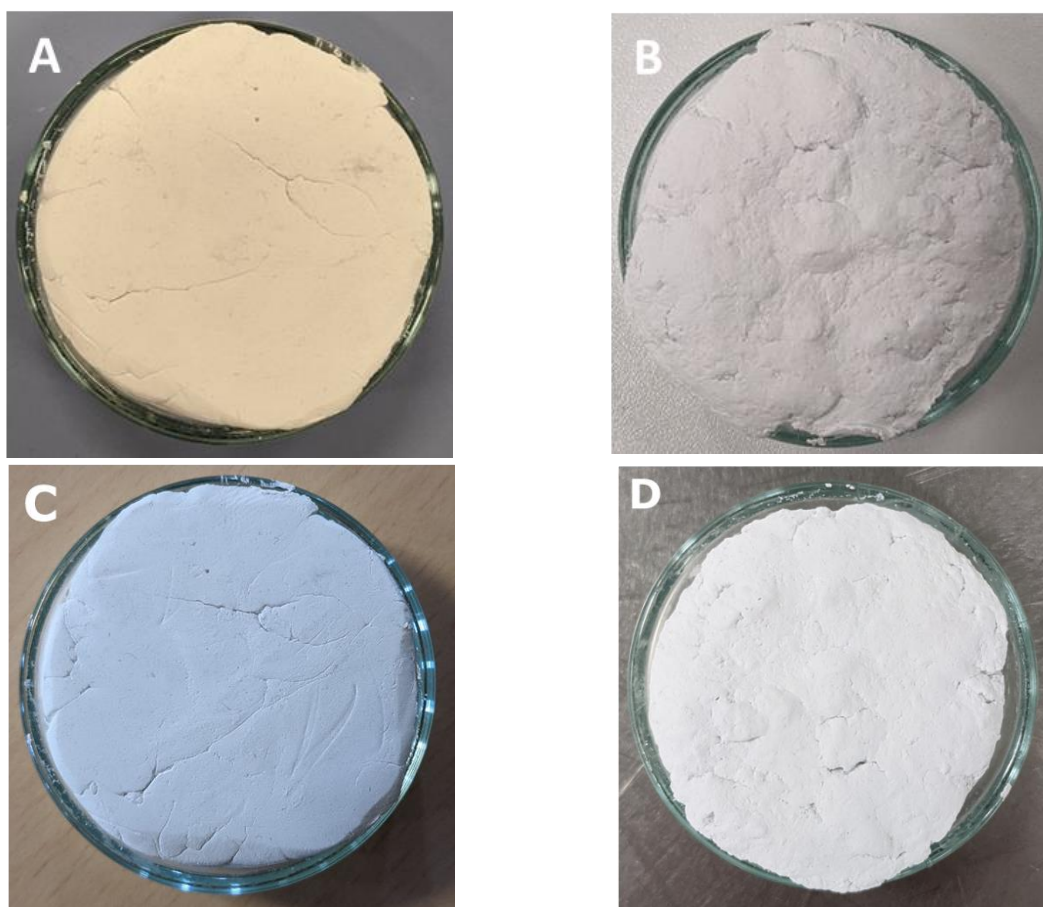


Figure 60 A : Pâte de référence avant séchage C : Pâte de référence après séchage B : Pâte de référence sans lubrifiant avant séchage D : pâte de référence sans lubrifiant après séchage

## IV.2 Fabrication des échantillons frittés

L'extrudeuse piston de laboratoire permet l'extrusion au travers de plusieurs géométries, filières cylindriques convergentes (pentes 30°, 45° et 60°), ou filières à fond plat, avec des capillaires de 10 mm de diamètre et 10 mm, 30 mm ou 60 mm de longueur. Les tronçons obtenus mesurent cependant tous 20 cm de long. De plus, chaque extrusion a été exécutée à vitesse constante, pour des gammes comprises entre 0,1 mm.s<sup>-1</sup> et 8 mm.s<sup>-1</sup>, correspondant respectivement à 0,9 mm.s<sup>-1</sup> et 72 mm.s<sup>-1</sup> en sortie de filière.

Cependant tous les résultats portant sur l'étude d'échantillons frittés ont été obtenus à partir de barreaux ayant été extrudés à 1 mm.s<sup>-1</sup> (9 mm.s<sup>-1</sup> en sortie) au travers de filières à fond plat. Cette vitesse est considéré comme « normale », par rapport aux 0,1 mm.s<sup>-1</sup> et 8 mm.s<sup>-1</sup> qui sont jugées lentes et rapides respectivement. La filière à fond plat a été préférée pour des raisons pratiques simplifiant le montage et le nettoyage de l'extrudeuse.

Après leur mise en forme, les barreaux sont ensuite séchés en suivant les conditions présentées en II.5.1, d'abord en atmosphère humide, puis en atmosphère de laboratoire non contrôlée et enfin en étuve sèche à 110°C. Après séchage la longueur des barreaux a été ramenée à 5 cm à l'aide de découpes avec une scie à fil diamanté. La réduction de longueur est nécessaire pour permettre l'usage des nacelles d'alumine lors des traitements thermiques de déliantage et de frittage. Durant le frittage, les barreaux extrudés subissent un retrait de 25,7% ± 0,7%, ramenant ainsi leur diamètre initial de 10,00 mm à 7,43 mm ± 0,067 mm. La courbe de retrait est donnée Figure 61.

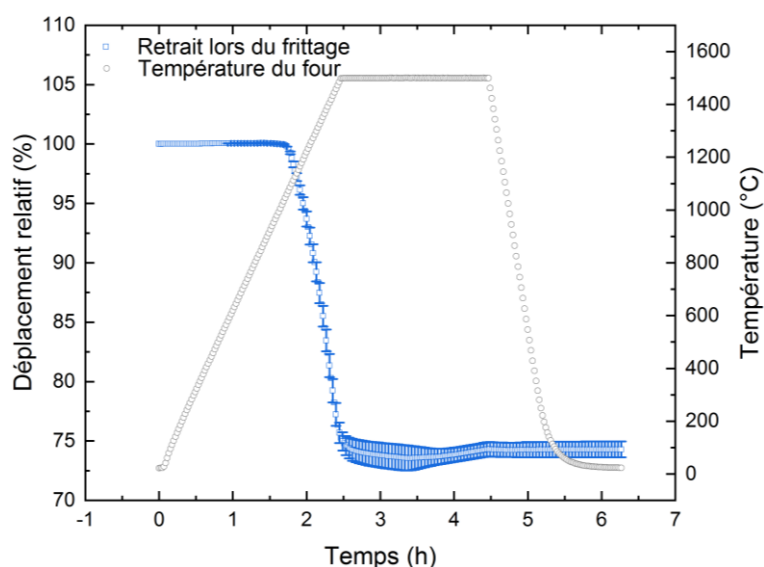


Figure 61 Suivi du retrait des barreaux sous atmosphère Ar/H<sub>2</sub> (95/5) lors d'un frittage de 1h à 1500°C avec une rampe de 10°C.min<sup>-1</sup>

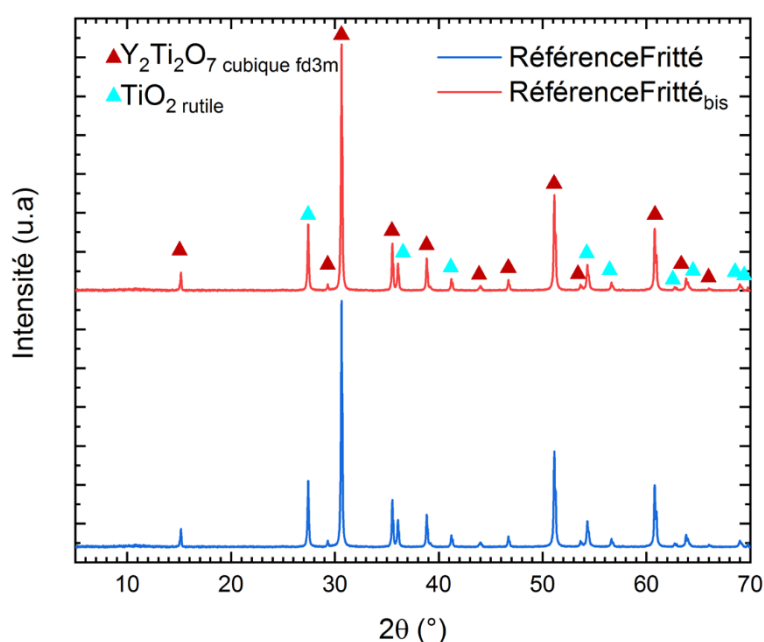
## IV.3 Phases chimiques et microstructure

En premier lieu, l'un des intérêts du recours à l'extrusion pour la mise en forme du combustible MOX, concerne l'homogénéité de la microstructure. Le caractère cohésif des poudres fines de  $\text{PuO}_2$  peut rendre difficile l'homogénéisation des poudres à sec, ce qui peut dans certains cas critiques entraîner la fissuration des pastilles par retraits différentiels.

### IV.3.1 Phases en présence

Dans les proportions molaires du mélange  $\text{TiO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$  étudié dans cette thèse, les deux poudres réagissent durant le frittage pour former une phase pyrochlore  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Toutefois une fraction molaire de  $\text{TiO}_2$  ne réagira pas puisque l'espèce est présente en excès. Sous hypothèse d'une bonne homogénéité de départ, il ne devrait pas subsister d' $\text{Y}_2\text{O}_3$  n'ayant pas réagi.

Les diffractogrammes RX proposés Figure 62 illustrent la présence d'uniquement deux espèces : du  $\text{TiO}_2$  rutile indiquant la transformation du  $\text{TiO}_2$  anatase en rutile à haute température, et une phase  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  de maille cubique (de type fd3m 227), parmi les trois possibilités pour cette phase, cubique, triclinique et cubique face centrée. Ces résultats sont en accord avec ceux de La Lumia et al. [3], [5], [8] et Gong et al. [112] sur des systèmes similaires. Le mélange initial est donc suffisamment fin et homogène pour permettre la réaction totale de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{Y}_2\text{O}_3$  pour former la phase pyrochlore.



**Figure 62** Diffractogrammes DRX pour deux échantillons extrudés, déliantés puis frittés, fiche cristallographique ICDD n°00-021-1276 pour le  $\text{TiO}_2$  rutile et ICDD n° 01-071-2065 pour  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  de maille cubique famille fd3m

La densité théorique de la céramique finale peut être estimée à l'aide d'un bilan molaire sur les quantités initiales de poudres et les produits finaux, ainsi que d'une loi des mélanges. Le calcul permet d'estimer une densité théorique de  $4,65 \text{ g.cm}^{-3}$ . La répartition massique finale des deux phases  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  et  $\text{TiO}_2$  rutile estimée par bilan molaire, est par ailleurs confirmée par une quantification massique des deux phases. La quantification a été réalisée avec le logiciel High'ScorePlus (X'Pert PANalytical), à partir des fiches ICDD n°00-021-1276 pour le  $\text{TiO}_2$  rutile et ICDD n° 01-071-2065 pour  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  et donne respectivement 40%<sub>massique</sub> et 60%<sub>massique</sub>. Enfin cette valeur est à nouveau confirmée par mesure de sa densité à l'aide d'un pycnomètre Hélium, donnant une valeur de  $4,63 \text{ g.cm}^{-3} \pm 0,01 \text{ g.cm}^{-3}$  sur plusieurs échantillons de céramique broyée.

#### **IV.3.2 Microstructure**

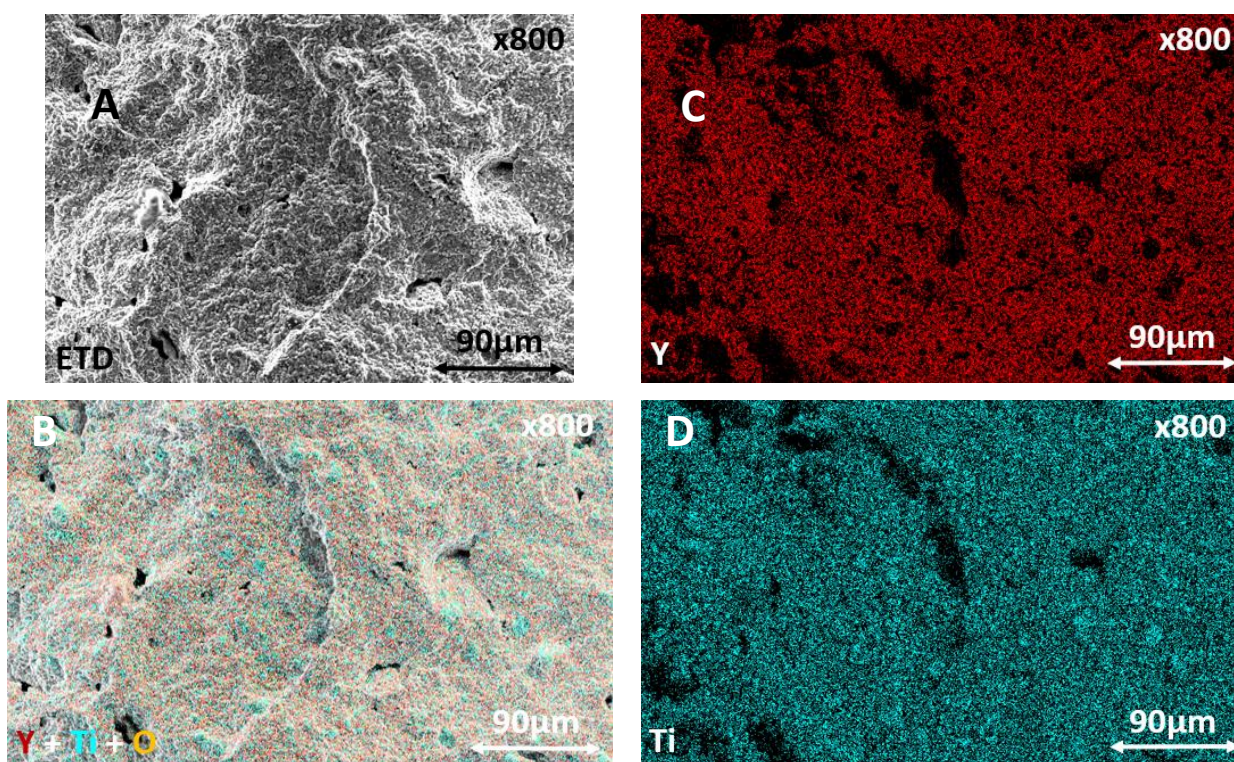
L'observation de la microstructure au microscope électronique à balayage a été réalisée sur trois types de surface, à la fois sur des échantillons frittés et non frittés. Les clichés ont été obtenus sur les faciès de rupture réalisés en cassant diamétralement les barreaux, sur les faciès après découpe à l'aide d'une scie à fil diamanté (voir annexe VII.16 pour les faciès de découpe non polis), et enfin sur des échantillons coupés à la scie à fil, enrobés en résine, puis polis.

Plusieurs grossissements sont proposés, Figure 63 à Figure 69. Au premier regard, les clichés obtenus sur des échantillons frittés enrobés et polis, Figure 65 à Figure 67, semblent indiquer une porosité assez élevée (en noir). Toutefois une porosité moins importante est observable sur des échantillons simplement coupés (annexe VII.16) ou fendus, Figure 63 et Figure 64. Les zones noires correspondent donc probablement à de l'arrachement de grain et pas uniquement à de la porosité. Ce résultat tend à être confirmé par le cliché A de la Figure 68 et le cliché B de la Figure 67, qui montrent la présence de carbone et de silicium proche de ces zones. Or les disques de polissage possèdent des grains de SiC pour permettre l'abrasion de surface. Enfin la présence d'un nombre beaucoup moins important de zones noires sur des faciès de découpe non traités par rapport aux échantillons enrobés puis polis, porte à penser que ces zones noires sont essentiellement des arrachements de grain.

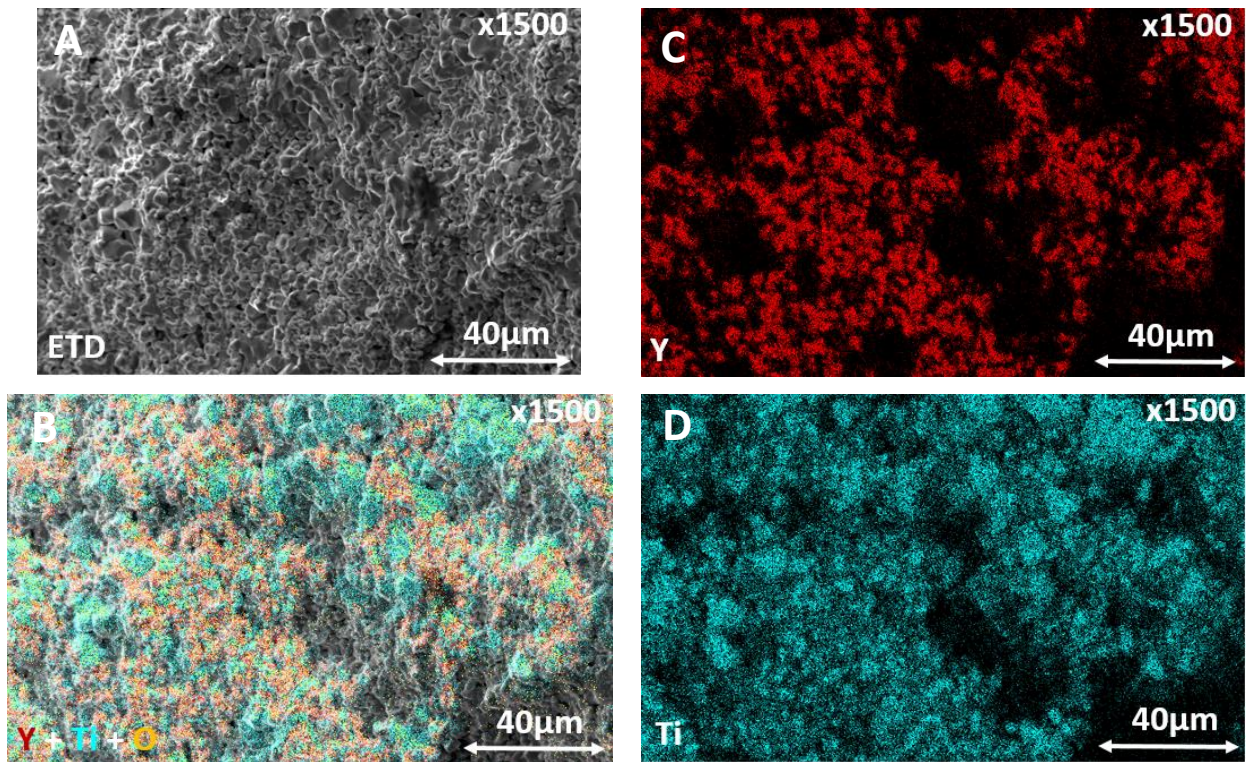
Les cartographies Figure 68 et Figure 69 montrent une bonne homogénéité de la répartition entre  $Y_2O_3$  et  $TiO_2$  dans le cru, malgré la présence de quelques agglomérats de  $TiO_2$  en bleu cyan. Le  $TiO_2$  simule l' $UO_2$  et  $Y_2O_3$  le  $PuO_2$  ; or, c'est le  $PuO_2$  qui pose parfois problème dans le procédé actuel. Ses plaquettes fines sont cohésives et rendent le mélange difficile, ce qui conduit à des zones plus riches en Pu dans le combustible fritté. Dans le cru, il apparaît donc important de ne pas retrouver de zone plus riche en  $Y_2O_3$ . Celles-ci, si elles étaient présentes, montreraient que le problème du mélange des fines n'est pas résolu par le procédé de mise en forme par extrusion.

Les cartographies sur échantillons frittés, Figure 63 à Figure 67, rendent compte d'une bonne homogénéité du mélange. La phase pyrochlore est continue avec la présence de grains de  $TiO_2$ . En revenant à l'analogie sur le simulant c'est encourageant puisqu'aucun grain d' $Y_2O_3$  pur n'est retrouvé dans la microstructure finale et que la phase riche en Y (donc en Pu) est présente partout dans l'échantillon, à l'exception des grains de  $TiO_2$ , inévitables au vu de la molarité de départ. De plus les agglomérats ne dépassent pas les 20  $\mu m$ , pour une spécification de 30  $\mu m$  tolérable pour les grains de  $PuO_2$  dans le combustible MOX.

#### IV.3.2.1 Micrographies sur faciès de rupture

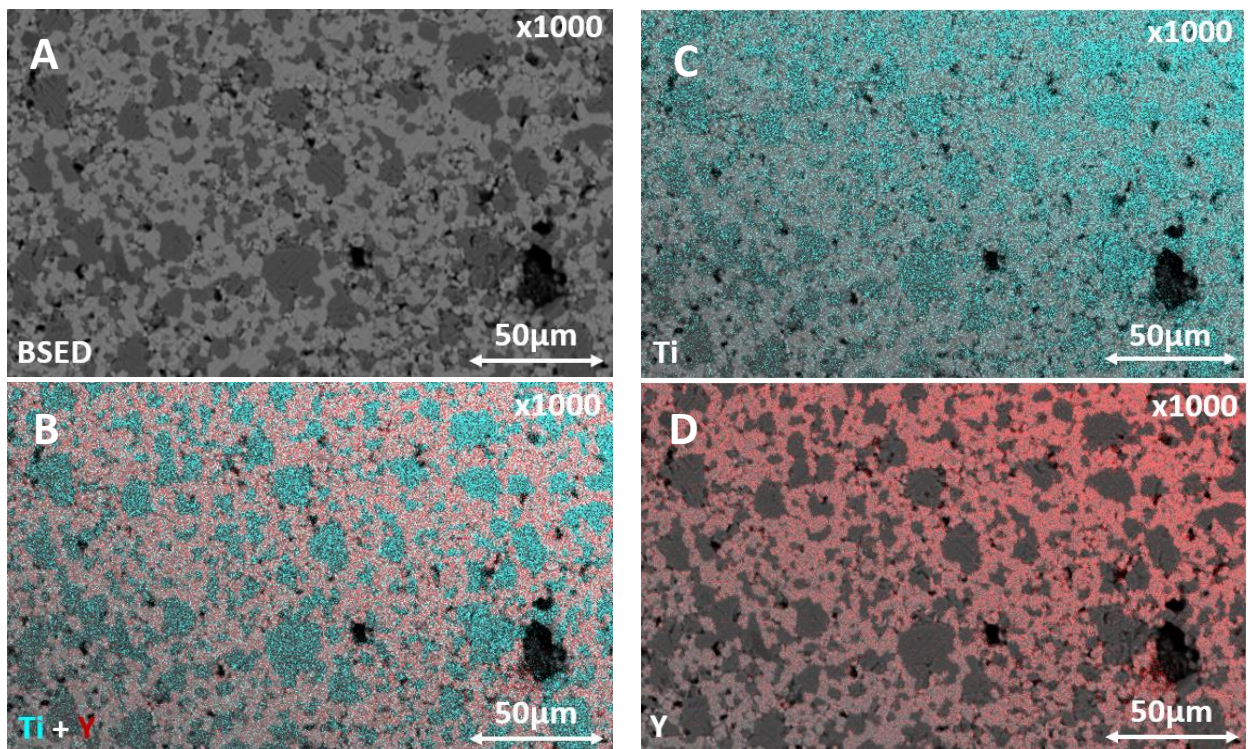


**Figure 63** Micrographies au grandissement 800 de faciès de rupture d'un échantillon de la formulation de référence frittée, A cliché en détecteur d'électrons secondaires, B cartographie superposée des éléments Y, Ti et O, C cartographie de l'élément Y, D cartographie de l'élément Ti

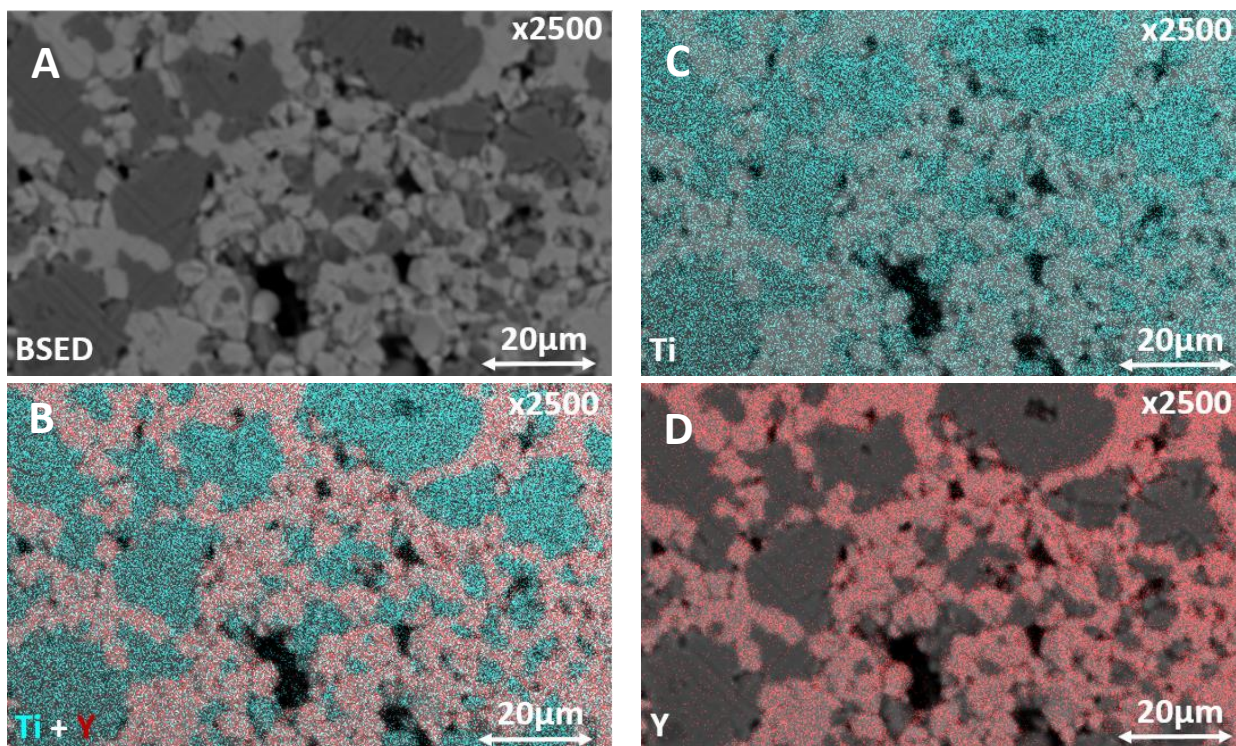


**Figure 64** Micrographies au grandissement 1500 de faciès de rupture d'un échantillon de la formulation de référence frittée, A cliché en détecteur d'électrons secondaires, B cartographie des éléments Y, Ti et O, C cartographie de l'élément Y, D cartographie de l'élément Ti

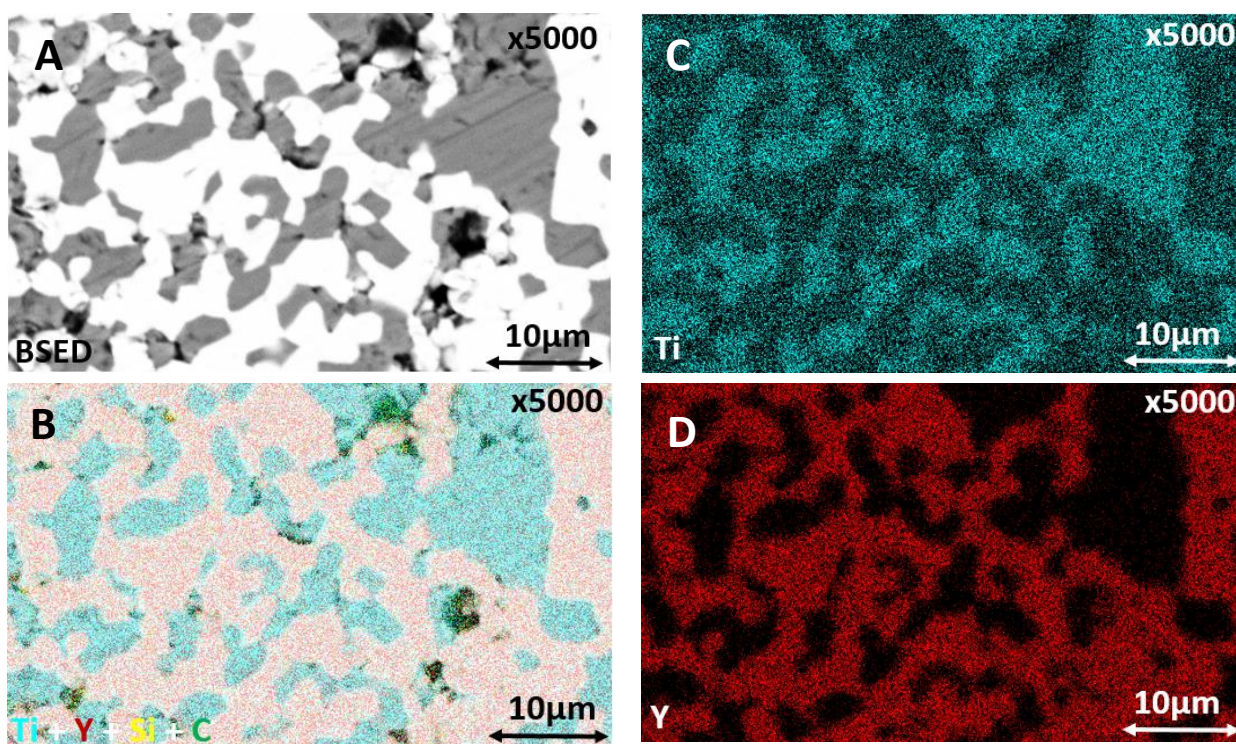
#### **IV.3.2.2 Micrographies sur échantillons enrobés et polis**



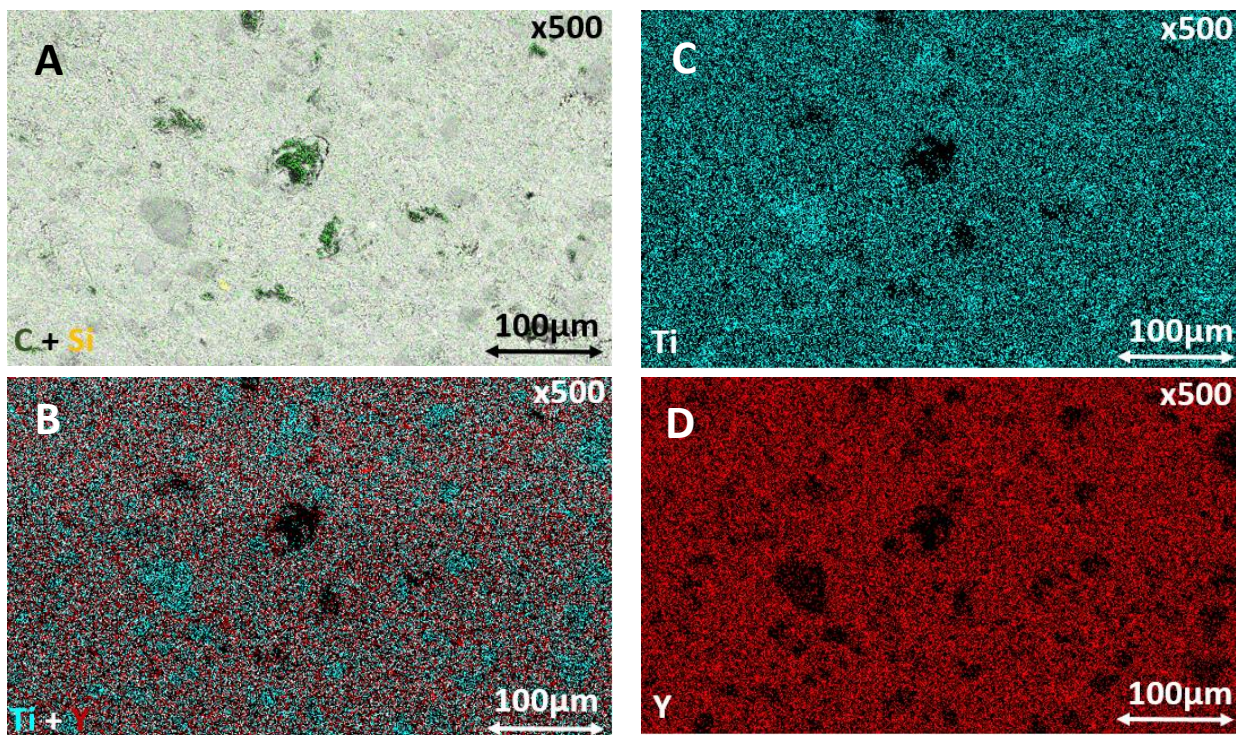
**Figure 65** Micrographies au grandissement 1000 de faciès polis d'un échantillon de la formulation de référence frittée, A cliché en détecteur d'électrons rétrodiffusés, B cartographie superposée des éléments Y, Ti, C cartographie de l'élément Y, D cartographie de l'élément Ti



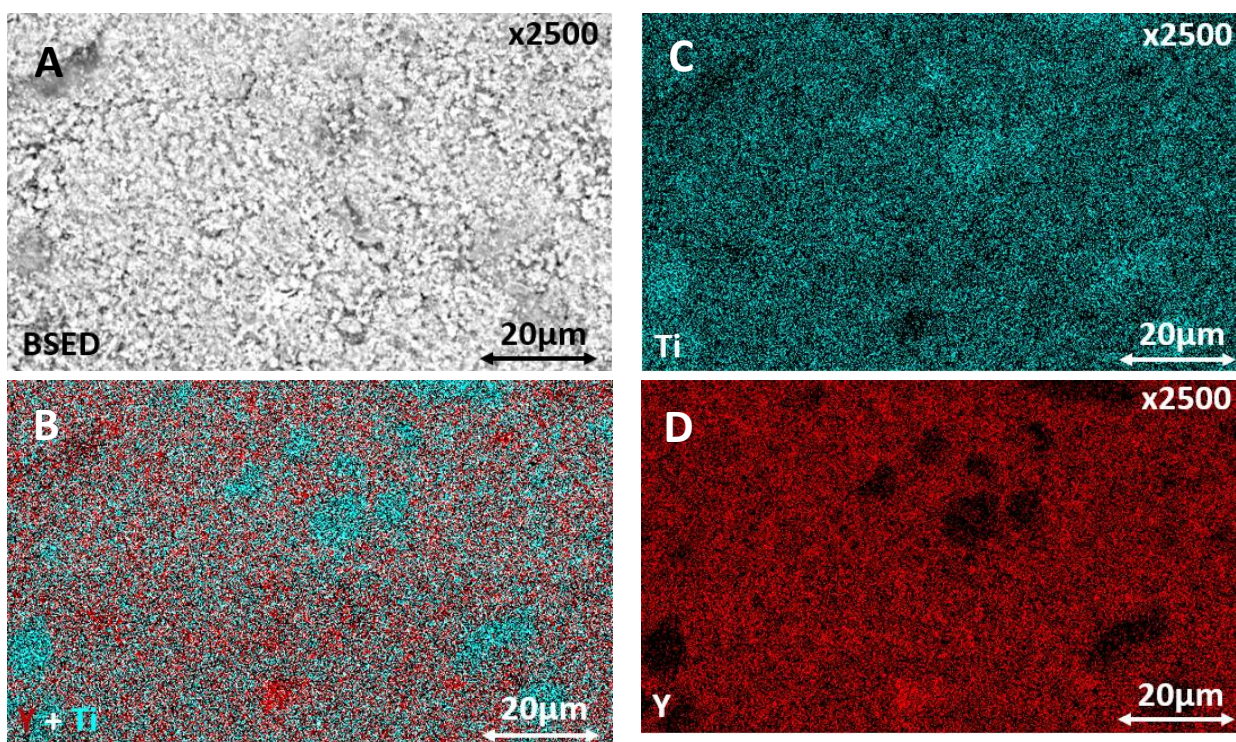
**Figure 66** Micrographies au grossissement 2500 de faciès polis d'un échantillon de la formulation de référence frittée, A cliché en détecteur d'électrons rétrodiffusés, B cartographie superposée des éléments Y, Ti, C cartographie de l'élément Y, D cartographie de l'élément Ti



**Figure 67** Micrographies au grossissement 5000 de faciès polis d'un échantillon de la formulation de référence frittée, A cliché en détecteur d'électrons rétrodiffusés, B cartographie superposée des éléments Y, Ti, Si et C, C cartographie de l'élément Y, D cartographie de l'élément Ti



**Figure 68** Micrographies au grandissement 500 de faciès polis d'un échantillon de la formulation de référence non frittée, A cartographie superposée des éléments C, et Si, B cartographie superposée des éléments Y, Ti et O, C cartographie de l'élément Y, D cartographie de l'élément Ti



**Figure 69** Micrographies au grandissement 2500 de faciès polis d'un échantillon de la formulation de référence non frittée, A cartographie superposée des éléments C, et Si, B cartographie superposée des éléments Y, Ti et O, C cartographie de l'élément Y, D cartographie de l'élément Ti

#### **IV.4 Densité apparente et résistance mécanique de la céramique $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7 - \text{TiO}_2$**

Pour le combustible MOX une densité de 95% de la densité maximale est souhaitée. La densité théorique de la céramique  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7 - \text{TiO}_2$  obtenue a été estimée par bilan de matière sur le système, puis vérifiée par quantification DRX et mesure expérimentale. La valeur retenue est de  $4,65 \text{ g.cm}^{-3} \pm 0,01 \text{ g.cm}^{-3}$ . La densité apparente de la céramique a été mesurée à l'aide de la pesée hydrostatique et d'un pycnomètre hélium.

La densité apparente des barreaux frittés est de  $4,42 \pm 0,04 \text{ g.cm}^{-3}$ , soit  $95,0\% \pm 0,85\%$  de la densité théorique. Les mesures effectuées à l'aide du pycnomètre à hélium ont confirmé ces valeurs, en donnant une densité apparente de  $4,43 \pm 0,02 \text{ g.cm}^{-3}$ . Ceci est très encourageant puisque par ailleurs ni les traitements thermiques de déliantage et de frittage n'ont été optimisés pour le système. Une extrudeuse industrielle serait en outre équipée d'un système de dégazage qui pourrait éliminer certaines bulles d'air dues au malaxage. Une optimisation permettrait ainsi de densifier 1% supplémentaire et respecter la spécification pour l'ensemble des barreaux extrudés. Ainsi, l'extrusion permet d'obtenir des échantillons simulants qui se densifient suffisamment lors du frittage. Bien que le frittage soit différent sur le MOX, il est fort probable que des densités similaires puissent être obtenues au travers du procédé d'extrusion, qui plus est si celui-ci permet l'élimination de quelques porosités supplémentaires au travers de dégazages et autres optimisations.

La résistance mécanique des barreaux a ensuite été évaluée au travers d'essais de compression diamétrale (essai brésilien) ; les différentes résistances sont regroupées dans le Tableau 8. Les résultats montrent que les extrudats secs ont une résistance mécaniquement largement suffisante pour être manipulés ; celle-ci est de l'ordre de  $0,6 \text{ MPa} \pm 0,1 \text{ MPa}$  en traction et  $1,8 \text{ MPa} \pm 0,2 \text{ MPa}$  en compression. Les pastilles frittées présentent une résistance de  $44 \text{ MPa} \pm 4 \text{ MPa}$  en traction et  $131 \text{ MPa} \pm 13 \text{ MPa}$  en compression.

A titre de comparaison des pastilles ont été créées à partir d'un mélange de poudres identiques, mais ne contenant pas d'additifs ni d'eau, c'est-à-dire un mélange constitué à 64,5%<sub>massique</sub> de  $\text{TiO}_2$  et 35,5%<sub>massique</sub> de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Les pastilles ont été obtenues par pressage des poudres dans une matrice tri-coquilles, à l'aide de la presse électromécanique INSTRON. La vitesse du poinçon a été fixée à  $5 \text{ mm.min}^{-1}$  jusqu'à atteindre une pression de 300 MPa,

maintenue pendant 5 secondes. Ces conditions sont similaires à celles utilisées pour la production de pastilles de combustible MOX.

Les pastilles sèches présentent des résistances mécaniques 400% plus élevées que leur équivalent extrudé. Ce résultat est cohérent si l'on considère le blocage important des grains permis par leur faciès, et ce malgré la présence de liant collant les particules dans le cas de l'extrusion. En revanche, les résistances mécaniques des pastilles frittées sont 30% plus importantes que leur équivalent extrudé. Cette différence s'explique par une densité légèrement plus élevée sur les pastilles après frittage, mesurée à  $96,0\% \pm 0,20\%$ . Il apparaît ainsi que les résistances mécaniques des échantillons frittés obtenus par extrusion sont tout à fait correctes par rapport à celles d'échantillons obtenus par le procédé classique.

| Essai de fendage<br>diamétral/brésilien | Résistance en traction (MPa) | Résistance en compression (MPa) |
|-----------------------------------------|------------------------------|---------------------------------|
| Extrudat <i>sec</i>                     | $0,62 \pm 0,06$              | $5,98 \pm 0,92$                 |
| Extrudat <i>fritté</i>                  | $43,74 \pm 4,21$             | $450 \pm 94$                    |
| Pastille <i>sèche</i>                   | $2,59 \pm 0,43$              | $27 \pm 1,07$                   |
| Pastille <i>frittée</i>                 | $47,13 \pm 3,14$             | $633 \pm 43$                    |

**Tableau 8** Résistance en traction et en compression des extrudats sec et fritté

Les propriétés mécaniques des extrudats sont jugées satisfaisantes tout au long du processus de mise en forme. Le seuil d'écoulement de 30 kPa permet de ne pas déformer les barreaux fraîchement extrudés lors de leur entreposage pour séchage. Les barreaux secs quant à eux peuvent supporter des charges équivalentes à 60 kg par  $\text{cm}^2$ , ce qui permet une manipulation robotisée aisée de ces derniers. Enfin la résistance des barreaux frittés, nettement supérieure, est suffisante, malgré une valeur 30% plus faible que celle obtenue en pressage. Ces différences sont inhérentes au travail sur des petits volumes réalisés dans cette thèse, alors que le pressage est entièrement représentatif du procédé industriel. À nouveau, une extrudeuse industrielle permettrait un mélange in-situ et un dégazage, ce qui diminuerait à la fois la variabilité sur la préparation et la macroporosité initiale.

## **IV.5 Carbone résiduel, retrait lors du frittage et stabilité dimensionnelle à haute température**

### **IV.5.1 Quantification du carbone résiduel**

Le carbone résiduel, mesuré sur des échantillons déliantés et frittés en conditions oxydantes a été évalué à  $612 \text{ ppm} \pm 106 \text{ ppm}$  sur six mesures. Cette valeur, certes probablement en-dessous de ce qui serait obtenu en conditions de frittage classique du MOX, reste encourageante. Ce point sera discuté au regard des résultats de stabilité à haute température.

### **IV.5.2 Suivi des variations dimensionnelles lors du frittage et de l'essai de stabilité à haute température**

Une spécification importante attendue pour le combustible MOX est sa stabilité à haute température. Pour étudier cela, les pastilles de MOX sont placées dans un four pour subir un palier de 24h à la température de frittage usuelle, sous atmosphère Ar/H<sub>2</sub>. La mesure du diamètre des pastilles avant et après ce traitement permet de déterminer le retrait ou la dilatation des pastilles. Aucun gonflement n'est accepté ; en effet un tel gonflement pourrait entraîner des déformations sur les gaines métalliques autour du combustible. En revanche un retrait supplémentaire jusque 1,2% est toléré. Un éventuel gonflement peut être attribué dans certains cas à la présence de carbone résiduel dans le matériau. Dans le cas de cette nouvelle voie de mise en forme, cela implique de devoir éliminer le plus complètement possible les additifs organiques utilisés pour la formulation de la pâte. Un essai similaire à celui réalisé sur les pastilles MOX a été conduit sur les pastilles simulantes.

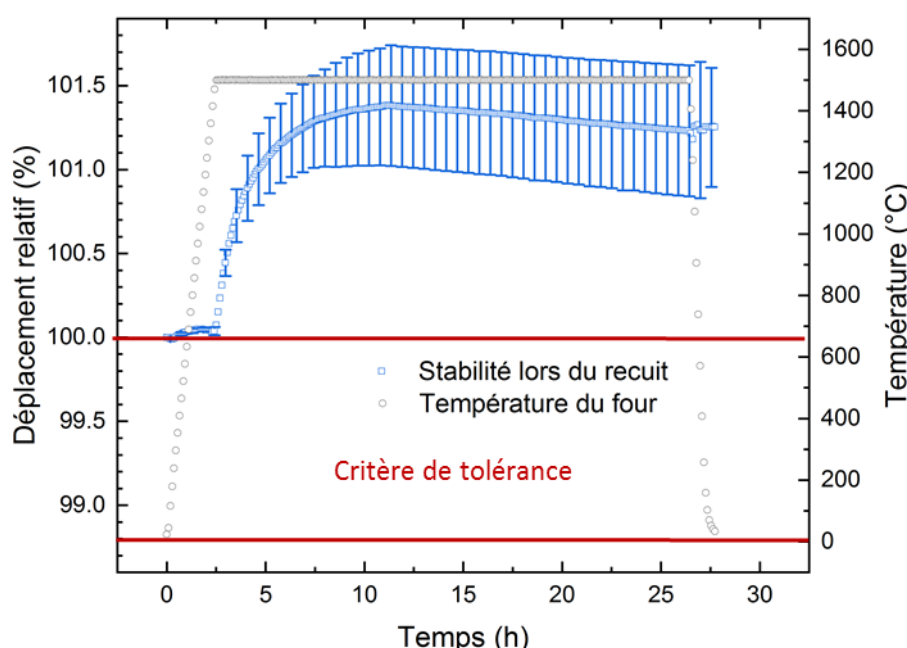
L'essai de stabilité dimensionnelle a montré un gonflement lors du palier de 24h à 1500°C pour le système étudié. Par ailleurs les échantillons sont ressortis avec un dépôt noir en surface. Comme le montrent les courbes de variation de volume lors de l'essai de stabilité sur la Figure 70, un gonflement allant jusqu'à  $1,3\% \pm 0,6\%$  du diamètre après frittage est observé. Ce gonflement correspond à  $104 \text{ } \mu\text{m} \pm 53 \text{ } \mu\text{m}$  pour un diamètre de  $7,43 \text{ mm} \pm 0,067 \text{ mm}$ . Ces observations peuvent être le signe d'une combustion non complète des additifs et de la présence de carbone résiduel comme cela a été montré dans certains MOX où l'augmentation

de la pression de CO/CO<sub>2</sub> dans la porosité fermée provoque un gonflement des pastilles par des mécanismes de fluage [113].

A ce stade il est utile de rappeler que le combustible nucléaire MOX ou UOX est actuellement fritté en conditions réductrices, Ar/H<sub>2</sub> 96/4 +1200 ppm d'eau, ce qui constitue une contrainte supplémentaire au déliantage comme le montre l'étude thermogravimétrique des additifs présentée dans la section II.2. Cette élimination moindre pourrait entraîner un gonflement plus important encore dans ces conditions. Le retrait lors du frittage, le diamètre final, ainsi que le gonflement maximal sont donnés dans le Tableau 9. Le gonflement observé ne serait pas acceptable s'il se transpose au système MOX et des parades seraient à rechercher.

| Dimensions                                   |                |
|----------------------------------------------|----------------|
| Diamètre initial (mm)                        | 10,00          |
| Retrait relatif <i>frittage</i> (%)          | 25,712 ± 0,672 |
| Diamètre final (mm)                          | 7,429 ± 0,0672 |
| Gonflement maximal <i>stabilité 24h</i> (μm) | +103,9 ± 52,9  |

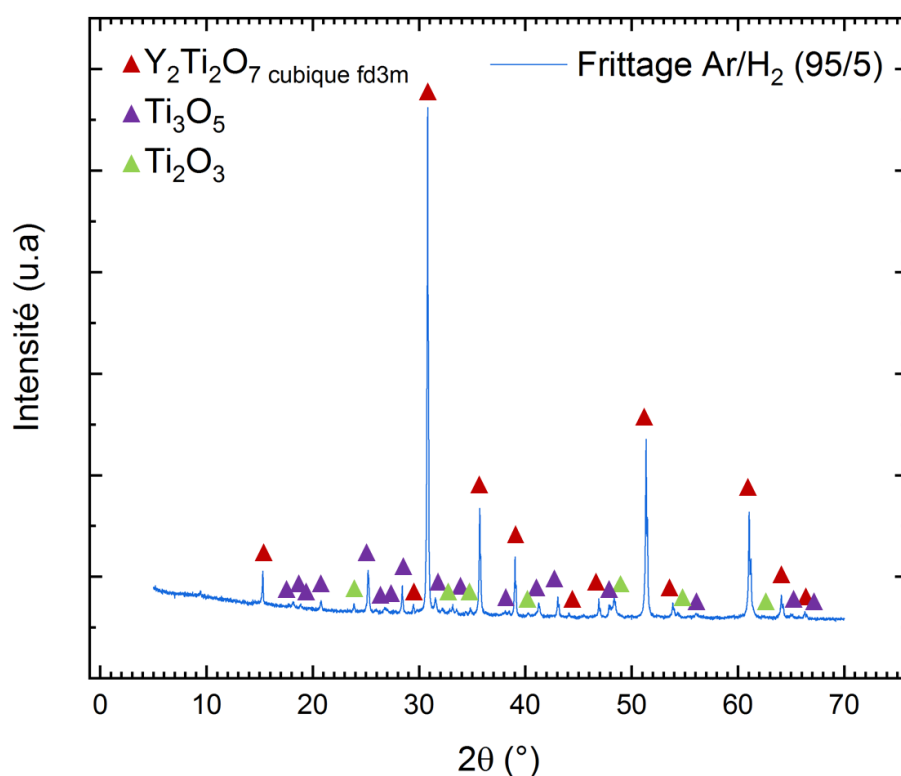
**Tableau 9** Evolution du diamètre des extrudats lors du traitement thermique de frittage



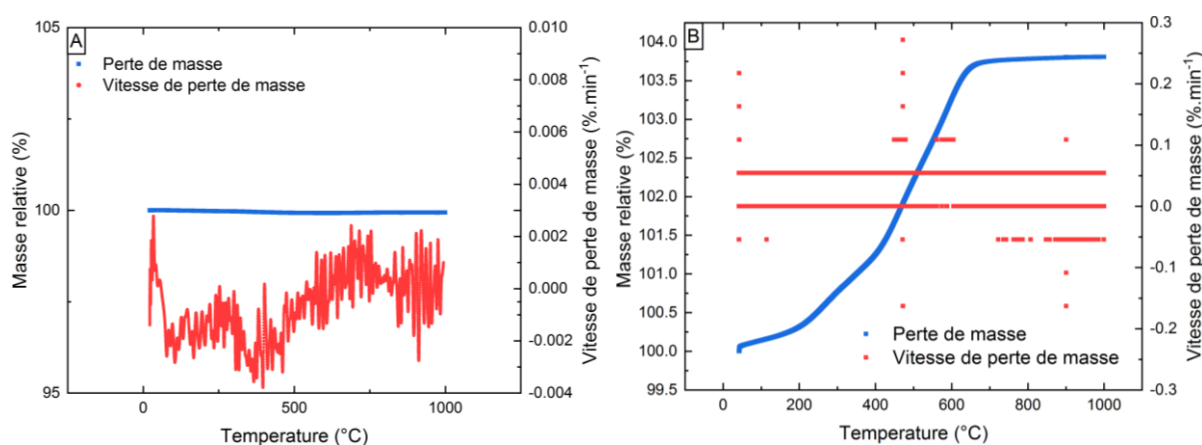
**Figure 70** Stabilité dimensionnelle des barreaux sous atmosphère Ar/H<sub>2</sub> (95/5) lors d'un pallier de 24h à 1500°C avec une rampe à 10°C.min<sup>-1</sup>

### IV.5.3 Dépôt noir et gonflement, rôle du carbone

Le gonflement ne semble pas nécessairement dû au carbone résiduel. En effet le dépôt noir observé en surface des pastilles n'était pas un dépôt mais la couleur de l'ensemble de la céramique. Après avoir broyé les échantillons frittés dans le dilatomètre sous atmosphère Ar/H<sub>2</sub> (95/5), les poudres ont été analysés aux rayons X, Figure 71. Contrairement aux signaux habituellement observés, il n'y a pas de traces du TiO<sub>2</sub> rutile, et les pics associés à la phase pyrochlore (Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) sont légèrement translatés de 0,5° vers les angles plus grands. Le diffractogramme met en évidence la présence de deux autres oxydes du titane, Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> et Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, or ces deux oxydes sont noirs, d'où la coloration observée sur cette céramique. Ils présentent aussi la particularité d'avoir le titane dans un état de valence inférieur à son homologue dans le TiO<sub>2</sub> (+IV). Pour Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, deux atomes de titane ont une valence de +III, et un de +IV, et pour Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chaque atome de titane a une valence de +III. Ainsi, le TiO<sub>2</sub> n'ayant pas réagi s'est vu réduire lors du frittage sous Ar/H<sub>2</sub>. Une explication plausible est que le carbone issu de la dégradation des additifs, capte des atomes d'oxygènes sur le TiO<sub>2</sub> pour pouvoir s'échapper de la matrice céramique sous forme de CO (g) ou CO<sub>2</sub> (g). Pour appuyer ces résultats, un échantillon ayant subi un déliantage puis frittage sous atmosphère oxydante, a été broyé puis sa perte de masse sous balayage d'oxygène de 30 mL.min<sup>-1</sup> a été analysée, Figure 72 A. En parallèle, la Figure 72 B, traite d'un échantillon ayant subi le même déliantage oxydant puis un frittage sous atmosphère Ar/H<sub>2</sub> 95/5. L'échantillon A ne montre pas de dégradation. A contrario l'échantillon B montre une prise en masse, qui pourrait être associée à la réoxydation du Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> et Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en TiO<sub>2</sub>. Une perte de masse aurait été synonyme de départ du carbone résiduel sous forme de CO (g) ou CO<sub>2</sub> (g). En conséquence, comme aucune perte de masse n'est observée, et que la coloration noire n'est pas due au carbone, il n'y a pas lieu de penser que les gonflements soient nécessairement dus aux traces carbonées des additifs après frittage. L'hypothèse avancée pour la formation des oxydes Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> et Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sous Ar/H<sub>2</sub> semble donc satisfaisante et corroborer l'élimination d'une majeure partie du carbone résiduel. Si toutefois il restait encore beaucoup de carbone résiduel dans la matrice céramique, celui-ci aurait achevé la réduction du TiO<sub>2</sub> vers Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et non vers un mélange de Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> puisque ce dernier est un intermédiaire en termes de valence. Rappelons aussi que la réaction s'est déroulée pendant un premier palier de 2h puis 24h, soit un temps suffisamment grand pour permettre ces échanges.



**Figure 71** Phases DRX observées déliantées sous air puis frittées sous atmosphère Ar/H<sub>2</sub> (95/5), en rouge sont repérés les pics associés à la phase pyrochlore, et en violet et vert sont repérés les pics associés à des oxydes de titane de valence inférieure (+III, +IV) à l'oxyde habituellement observé TiO<sub>2</sub> rutile (+IV)



**Figure 72** Suivi des pertes de masse des vitesses respectives sous atmosphère oxydante (débit O<sub>2</sub> 30mL.min<sup>-1</sup>)  
A : céramique de référence déliantée et frittée en atmosphère oxydante  
B : céramique de référence déliantée en atmosphère oxydante puis frittée sous Ar/H<sub>2</sub> (95/5)

S'il s'avérait que le gonflement soit aussi observé sur des échantillons de MOX, plusieurs parades seraient à considérer. Une meilleure élimination du carbone résiduel pourrait être réalisée en effectuant un traitement thermique oxydant à basse température, avant d'effectuer une deuxième étape de frittage réducteur. Cette méthode a été employée par Assman et al. [114], pour du combustible UO<sub>2</sub>. En ajoutant U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> en différentes proportions et en ajustant la température à 1100°C et le temps de frittage sous CO<sub>2</sub>, ils parviennent à

contrôler la microstructure du combustible. A cette température, densification et dédensification se concurrencent. La croissance de grains et la diffusion des pores fermés aux joints de grain entraînent une densification, tandis que la coalescence des petites pores avec les grandes entraîne une expansion des gaz contenus dans ceux-ci et donc une dédensification. Le contrôle du rapport O/U permet alors de favoriser certaines cinétiques de croissance de grains en jouant avec les frontières des domaines  $\text{UO}_{2+x}$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8$  et  $\text{U}_4\text{O}_{9-y}$  [114]. Le combustible  $\text{UO}_2$  densifié à plus de 95% est obtenu suite à un second frittage sous atmosphère réductrice. Harada et al. [115], ont justifié le recours à une troisième atmosphère de frittage, pour assurer que le combustible  $\text{UO}_2$  obtenu ne gonfle pas lors de l'essai de stabilité thermique. Ils suggèrent de réaliser à un frittage réducteur préalable, puis dans un second temps de contrôler le ratio O/U au travers de l'atmosphère oxydante de frittage utilisée, Air/ $\text{CO}_2$  ou Air/ $\text{N}_2$ . Lors de travaux pour le Commissariat à l'Energie Atomique, Henry Chevreil faisait déjà état du contrôle de la microstructure de combustible  $\text{UO}_2$  après frittage oxydant suivi d'un frittage réducteur [116]. L'atmosphère au cours du cycle de frittage et le cycle lui-même, peuvent par conséquent être investigués pour optimiser l'élimination de la phase organique.

En deuxième lieu, les additifs utilisés pour la mise en forme des pâtes de céramique en extrusion sont nombreux. Une étude préalable de leur dégradation thermique sous différentes atmosphères serait intéressante, afin de déterminer ceux présentant les taux de cendres résiduelles les plus faibles dans les atmosphères de frittage retenues. Bien qu'un additif qui ne se consumerait pas totalement n'entraînera pas toujours un gonflement de la pastille [113], des travaux futurs devraient néanmoins se pencher sur l'étude du gonflement des pastilles en relation avec la nature, le taux de cendres résiduelles et les cinétiques de combustions des additifs utilisés.

Les additifs de formulation industriels sont souvent des dérivés d'amidon, cellulose, sucre, polyéthylène glycols et certains de ces produits pourraient être spécifiquement mis au point pour pallier aux problèmes de cendres résiduelles pour des applications techniques comme celle de la production de combustible nucléaire. Le choix des additifs organiques est donc, en parallèle, à adapter à la technologie du traitement thermique utilisé. Enfin, si des études futures permettent d'établir la nature exacte des précurseurs dont les résidus carbonés restent inertes lors de la stabilité dimensionnelle, cela permettrait de filtrer plus facilement

les additifs organiques utilisables pour l'application de mise en forme du combustible nucléaire MOX par extrusion.

Dans le cadre de cette étude, la priorité a été donnée à l'étude de la faisabilité de la mise en forme par extrusion, en développant une pâte contenant un mélange des poudres simulantes. L'objectif était de mettre au point une formulation qui s'extrude convenablement, en termes d'absence de défauts, d'aspect lisse et de reproductibilité. La voie qui a été retenue s'est focalisée sur la mise en place des outils, pour l'étude de l'écoulement de la pâte formulée et sur l'interprétation des données obtenues.

La démonstration ayant été faite et les outils mis en place, il sera maintenant nécessaire de faire évoluer la formulation et/ou les cycles thermiques afin d'éliminer le problème de gonflement rencontré avec les conditions actuelles de formulation et les traitements thermiques. Plusieurs critères du cahier des charges du combustible MOX ont été vérifiés et malgré ce résultat final de gonflement, les autres résultats sont satisfaisants et encourageants pour cette première étude. Toutefois, ils suggèrent le recours à d'autres additifs et éventuellement à une optimisation des conditions de déliantage/frittage, pour lever ce dernier verrou. Il y aurait donc un travail de formulation à refaire à partir d'additifs judicieusement choisis. Ce travail sera facilité par les outils d'étude rhéologique développés. La transposition en actif sera alors réalisable avec de très fortes chances de réussite compte tenu de la validation du choix des simulants faite par F. La Lumia dans sa thèse [2], [3], [5], [8], [103].

|                |                                                                                             |            |
|----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>V</b>       | <b>Perspectives et conclusions.....</b>                                                     | <b>139</b> |
| <b>V.1</b>     | <b>Conclusions générales sur le système <math>Y_2O_3</math>-<math>TiO_2</math> .....</b>    | <b>139</b> |
| <b>V.1.1</b>   | <b>Formulation de référence.....</b>                                                        | <b>139</b> |
| <b>V.1.2</b>   | <b>Principaux résultats sur la rhéologie de la pâte .....</b>                               | <b>140</b> |
| <b>V.1.3</b>   | <b>Propriétés du fritté .....</b>                                                           | <b>142</b> |
| <b>V.2</b>     | <b>Vers une compréhension du système simulant à l'aide d'un fluide à seuil modèle .....</b> | <b>144</b> |
| <b>V.2.1</b>   | <b>Caractérisation du système en rhéométrie rotationnelle.....</b>                          | <b>144</b> |
| <b>V.2.2</b>   | <b>Caractérisation du système en écrasement et simulation .....</b>                         | <b>148</b> |
| <b>V.3</b>     | <b>Perspectives pour la fabrication industrielle de MOX par extrusion....</b>               | <b>155</b> |
| <b>V.3.1</b>   | <b>Transposition du système vers l'actif.....</b>                                           | <b>155</b> |
| <b>V.3.2</b>   | <b>Dispositifs envisageables au laboratoire et échelle pilote ou industrielle</b>           | <b>156</b> |
| <i>V.3.2.1</i> | <i>Equipements de laboratoire .....</i>                                                     | <i>156</i> |
| <i>V.3.2.2</i> | <i>Echelle pilote ou industrielle.....</i>                                                  | <i>158</i> |

## V Perspectives et conclusions

### V.1 Conclusions générales sur le système $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$

Le combustible nucléaire MOX est fabriqué par pressage de poudres. Ce procédé est rapide et bien maîtrisé. Toutefois, il présente quelques inconvénients, comme le recours à plusieurs étapes de préparation où la matière est sous forme de poudre, ce qui entraîne parfois un mélange difficile des particules fines de  $\text{PuO}_2$ . Dans le cadre de l'étude de procédés de mise en forme par voie aqueuse, permettant de contenir les phases poudres et faciliter leur mélange, l'extrusion semble particulièrement adaptée à l'obtention en continu de tronçons de combustible.

La fabrication de combustibles par extrusion permet en effet de confiner les poudres dans une pâte, tout en assurant un mélange efficace des oxydes d'actinides in-situ. Les objectifs de cette thèse étaient de permettre la formulation et l'étude des propriétés d'écoulement d'une pâte simulante, basée sur un système aqueux  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ , conduisant à une extrusion sans défauts et dont les extrudats respectent certaines des spécifications attendues pour le combustible réel.

#### V.1.1 Formulation de référence

La formulation de référence est un mélange contenant 64,5%<sub>m</sub> de  $\text{TiO}_2$ , 35,5%<sub>m</sub> d' $\text{Y}_2\text{O}_3$ , ainsi qu'un volume d'eau identique à celui des poudres. Cette formulation repose sur l'ajouts d'additifs organiques, à savoir 5,1%<sub>m,c</sub> de polyéthylène glycol 400, 2,8%<sub>m,c</sub> de Zusoplast 126/3 (mélange d'acides gras) et 2,6%<sub>m,c</sub> de Zusoplast C92 (dérivé d'amidon), conférant à la pâte le comportement souhaité. La nature et la teneur en additifs ont été optimisées en lien avec la bibliographie, les essais de formulation réalisés et le savoir-faire en extrusion de céramique.

Cette formulation permet d'obtenir, des extrudats comme celui de la Figure 73, parfaitement lisses, sans délaminations, denses et présentant une bonne homogénéité de microstructure après frittage. Le procédé de mise en forme est par ailleurs robuste par rapport aux différents lots de poudres brutes utilisés.



**Figure 73** Tronçon d'extrudat sec obtenu à une vitesse de sortie de  $9 \text{ mm.s}^{-1}$  correspondant à une poussée à  $1 \text{ mm.s}^{-1}$ , 10 mm de diamètre et 80 mm de longueur

### V.1.2 Principaux résultats sur la rhéologie de la pâte

Les essais de rhéométrie capillaire ont montré que la formulation de référence présentait un comportement de fluide **visco-plastique rhéofluidifiant**. Ce comportement est caractérisé par la présence d'un seuil de plasticité à basse vitesse de cisaillement, puis par la contribution de dissipations visqueuses. Un modèle de type *Herschel-Bulkley*, éq (68), permet de décrire avec précision les contraintes de cisaillement générées par l'écoulement de la pâte au travers de la filière.

$$\tau(\dot{\gamma}) = \tau_s + K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (68)$$

Ici, le seuil plastique  $\tau_s$  a été déterminé à 28,1 kPa, la consistance  $K$  de la pâte à  $1,59 \text{ kPa.s}^{-n}$  et l'indice pseudo-plastique  $n$  à 0,61, ce qui est synonyme de rhéo-fluidification.

Le modèle empirique de *Benbow-Bridgwater*, éq (24), est couramment utilisé dans le domaine de l'extrusion de céramique pour prédire la pression d'extrusion totale.

$$P_{extrusion} = 2(\sigma_0 + \alpha V^m) \ln\left(\frac{D_0}{D}\right) + 4(\tau_0 + \beta V^p) \frac{L}{D} \quad (24)$$

Malgré le recours à six paramètres dont la valeur tend à varier avec le diamètre de filière employée, et dont uniquement deux peuvent être considérés comme ayant un sens physique, ce modèle fonctionne et peut être très intéressant pour décrire les données. La contrainte seuil en entrée,  $\sigma_0$ , a été estimée à 185 kPa et la contrainte de cisaillement aux parois,  $\tau_0$ , à 10 kPa. Cet ordre de grandeur entre les deux valeurs montre l'importance de la contribution du seuil plastique en entrée face au cisaillement opérant dans la filière. Les paramètres de second ordre sont  $\alpha$  à  $202 \text{ kPa.m}^{-m}.\text{s}^{-m}$ ,  $m$  à 0,99,  $\beta$  à  $480 \text{ kPa.m}^{-p}.\text{s}^{-p}$  et  $p$  à 0,62. Les indices  $m$  et  $p$  sont aussi inférieurs à 1, ce qui indique la rhéo-fluidification.

Les deux approches précédentes ont été unifiées par l'utilisation du modèle développé par Adams & Basterfield pour la pression en entrée de filière, éq (71).

$$P_{\text{modèle}} = 2\sigma_y \ln\left(\frac{D_0}{D}\right) + A \cdot k_u \left(\frac{2 \cdot V}{D}\right)^n \left(1 - \left(\frac{D}{D_0}\right)^{3n}\right) + \frac{4L}{D} \left(\tau_s + K \left(\frac{8 \cdot V}{D}\right)^n\right) + \frac{4L^*}{D_0} \tau_s \quad (71)$$

Ce modèle se base sur un modèle d'Herschel-Bulkley dans l'écoulement convergent en entrée et un dans la filière, d'où le fait de réutiliser pour le terme de droite les paramètres déjà déterminés dans la filière. L'indice de rhéo-fluidification  $n$  est conservé égal à 0,61,  $\tau_s$  à 28,1 kPa, et  $K$  à 1,59 kPa.s<sup>-n</sup>. Les paramètres en entrée ont quant à eux été estimés à 118 kPa pour la contrainte seuil  $\sigma_y$  et 23,5 kPa.s<sup>-n</sup> pour la consistance  $k_u$ . Ce dernier modèle permet une description très fidèle des pressions d'extrusion au travers de paramètres ayant une physique sous-jacente.

Enfin, comme les modèles précédents reposent sur certaines hypothèses de glissement n'ayant pu être vérifiées avec certitude, l'essai d'écrasement avec des plateaux abrasifs apparaît comme un moyen aisé pour contrôler l'interface outillage/échantillon. Ainsi, ces essais ont montré que dans des conditions adhérentes, la pâte de céramique étudiée développait un comportement quasiment purement plastique. Ce comportement est décrit par le modèle plastique développé par Lanos & Roussel, éq (56).

$$F = -\frac{2\pi K_i R^2}{\sqrt{3}} \left(1 + \frac{R}{h\sqrt{3}}\right) \quad (56)$$

Il repose sur un seuil plastique,  $K_i$ , déterminé à 35,5 kPa, rappelant la valeur de seuil déterminée dans la filière à l'aide du modèle d'Herschel-Bulkley.

Si les approches par écrasement et capillaires montrent à priori une incohérence dans les différents comportements observés, le calcul des énergies volumiques dissipées dans chacune des configurations prouve qu'il n'en est rien. Dans les conditions opératoires utilisées, les essais d'écrasement ne permettent pas à la pâte de dissiper suffisamment d'énergie pour se rapprocher des conditions dans le capillaire. Cela traduit aussi un écoulement plus confiné dans la filière qu'en écrasement.

### V.1.3 Propriétés du fritté

La céramique formulée présente après frittage une microstructure homogène comprenant une phase continue de pyrochlore  $Y_2Ti_2O_7$  ainsi que des ilots de  $TiO_2$  rutile. Cette microstructure est en accord avec la molarité de départ.

Si la microstructure finale n'est pas directement comparable à celle du combustible MOX formant un oxyde mixte  $(U,Pu)O_2$  il est intéressant de rendre compte de l'absence de phases plus riches en yttrine, simulant du  $PuO_2$ . Cela démontre ainsi que le mélange initial de  $TiO_2$  et  $Y_2O_3$  est suffisamment fin et homogène pour permettre la réaction totale vers  $Y_2Ti_2O_7$  et  $TiO_2$  rutile. Ce dernier résultat permet d'être optimiste quant à l'absence d'amas de  $PuO_2$  avec une formulation de combustible.

La céramique se **densifie** jusque  $95,0\% \pm 0,85\%$  de la densité théorique. Cette dernière a été mesurée et calculée à  $4,65 \text{ g.cm}^{-3}$ . Pour rappel une densité de 95% est souhaitée pour le MOX. Si le système simulant se densifie correctement c'est qu'il n'a pas de défauts importants a cru, le système réel devrait donc également se densifier correctement en partant d'un cru semblable. Cette densification s'accompagne d'un **retrait** de  $25,7\% \pm 0,7\%$ .

En termes de résistance mécanique, cela se traduit après frittage par une **résistance à la compression** de  $131 \text{ MPa} \pm 13 \text{ MPa}$ , tout à fait similaire avec une résistance de  $141 \text{ MPa} \pm 9 \text{ MPa}$  mesurée sur des pastilles produites avec le procédé classique, par pressage de poudres du même mélange sans additifs. Après séchage, les extrudats sont moins résistants que les pastilles, avec  $1,9 \text{ MPa} \pm 0,2 \text{ MPa}$  contre  $7,8 \text{ MPa} \pm 1,3 \text{ MPa}$ . Toutefois au vu des résistances générées cela n'est pas rédhibitoire pour leur manipulation. Par ailleurs, une extrudeuse industrielle permettrait par un mélange in-situ et un dégazage de diminuer la faible macroporosité finale. Ainsi, cela limitera les zones d'initiation de rupture et donc augmentera les valeurs de résistance.

En ce qui concerne la stabilité dimensionnelle sous atmosphère de frittage du combustible MOX (Ar/H<sub>2</sub> 96/4), un **léger gonflement** allant jusque 1,3% ± 0,6% du diamètre final a été observé. Par ailleurs, des mesures sur des échantillons ayant été déliantés et frittés en conditions oxydantes plus favorables, ont indiqué la présence de 612 ppm ± 106 ppm de **carbone**. Des essais complémentaires ont montré qu'en atmosphère neutre, le carbone résiduel semble réagir avec le TiO<sub>2</sub> pour le réduire en Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, permettant ainsi son oxydation vers CO ou CO<sub>2</sub>.

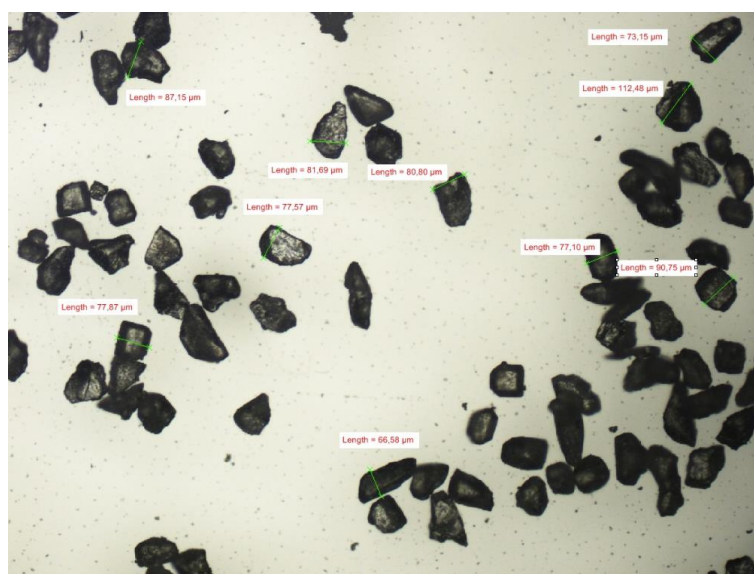
Le gonflement pourrait donc être attribué à une augmentation de la pression partielle en CO/CO<sub>2</sub> dans les pores fermés, mais le résultat précédent donne uniquement la certitude qu'une partie du carbone ne reste pas inerte et cherche à s'échapper. Néanmoins, le combustible réel pourrait se **comporter différemment** par rapport à ces additifs et nécessitera une étude spécifique.

## V.2 Vers une compréhension du système simulant à l'aide d'un fluide à seuil modèle

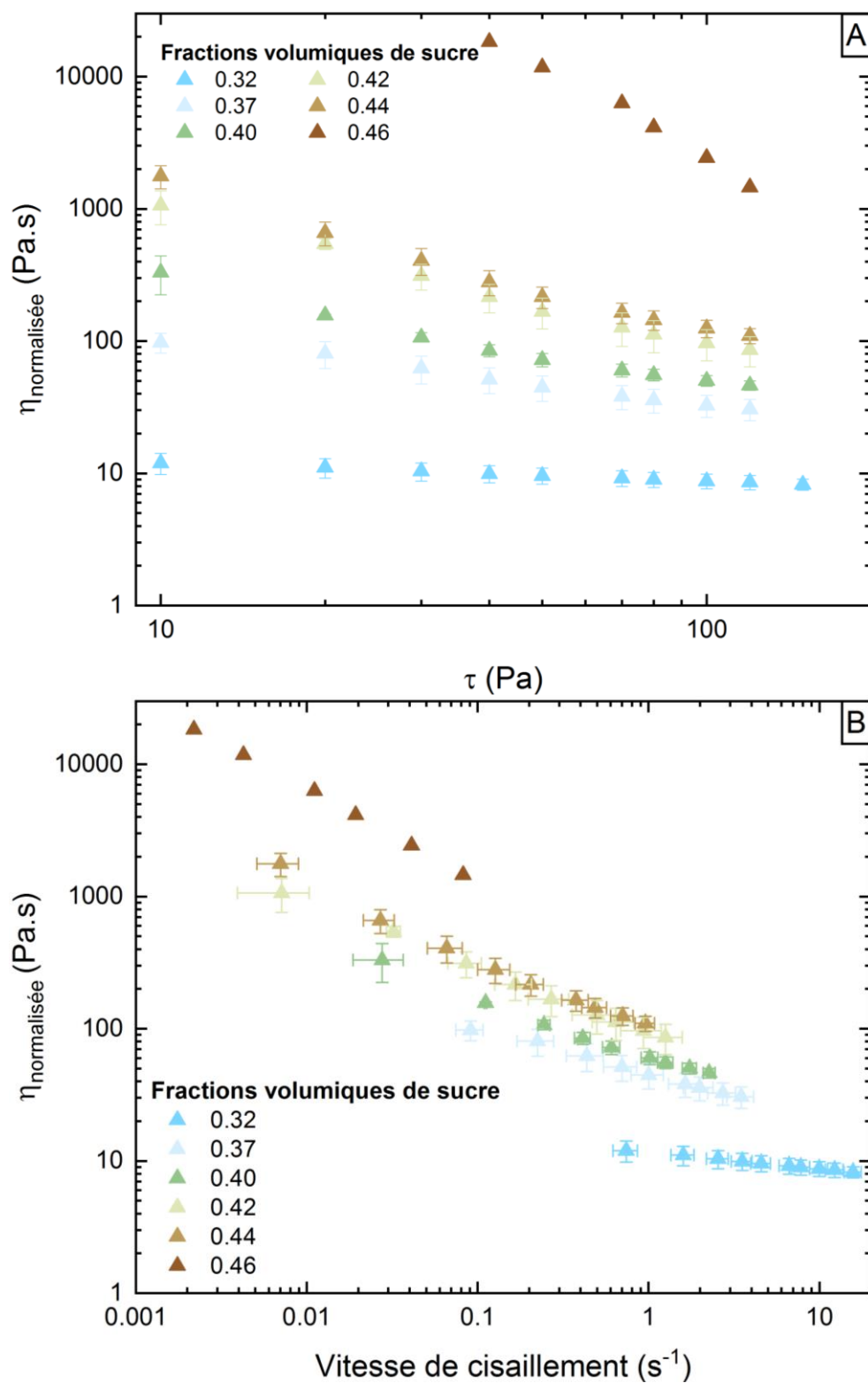
### V.2.1 Caractérisation du système en rhéométrie rotationnelle

Dans le but d'apporter une perspective de compréhension plus fondamentale de la contribution de la friction particulaire à la rhéologie de la pâte, notamment en écrasement et sur le seuil plastique, un dispositif novateur couplant l'essai mécanique d'écrasement à l'observation a été discuté durant ce travail de thèse. Ce dernier n'a pas encore vu le jour, mais il doit permettre au travers d'un dispositif optique, de capturer le mouvement, sous sollicitation mécanique, des particules dans leur fluide suspendant. Il s'agit d'un montage basé sur une expérience existante à l'Institut de Physique de Nice (cellule de Couette), et dont les équipes suivent de près la préparation de son équivalent pour les essais d'écrasement.

En attendant de pouvoir mener des essais sur ce dispositif, plusieurs suspensions de sucre à différents taux de charges, servant de matériau modèle pour une suspension de particules facettées, ont été caractérisées en rhéométrie rotationnelle, puis en écrasement. En reprenant les travaux de Blanc et al. [21], les essais ont été pilotés en contrainte. Le protocole détaillé est donné dans l'annexe VII.17.2. Le sucre présente comme le montre la Figure 74 un aspect facetté, offrant la possibilité d'étudier un fluide présentant d'importantes interactions frictionnelles entre particules.



**Figure 74** Photographie au microscope (grandissement 50), d'un sucre commercial produit par St-Louis et tamisé entre 80 µm et 100 µm



**Figure 75** Viscosités normalisées ( $\eta_{\text{huile}}=1,15 \text{ Pa.s}$  à  $21^\circ\text{C}$ ) de suspensions de sucre à plusieurs taux de charge, en fonction de la contrainte de cisaillement appliquée en A, et de la vitesse de cisaillement résultante en B. En triangles marron foncé le taux de solide de 46%, marron clair 44%, jaunes 42%, verts 40%, bleus clairs 37% et bleus ciel 32%

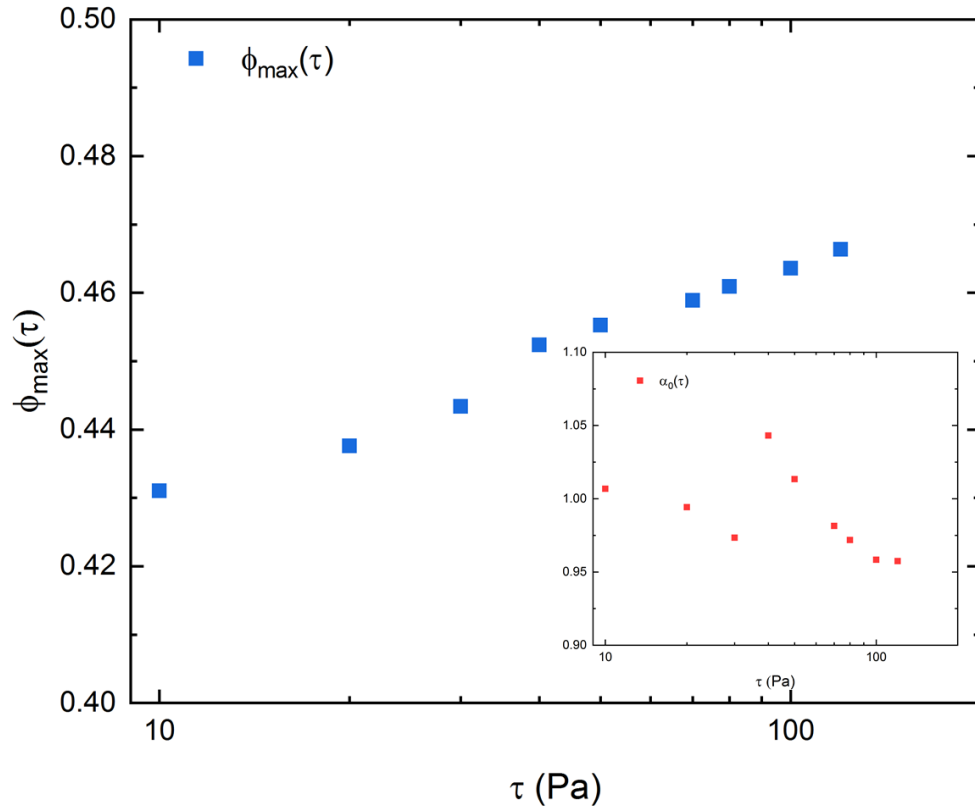
Les viscosités des suspensions en fonction de leurs différents taux de charge sont proposées sur la Figure 75 A. Toutes les suspensions montrent un caractère rhéo-fluidifiant comme l'indiquent les valeurs de viscosités qui diminuent avec la contrainte appliquée croissante. Cette rhéo-fluidification est d'ailleurs plus prononcée avec le taux de charge solide qui augmente, en témoignant les pentes plus importantes Figure 75 A. La tendance à la rhéo-fluidification observée peut être attribuée à la forme facettée des particules. En effet, les essais de Blanc et al. [21], montrent que la rhéo-fluidification est plus importante dans ce cas-là, par rapport à des particules sphériques. Ils ont par ailleurs établi que les viscosités hydrodynamiques sont sensiblement similaires dans le cas de suspensions concentrées de particules sphériques, que dans le cas de suspensions concentrées de particules facettées et qu'en revanche ce sont les viscosités de contacts qui présentent des différences majeures.

Les hypothèses qui tentent d'expliquer la rhéo-fluidification font état des interactions de Van der Waals qui conduisent à l'aggrégation des particules. L'augmentation de la contrainte de cisaillement entraîne ainsi une désaggrégation et donc une diminution de la viscosité apparente [21]. Chatté et al. [23] ont aussi mis en évidence que le coefficient de friction entre particules sphériques diminuait avec la force normale, proportionnelle à la contrainte de cisaillement appliquée, entraînant ainsi une rhéo-fluidification. Les mécanismes conduisant à la rhéo-fluidification de suspensions facettées chargées sont encore à découvrir ; néanmoins il a été montré que décrire ces suspensions à l'aide d'une fraction volumique maximale évoluant avec la contrainte appliquée [21], permettait de rendre compte des évolutions des viscosités avec le taux de solide. En suivant la méthodologie proposée par Blanc et al, nous introduisons  $\phi_m(\tau)$  et  $\alpha_0(\tau)$ . Dans le modèle de Maron-Pierce original,  $\alpha_0(\tau) = 1$  et ne varie pas, permettant ainsi à la viscosité de tendre vers celle du fluide lorsque  $\phi$  tend vers 0.

$$\eta_s = \frac{\alpha_0(\tau)}{\left(1 - \frac{\phi}{\phi_m(\tau)}\right)^2} \quad (81)$$

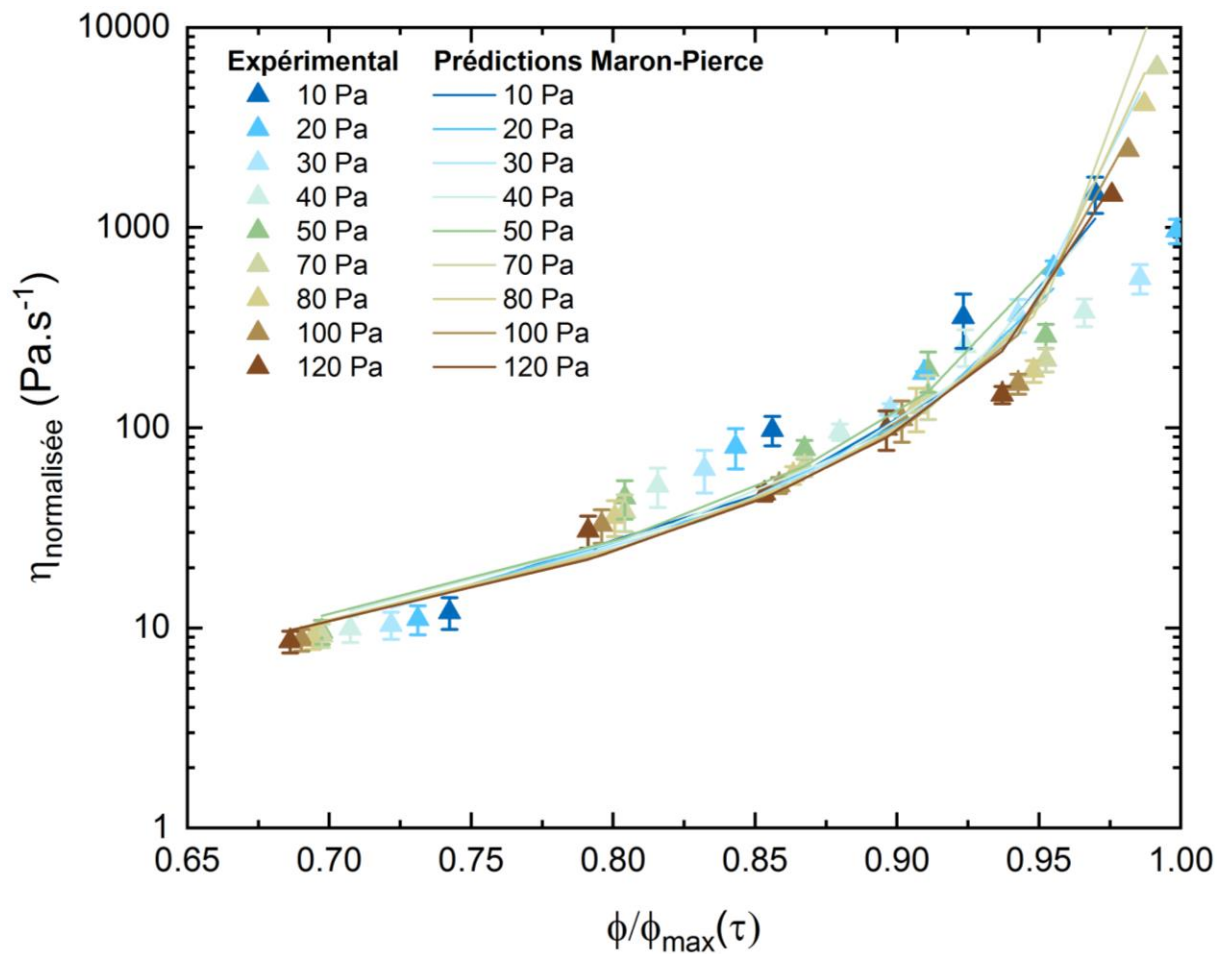
En traçant  $1/\sqrt{\eta_s}$  en fonction  $\phi$  de  $\tau$  il est possible d'effectuer une régression linéaire et de retrouver  $\phi_m(\tau)$  et  $\alpha_0(\tau)$ . Ainsi, à chaque contrainte appliquée correspondent un couple de paramètres. La Figure 76 représente l'évolution de ces derniers avec la contrainte appliquée.  $\alpha_0(\tau)$  ne semble pas varier outre mesure et pourrait être conservé égal à 1, tandis que la fraction massique maximale augmente avec la contrainte. Cette évolution montre que

le taux de charge que la suspension peut admettre augmente avec la contrainte. Cela permet d'obtenir des suspensions bloquées et présentant un seuil apparent. Il suffit pour un taux de charge donné, de se placer à une contrainte où la fraction de blocage est très proche voire inférieure à celle qui a été chargée. Implicitement on se situera donc dans le bras divergent de la viscosité en fonction de  $\phi/\phi_m(\tau)$  et l'on pourra observer un seuil apparent.



**Figure 76** Evolution des paramètres  $\phi_{\max}(\tau)$  et  $\alpha_0(\tau)$  avec la contrainte de cisaillement appliquée

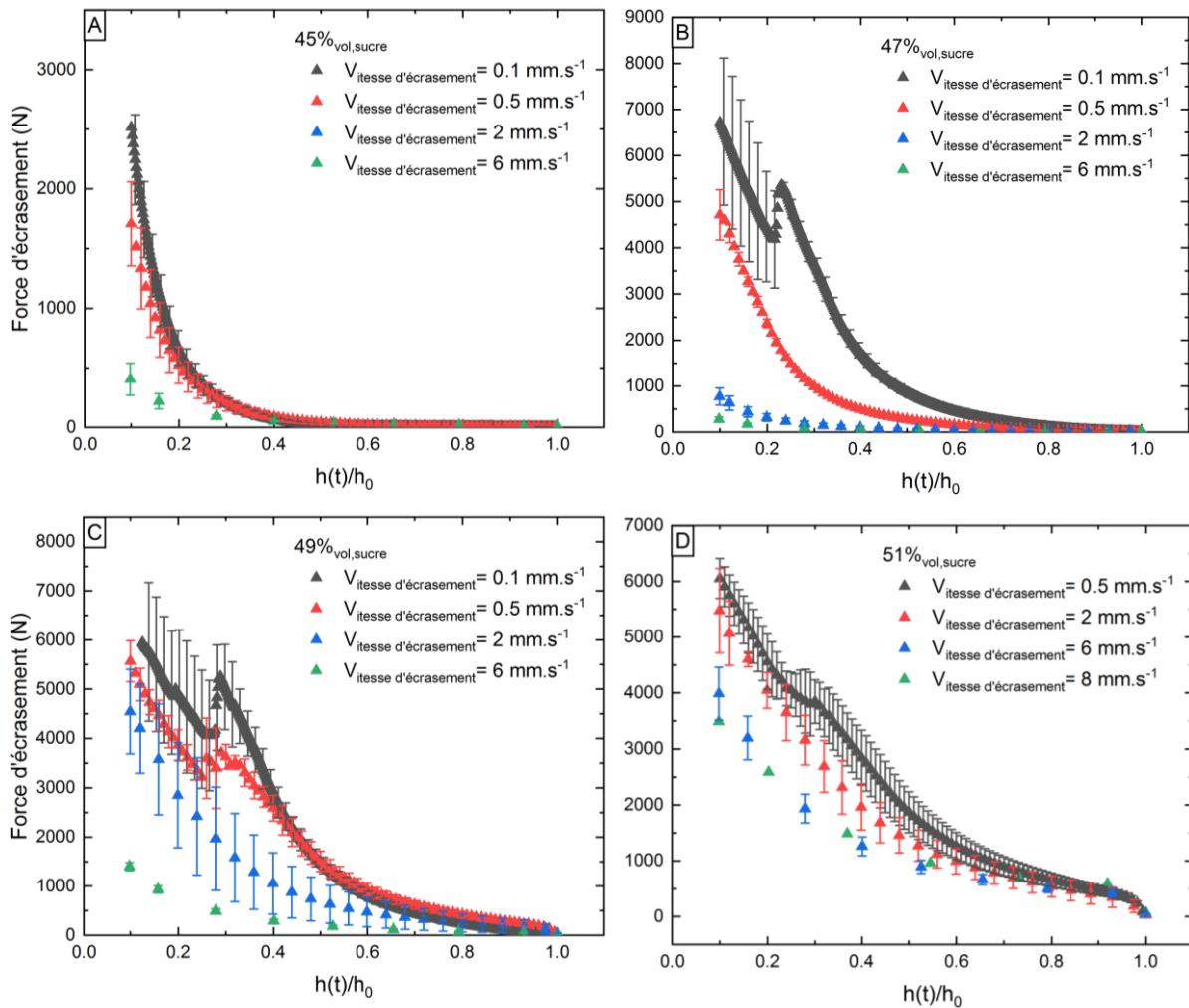
Ce modèle modifié à l'aide de  $\phi_m(\tau)$  et  $\alpha_0(\tau)$  rend bien compte sur la Figure 77 du comportement observé sur ces suspensions de sucre facetté, notamment avec la prédiction de la divergence de la viscosité pour des taux de charge proches de la fraction de blocage  $\phi_m(\tau)$ . On comprend donc par ce biais que le seuil est influencé par le taux de charge. Lorsque la fraction de solide se rapproche de  $\phi_m$ , les suspensions présenteront des seuils apparents dans une gamme de contrainte plus étendue. Il s'agira donc de contraindre suffisamment le fluide pour pouvoir s'éloigner de la fraction de blocage et observer un écoulement. Le seuil semble donc bien provoqué en partie par les interactions frictionnelles entre particules. Ce constat s'applique aussi à la pâte de référence étudiée pendant la thèse, avec la contribution supplémentaire des interactions avec les différents additifs.



**Figure 77** Représentation des viscosités normalisées des suspensions de sucre en fonction du taux de charge et de la fraction maximale pour chaque contrainte en triangles pleins colorés et prédictions du modèle Maron-Pierce de  $\tau$  pour les lignes de même couleur

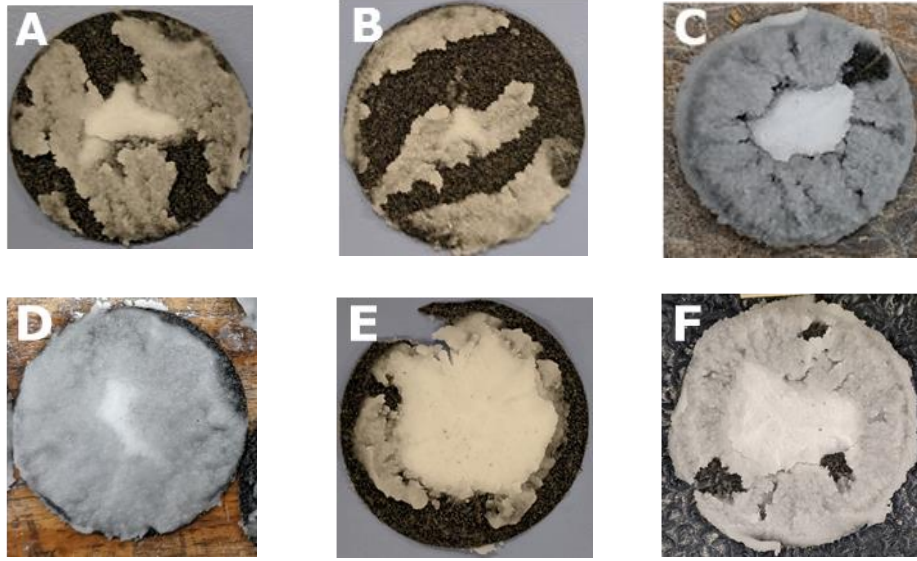
### V.2.2 Caractérisation du système en écrasement et simulation

Pour aller plus loin des essais d'écrasement ont été réalisés sur les systèmes huile de silicone et sucre, à des taux de charge plus élevés se situant entre 45%<sub>vol</sub> et 51%<sub>vol</sub>. Ces essais avaient pour but de pouvoir caractériser la rhéologie de ces systèmes chargés lorsque les essais en rhéométrie rotationnelle ne permettaient plus leur étude.

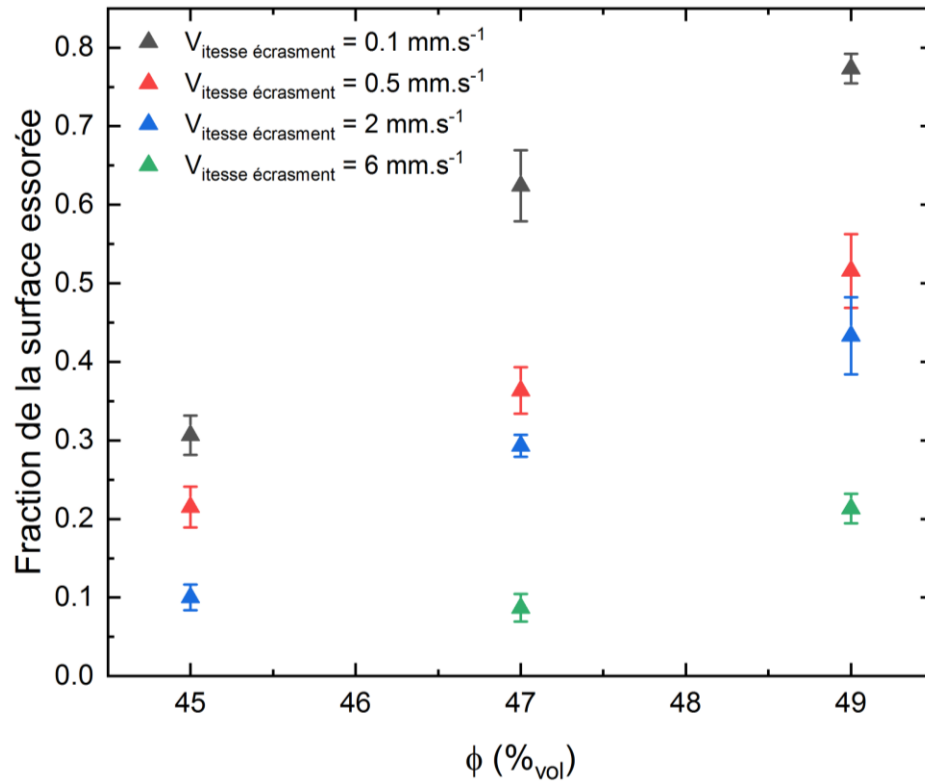


**Figure 78** Essais d'écrasement à vitesse constante en conditions adhérentes, avec entrefer de 50 mm, rayon de plateaux de 20 mm, en triangles noirs les vitesses d'écrasement de 0,1 mm.s<sup>-1</sup>, en rouge 0,5 mm.s<sup>-1</sup>, en bleu 2 mm.s<sup>-1</sup> et en vert 6 mm.s<sup>-1</sup>, A : taux de charge de 45%vol, B : 47%vol, C : 49%vol, D : 51%vol

En observant la Figure 78, il apparaît que les forces nécessaires à écraser les suspensions sont toujours supérieures aux vitesses faibles par rapport aux vitesses plus élevées. La force d'écrasement mesurée pour une vitesse de 0,1 mm.s<sup>-1</sup> est supérieure à celle mesurée à 0,5 mm.s<sup>-1</sup>, respectivement à celle à 2 mm.s<sup>-1</sup>, elle aussi à celle à 6 mm.s<sup>-1</sup>. La migration de phase liquide entraîne un essorage radial progressif, par ailleurs exacerbé par l'augmentation de la friction particulaire qui en résulte. Ceci est criant sur l'état des plateaux après l'essai, on y voit une galette centrale de particules de sucre fortement essorée, comme sur la Figure 79 dans plusieurs configurations. Sur la Figure 80 est proposée une quantification de l'étendue de la zone essorée en estimant le pourcentage surfacique occupé par la tâche blanche. La migration de phase liquide semble aggravée par le taux de charge et les vitesses d'écrasement lentes.



**Figure 79** Profils de la tâche centrale de suspension essorée au centre, A et B pour un taux de charge de 45%<sub>vol</sub> et vitesse d'écrasement de 0,5 mm.s<sup>-1</sup> et 6 mm.s<sup>-1</sup> respectivement, C et D pour un taux de charge de 47%<sub>vol</sub> et vitesse d'écrasement de 0,5 mm.s<sup>-1</sup> et 2 mm.s<sup>-1</sup> respectivement, E et F pour un taux de charge de 51%<sub>vol</sub> et vitesse d'écrasement de 0,1 mm.s<sup>-1</sup> et 2 mm.s<sup>-1</sup> respectivement



**Figure 80** Quantification de la surface essorée en fonction de la vitesse d'écrasement et du taux de charge

En écrasement, il y a deux composantes au champ de vitesse, une composante radiale selon  $r$  majoritaire et une d'écrasement selon  $z$ . En supposant le fluide newtonien la vitesse radiale est parabolique selon  $z$  et son expression est donnée par l'éq (82).

$$u_r(z) = -\frac{3\dot{h}}{4h}r\left(1 - \frac{1}{3}\left(\frac{z}{h}\right)^2\right) \quad (82)$$

La contrainte de cisaillement varie linéairement et est donnée par l'éq (83). Elle admet un maximum aux parois en  $r = R$  et s'annule sur l'axe de symétrie ( $r=0$ )

$$\tau_w(r) = \frac{\eta \dot{h} r}{2 h h} \quad (83)$$

Ce qui donne une contrainte moyenne sur la paroi

$$\overline{\tau_m}(r) = \frac{\eta \dot{h} r}{3 h h} \quad (83)$$

Toujours pour un fluide newtonien, la pression a une forme parabolique selon  $r$ .

$$p(r) = \frac{3}{4} \eta \frac{\dot{h}}{h} \left[ \left( \frac{R}{h} \right)^2 - \left( \frac{r}{h} \right)^2 \right] \quad (84)$$

La force est ensuite obtenue en intégrant la pression sur la surface du plateau, ce qui donne

$$F \simeq -\frac{3}{8} \pi R^2 \eta \frac{\dot{h}}{h} \left( \frac{R}{h} \right)^2 \quad (85)$$

Le terme de compression  $\pi R^2 \eta \frac{\dot{h}}{h}$  peut être négligé pour  $\frac{R}{h}$  suffisamment grand.

La force mesurée peut être reliée à la contrainte moyenne sur la paroi, sous hypothèse que le fluide soit newtonien. Ainsi l'éq (83) devient

$$\overline{\tau_m}(r) \simeq \frac{F}{\pi R^2} \frac{h}{r} \quad (86)$$

En considérant la géométrie du problème, une force de 100 N donnera des contraintes de l'ordre de 1000 Pa, ce qui est trop élevé par rapport aux valeurs mesurées en cisaillement et en-dessous de ce qui a été mesuré en écrasement. Par conséquent les essais sont soit trop rapides et engendrent des contraintes trop élevées par rapport à la rhéologie identifiée sur les suspensions lors des essais de rhéométrie rotationnelle, ou trop lents et engendrent de la migration de phase liquide. Pour rappel, pour ces essais la loi de l'éq (81) avait été identifiée avec  $\alpha_0(\tau) = 1$  et  $\phi_m(\tau)$  qui augmente avec la contrainte.

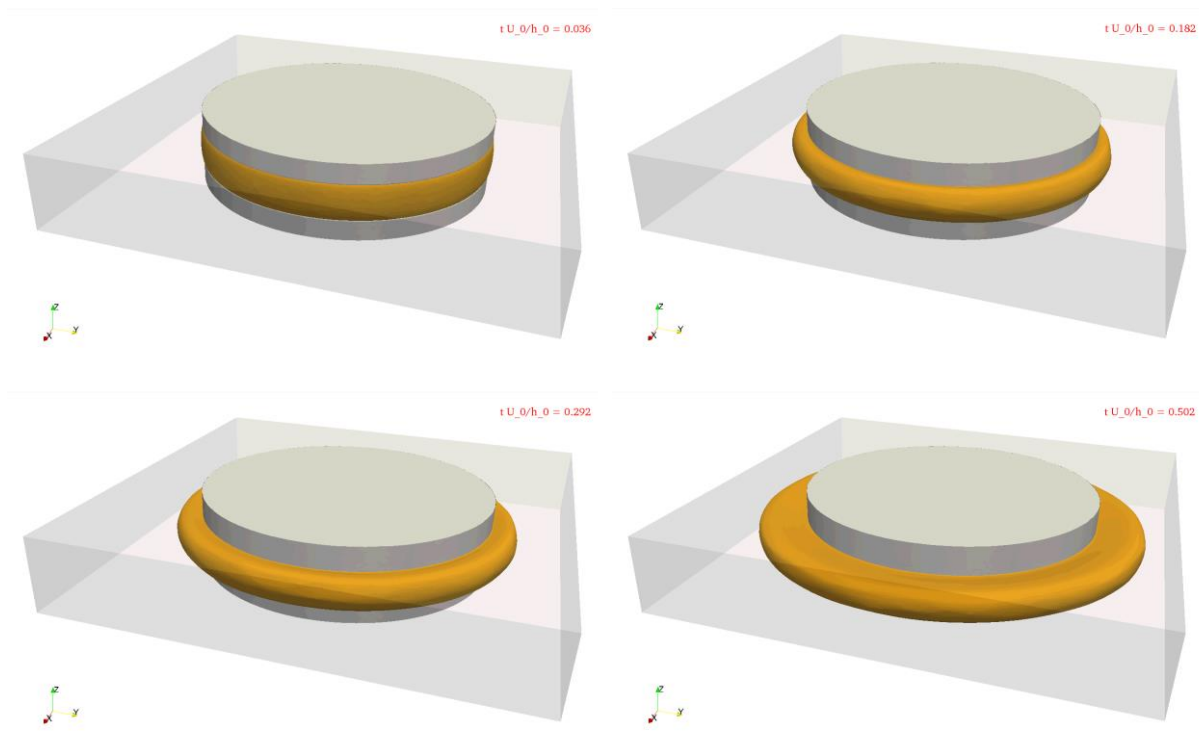
$$\eta_s = \frac{\alpha_0(\tau)}{\left( 1 - \frac{\phi}{\phi_m(\tau)} \right)^2} \quad (81)$$

Concernant l'évolution de  $\phi_m$  avec  $\tau$ , Wyart et Cates [117] ont proposé une relation à partir de deux asymptotes que sont la fraction maximale aux contraintes faibles et aux contraintes hautes, soit  $\phi_{inf}$  et  $\phi_{sup}$  respectivement. On peut donc définir la réciproque  $\tau_{min}(\phi)$ , qui de manière analogue à une contrainte seuil, donne la contrainte minimale nécessaire pour déformer une suspension à  $\phi$  donné. Du fait que  $\phi_m$  évolue avec la contrainte et comme la viscosité décroît proche des parois, cela implique pour un écoulement de Poiseuille où la contrainte est linéaire et maximale aux parois, que le profil de vitesse s'aplatisse sur le plan de symétrie. Ce profil peut par ailleurs devenir parfaitement plat lorsque les contraintes sont inférieures à  $\tau_{min}(\phi)$  pour  $\phi > \phi_{inf}$ , comme pour les fluides à seuil. Pour un fluide parfaitement plastique, la contrainte à la paroi vaudra  $\tau_0$  pour tout  $r$ , soit en reprenant notre analogie  $\tau_{min}(\phi)$  pour une suspension chargée à  $\phi$ . Le profil de vitesse radiale obtenu n'est plus parabolique mais linéaire avec

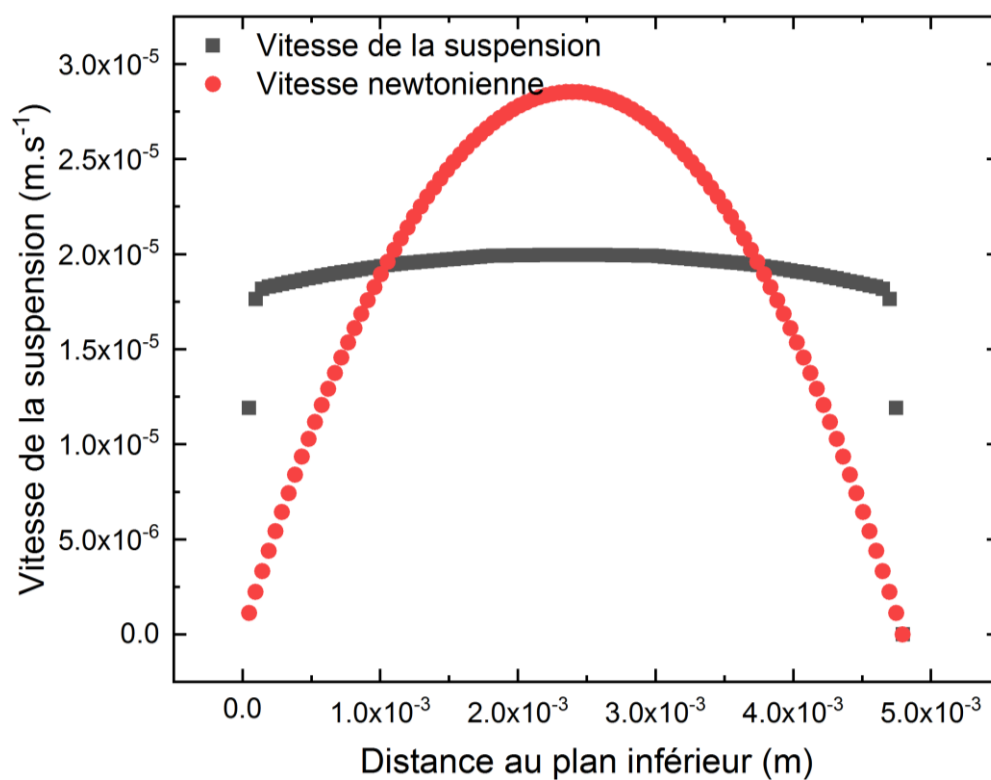
$$p(r) = \tau_0 \frac{R - r}{h} \quad (87)$$

A l'aide d'un code de calcul 3D développé au CEMEF [118], en ajustant la fonction  $\phi_m(\tau)$  avec les valeurs déterminées en rhéométrie rotationnelle et en extrapolant pour  $\phi = 0,47$ , un essai d'écrasement à une vitesse de  $10 \mu\text{m.s}^{-1}$  a été simulé, sans considérer toutefois la migration de phase liquide à ce stade.

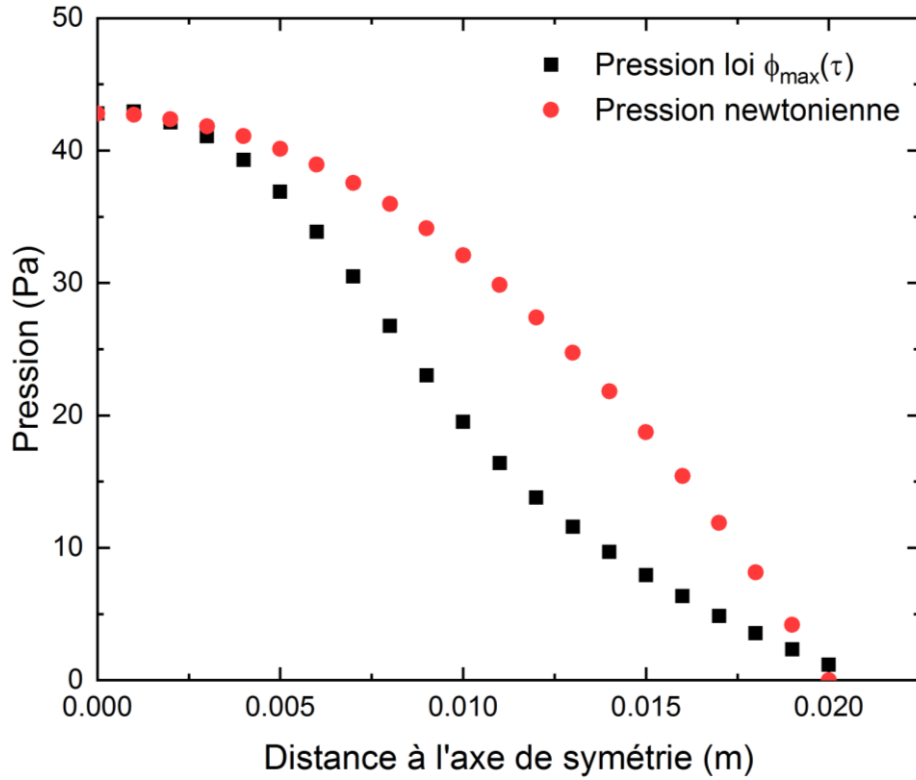
Les allures des surfaces déformées à plusieurs instants correspondent à ce qui est observé lors de l'écrasement, Figure 81. Quant aux profils de vitesses, Figure 82, ils montrent une évolution très plastique par rapport au cas newtonien, avec un profil quasiment plat, qui ne s'annule qu'aux parois. En parallèle, le champ de pression, normalement parabolique selon  $r$  pour un fluide newtonien, est ici quasi linéaire comme le montre son évolution sur la Figure 83, ce qui à nouveau est caractéristique d'un écoulement plutôt plastique.



**Figure 81** Résultats de simulation à plusieurs instants  $t$  de l'aspect d'une suspension chargée à 47%<sub>vol</sub> lors d'un écrasement à  $10 \mu\text{m.s}^{-1}$



**Figure 82** Profils de vitesse selon  $z$  simulés dans le cas d'un fluide newtonien en rouge et de la suspension sucre silicone en noir



**Figure 83** Evolution du champ de pression simulé en fonction de l'éloignement du cœur ( $r$ ), cas simulé en carrés noirs et cas newtonien en rouge

En conclusion la simulation de l'essai d'écrasement, dans les conditions explicitées plus haut, rendent compte du comportement plutôt plastique de ces systèmes chargés pour des vitesses faibles, ce qui corrobore aussi les seuils apparents observés en rhéométrie rotationnelle sur les systèmes moins chargés. Toutefois la migration de la phase liquide n'a pas encore été intégrée dans ce code 3D.

En considérant que la migration de phase liquide peut être prédite grâce à la loi de perméabilité de Darcy, on obtient l'éq (88) pour la vitesse de filtration de la phase liquide, avec  $\eta_0$  la viscosité de l'huile silicone (1,15 Pa.s à 21°C),  $\tau_0$  la contrainte seuil et  $K$  la perméabilité du squelette granulaire. Au bord des plateaux la vitesse moyenne de la suspension est donnée par l'incompressibilité du fluide, éq (89). Le rapport des deux vitesses renseigne sur l'ampleur de la migration de phase liquide et est donné par l'éq (90), avec pour expression du champ de pression, celle du cas limite parfaitement plastique, éq (87)

$$\overline{u_{MPL}}(r) = -\frac{\partial p}{\partial r} \frac{K}{\eta_0} = \frac{\tau_0}{h} \frac{K}{\eta_0} \quad (88)$$

$$\overline{u_r}(r = R) = -\frac{\dot{h} R}{h 2} \quad (89)$$

$$\frac{\overline{u_{MPL}}(r)}{\overline{u_r}(r = R)} = \frac{2 K \tau_0}{\eta_0 \dot{h} R} \quad (90)$$

Il apparaît ainsi que la migration de phase liquide sera d'autant plus prononcée que le seuil est élevé et la vitesse faible, ce qui est cohérent avec les observations expérimentales qui traduisent une migration plus élevée pour les systèmes plus concentrés (sous réserve que la perméabilité soit peu modifiée), possédant à fortiori un seuil plus important.

En prenant les données du problème, avec un seuil de 200 Pa pour une suspension chargée à 47%<sub>vol</sub>, le rayon des plateaux de 20 mm et une vitesse d'écrasement de 0,1 mm.s<sup>-1</sup>, pour laquelle la migration de phase liquide a été observée, et en admettant que la migration sera sévère pour un rapport supérieur à 0,1, on obtient un coefficient de perméabilité  $K$  de 5.10<sup>-11</sup>m<sup>2</sup>, cohérent avec la littérature [119].

Pour finir, la simulation permet de qualifier le comportement assez plastique des suspensions chargées au-delà de  $\phi = 0,45$ . Expérimentalement ces suspensions se rapprochaient en effet plus de pâtes que de suspension, ce qui tend à montrer l'intérêt de ce système modèle pour continuer à explorer la friction particulaire en écrasement.

## **V.3 Perspectives pour la fabrication industrielle de MOX par extrusion**

### **V.3.1 Transposition du système vers l'actif**

Les résultats de Florian La Lumia [2], [3], [5], [8], [103], ont montré que le système simulant était une bonne analogie du système actif pour des suspensions aqueuses. Les formulations mises au point sur le système inactif n'ont subi que très peu de changements pour le passage vers l'actif. Ainsi, il est tout à fait raisonnable de penser que les conclusions apportées sur notre pâte de céramique simulée, soient semblables dans le cas d'une pâte contenant les oxydes radioactifs. Idéalement, les optimisations sont donc à réaliser sur le système inactif, puis à ajuster sur le système réel, principalement en fonction des résultats obtenus lors des étapes postérieures à la mise en forme du cru.

Procéder de la sorte présente l'avantage de nécessiter la manipulation de moins de poudres radioactives, diminuant ainsi l'exposition aux rayonnements, et permettant surtout un gain de temps considérable pour des expériences qui sont plus lourdes en temps et en investissement dans un environnement radioactif. La voie de mise en forme par extrusion n'ayant fait l'objet d'aucune recherche préalable connue pour le combustible nucléaire, il a fallu pour cette étude partir de zéro, définir et installer les équipements, ainsi que mettre au point une formulation et son protocole de préparation. Au-delà d'un temps de travail sensiblement plus long, réaliser les études en chaud se serait heurté aux limites des quantités de matières nucléaires acceptables au laboratoire. Transposer les résultats obtenus en actif n'était pas atteignable pendant la thèse, aussi le choix à été fait d'approfondir la compréhension et la modélisation de la rhéologie du système. Ces études ont permis de mieux appréhender le rôle de chacun des additifs et faciliteront les travaux futurs. L'essai d'écrasement mis en place est notamment un outil simple pour aider à l'adaptation de la formulation, si les auxiliaires devaient être modifiés à cause de leur dégradation thermique et/ou de la radiolyse par exemple.

Pour envisager la poursuite du développement de la mise en forme de combustible par extrusion il est donc possible de se baser sur les résultats positifs de transposition réalisés sur les suspensions aqueuses (F. La Lumia [2], [3], [5], [8], [103]) et sur les résultats obtenus au cours de cette thèse sur les systèmes pâteux. Il faut toutefois définir au préalable le besoin expérimental minimum associé à installer en boîte à gants (BAG).

### **V.3.2 Dispositifs envisageables au laboratoire et échelle pilote ou industrielle**

#### ***V.3.2.1 Équipements de laboratoire***

Développer les formulations sur des systèmes simulés permet d'avoir recours à des appareils et équipements du commerce alors qu'en actif ce sont des équipements spécifiques au nucléaire qui sont utilisés, ou des équipements du commerce, nucléarisés, c'est-à-dire adaptés ou modifiés pour prendre en compte cet environnement contraint de la boîte à gants en ambiance radioactive. Au démarrage d'une étude comme celle-ci, il est impossible de savoir si les outils envisagés seront directement adaptés aux problématiques rencontrées et

s'il est relativement facile de s'adapter à des coûts raisonnables dans un laboratoire froid, l'inverse est fort probable dans un laboratoire chaud.

Afin de mener à bien les ajustements de formulation lors du passage vers l'actif, il conviendrait de disposer à minima de trois équipements en boîte à gants : un malaxeur, une extrudeuse et une presse permettant les études de rhéologie par écrasement. Un malaxeur équivalent à l'équipement Brabender disponible en inactif ferait l'affaire concernant la chambre de malaxage. En revanche l'unité motrice, très imposante, nécessite d'être hors de la BAG, ce qui est pénalisant en termes d'encombrement et nécessite de plus, la conception d'une BAG spécifique, avec une traversée de parois tournante et étanche. Il serait préférable d'identifier un fournisseur proposant des modèles plus réduits ou de développer un malaxeur spécifique. Concernant l'extrudeuse, l'approche faite en inactif pourrait avantageusement être reprise, avec la conception d'une extrudeuse à piston adaptable sur un bâti électromécanique. L'intérêt réside à la fois dans la simplicité de l'équipement et dans la mutualisation du bâti électromécanique avec l'essai d'écrasement. Au cours de son stage [120], l'étudiante qui a conçu les plans de l'extrudeuse piston en inactif avait commencé à travailler sur un concept similaire et s'adaptant au bâti d'une presse disponible au laboratoire mais jusqu'à présent non-nucléarisée (presse Champalle). Un certain nombre d'essais peuvent aussi être réalisés sur l'extrudeuse piston, permettant d'éviter la nucléarisation d'un rhéomètre capillaire. Pour cela l'unique condition est de disposer d'un nombre de filières important, à raison de trois longueurs différentes pour chaque diamètre. En parallèle, l'ajout d'un capteur de pression latéral, avec son interface de conditionnement du signal de sortie, permettrait de se rapprocher de la configuration d'un rhéomètre capillaire.

En résumé, un malaxeur adapté à la boîte à gants, des plateaux de compression et une extrudeuse piston de laboratoire adaptés à la presse Champalle sont les investissements nécessaires à prévoir, en incluant leur nucléarisation et celle de la presse. Ces trois outils sont essentiels et suffiraient à la formulation et à l'étude rhéologique des pâtes d'oxydes d'actinides, ainsi qu'à la fabrication de tronçons de combustibles de plusieurs centimètres. Concernant le frittage et les caractérisations physiques sur le solide, les laboratoires chauds sont déjà équipés en conséquence et poursuivre les travaux de cette thèse n'engagerait pas l'achat ni l'installation de nouveaux équipements.

### ***V.3.2.2 Echelle pilote ou industrielle***

L'extrusion est un procédé qui fait ses preuves quotidiennement dans diverses fabrications industrielles, comme pour les structures en nid d'abeille [34], [52], les filtres à particules pour moteur diesel [121] et les pots catalytiques [39], [122]. Le développement d'un outil industriel pour la fabrication du combustible devra se baser sur le retour d'expérience de cette filière et être confié à un bureau d'étude spécialisé. A la lumière de l'expérience acquise au cours de cette thèse sur le comportement des matériaux d'intérêts, quelques pistes ou recommandations peuvent être édictées. Les étapes de pré-mélange et mélange doivent être combinées dans la recherche d'un procédé continu, et c'est tout l'intérêt du procédé d'extrusion via le recours à une extrudeuse bi-vis par exemple. Cette dernière, par l'utilisation de pas de vis conçus pour cet effet permet un travail de malaxage important de la pâte, ainsi que des temps de séjours adaptés.

Le protocole de préparation de la pâte mis au point au cours de la thèse est spécifique au petit malaxeur utilisé. Sa transposition à un malaxeur industriel bi-vis, nécessitera probablement le développement d'un pilote, pour adapter les différentes étapes permettant l'introduction progressive de tous les éléments nécessaires à la constitution de la pâte. En partant du pilote, il apparaît possible de mettre en œuvre une extrudeuse industrielle, développée par un équipementier spécialisé, sur la base d'un cahier des charges acceptable dans le domaine du nucléaire, notamment concernant la criticité.

Pour conclure ce manuscrit, ces travaux, totalement novateurs et en rupture avec les axes d'étude traditionnels de la mise en forme du combustible, sont prometteurs quant à la possibilité de fabriquer des combustibles MOX par extrusion. D'un point de vue optimisation au laboratoire, le choix des additifs et des conditions de déliantage et frittage devraient encore être étudiés. Il s'agira ainsi de garantir un déliantage quasi-total, n'entraînant pas de gonflement des pastilles lors de l'étude de stabilité. Avec les évolutions potentielles de l'isotopie du plutonium entrant dans la composition du MOX, il sera également nécessaire d'étudier la tenue de la pâte à la radiolyse, afin de s'assurer d'une stabilité suffisante de ses propriétés, entre sa préparation et le frittage des tronçons extrudés. L'issue positive de ces études traduira la viabilité industrielle de ce procédé de mise en forme.

Au-delà des avantages attendus de cette voie, sur la réduction de l'empoussièrement lors de la fabrication et sur l'amélioration de l'homogénéité de la microstructure du combustible fritté, ce procédé est facilement adaptable à la fabrication de colonnes fissiles pleines ou avec un trou central, ou grâce à la co-extrusion, à celle de distributions radiales de la teneur en matière fissile. Les combustibles annulaires sont la configuration retenue pour les combustibles de la 4<sup>ème</sup> génération de réacteurs, les réacteurs à neutrons rapides (RNR). La distribution radiale de la matière fissile pourrait aussi permettre, par exemple, de réduire l'effet de RIM. Le RIM ou HBS (high burnup structure) est un phénomène de dégradation accrue du combustible en périphérie, dû à la circulation neutronique lors du fonctionnement du réacteur et qui engendre une diminution préjudiciable de certaines propriétés du combustible, notamment la conductivité thermique.

## VI Références

- [1] J.-L. Guillet, Y. Guerin, et B. Bonin, *Les combustibles nucléaires*, Le Moniteur. Gif-sur-Yvette, 2015.
- [2] F. La Lumia *et al.*, « Dense and homogeneous MOX fuel pellets manufactured using the freeze granulation route », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 103, n° 5, p. 3020-3029, 2019.
- [3] F. La Lumia, L. Ramond, C. Pagnoux, et Bernard-Granger, « Fabrication of homogenous pellets by freeze granulation of optimized TiO<sub>2</sub>- Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suspensions », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 39, n° 6, p. 2168-2178, 2019.
- [4] P. Buisson, « Rôle de la distribution des compositions cationiques sur l'aptitude à la dissolution des combustibles MOX », Université Joseph Fourier - Grenoble 1, Grenoble.
- [5] F. La Lumia, L. Ramond, C. Pagnoux, et G. Bernard-Granger, « Preparation and co-dispersion of TiO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suspensions through the study of their rheological and electrokinetic properties », *Ceram. Int.*, n° 45, p. 3023-3032, 2019.
- [6] J. Bricout, « Fabrication du combustible nucléaire par injection : Étude de la formulation et du déliantage d'une pâte contenant des actinides », Université de Franche-Comté, 2012.
- [7] J. Bricout, P. Matheron, C. Abilitzer, J. C. Gelin, M. Brothier, et Th. Barrière, « Evaluation of the feasibility of the powder injection moulding process for the fabrication of nuclear fuel and comparison of several formulations », *Powder Technol.*, vol. 279, p. 49-60, 2015.
- [8] F. La Lumia, « Etude de la rhéologie de suspensions pour le coulage de pastilles en moules poreux et la granulation du combustible », Limoges, 2019.
- [9] M. Onofrei, « Sol-gel extrusion process for fabrication of (Th,U)O<sub>2</sub> recycle fuel », *J. Nucl. Mater.*, vol. 137, p. 207-211, 1986.
- [10] R. S. Miller et A. Liscia, « Extrusion fabrication of recycled thorium-uranium in the PCUT plant », *Proc. Thorium Fuel Cycle Symp.*, vol. 2, 1962.
- [11] E. Papin, « Influence des défauts ponctuels sur les propriétés dosimétriques et sur l'aptitude au frittage de l'alumine alpha », Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1997.
- [12] G. Fantozzi, J.-C. Niepce, et G. Bonnefont, *Les céramiques industrielles : propriétés, mise en forme et applications*, Dunod. 2013.
- [13] F. Händle *et al.*, *Extrusion in ceramics*, Springer. Händle Franck.
- [14] B. Vergnes et S. Puissant, « Extrusion - Extrusion monovis », *Tech. Ing.*, 2003.
- [15] G. Y. J. Onoda, « The Rheology of Organic Binder Solution », in *Ceramic Processing before Firing*, Onoda, G.Y. Jr & Henck L.L., 1978.
- [16] M. Elbadawi, M. Mosalagae, I. M. Reanev, et J. Meredith, « Guar gum : A novel binder for ceramic extrusion », *Ceram. Int.*, vol. 43, n° 8, p. 16727-16735, 2017.
- [17] B. Lanteri, H. Burlet, A. Poitou, et I. Campion, « Rheological behaviour of a polymer-ceramic blend used for injection moulding », *J. Manuf. Sci. Eng.*, vol. 31, n° 7, p. 1751-1760, 1996.
- [18] N. Vitorino, M. J. Ribeiro, J. C. C. Abrantes, J. A. Labrincha, et J. R. Frade, « Extrusion of ceramic pastes: An alternative approach to obtain the Benbow's model parameters », *Ceram. Int.*, vol. 40, n° 9, p. 14543-14547, nov. 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2014.05.145.
- [19] J. Collomb, F. Chaari, et M. Chaouche, « Squeeze flow of concentrated suspensions of spheres in Newtonian and shear-thinning fluids », *J. Rheol.*, vol. 48, n° 2, p. 405-416, mars 2004, doi: 10.1122/1.1645514.
- [20] J. Gracia, « Etude du comportement du stéarate de zinc en température et sous irradiation – impact sur les propriétés de lubrification », Université de Montpellier, 2017.
- [21] E. D'Ambrosio, L. Lobry, F. Peters, F. Blanc, et E. Lemaire, « Universal scaling law in frictional non-Brownian suspensions », *Phys. Rev. Fluids*, vol. 3, n° 11, p. 114303, 2018.
- [22] L. Lobry, E. Lemaire, F. Blanc, S. Gallier, et F. Peters, « Shear thinning in non-Brownian suspensions explained by variable friction between particles », *J. Fluid Mech.*, vol. 860, p. 682-710, 2019.
- [23] G. Chatté *et al.*, « Shear thinning in non-Brownian suspensions. », *Soft Matter*, vol. 14, n° 6, p. 879-893, 2018.

- [24] N. El Kissi, S. Nigen, et F. Pignon, « Glissement et rhéométrie », *Rhéologie*, vol. 10, p. 13-39, 2006.
- [25] D. M. Kalyon, H. S. Tang, et B. Karuv, « Squeeze Flow Rheometry for Rheological Characterization of Energetic Formulations », *J. Energ. Mater.*, vol. 24, n° 3, p. 195-212, sept. 2006, doi: 10.1080/07370650600791148.
- [26] J. Z. Zhou, P. H. Uhlherr, et F. T. Luo, « Yield stress and maximum packing fraction of concentrated suspensions », *Rheol. Acta*, vol. 34, n° 6, p. 544-561, 1995.
- [27] P. Forzatti, D. Ballardini, et L. Sighicelli, « Preparation and characterization of extruded monolithic ceramic catalysts », *Catal. Today*, vol. 41, n° 1-3, p. 87-94, 1998.
- [28] X. Zhou, Z. Li, M. Fan, et H. Chen, « Rheology of semi-solid fresh cement pastes and mortars in orifice extrusion », *Cem. Concr. Compos.*, vol. 37, p. 304-311, mars 2013, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2013.01.004.
- [29] J. Powell, S. Assabumrungrat, et S. Blackburn, « Design of ceramic paste formulations for co-extrusion », *Powder Technol.*, vol. 245, p. 21-27, sept. 2013, doi: 10.1016/j.powtec.2013.04.017.
- [30] Y. C. Lam, Z. Y. Wang, X. Chen, et S. C. Joshi, « Wall slip of concentrated suspension melts in capillary flows », *Powder Technol.*, vol. 177, n° 3, p. 162-169, 2007.
- [31] A. Sirat, M. Belhadri, N. Boudjenane, et T. Bennama, « Extrusion et visualisation des pâtes d'argile au travers des orifices-Application à la céramique (Extrusion and visualization of clay pulp through orifices-Application to the ceramic) ».
- [32] J. F. Jr. Wight et J. S. Reed, « Non-aqueous Aluminum Nitride Extrusion: II, Die-Land Flow and Tribology », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 85, n° 7, p. 1689-1694, 2002.
- [33] B. J. Briscoe, P. F. Luckham, et A. U. Khan, « Evaluation of slip in capillary extrusion of ceramic pastes », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 21, p. 483-491, 2001.
- [34] W. Gleissle, J. Graczyk, et H. Buggusch, « Rheological investigation of suspensions and ceramic pastes characterization of extrusion properties », *KONA*, 1993.
- [35] M. Mooney, « Explicit formulas for slip and fluidity », *J. Rheol.*, vol. 2, p. 210-222, 1931.
- [36] D. M. Kalyon, « Apparent slip and viscoplasticity of concentrated suspensions », *J. Rheol.*, vol. 49, n° 3, p. 621-640, mai 2005, doi: 10.1122/1.1879043.
- [37] Z. D. Jasterzebski, « Entrance effects and wall effects in an extrusion rheometer during the flow of concentrated suspensions ».
- [38] D. I. Wilson et P. J. Martin, « A critical assessment of the Jastrzebski interface condition for the capillary flow of pastes, foams and polymers », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 60, n° 2, p. 493-502, 2005.
- [39] L. Chevalier, E. Hammond, et A. Poitou, « Extrusion of TiO<sub>2</sub> ceramic powder paste », *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 72, n° 2, p. 243-248, 1997.
- [40] A. Ovenston et J. J. Benbow, « Effects of die geometry on extrusion », *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, vol. 67, p. 543-567, 1968.
- [41] P. J. Martin, D. I. Wilson, et K. Challis, « Extrusion of Paste Through Non-Axisymmetric Systems », *6th World Congr. Chem. Eng.*, 2001.
- [42] M. J. Ribeiro, S. Blackburn, J. M. Ferreira, et J. A. Labrincha, « Extrusion of alumina and cordierite-based tubes containing Al-rich anodising sludge », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 26, n° 4-5, p. 817-823, janv. 2006, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2005.07.040.
- [43] S. Blackburn et D. I. Wilson, « Shaping ceramics by plastic processing », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, n° 7, p. 1341-1351, janv. 2008, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.12.013.
- [44] J. J. Benbow, S. Blackburn, et H. Mills, « The effects of liquid-phase rheology on the extrusion behaviour of paste », *J. Mater. Sci.*, vol. 33, n° 24, p. 5827-5833, 1998.
- [45] S. Chou, K. Sydow, P. J. Martin, J. Bridgwater, et D. I. Wilson, « Stress relaxation in the extrusion of pastes », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 23, n° 5, p. 637-646, 2003.
- [46] F. Raupp-Pereira, M. J. Ribeiro, A. M. Segadães, et J. A. Labrincha, « Extrusion and property characterisation of waste-based ceramic formulations », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, n° 5, p. 2333-2340, janv. 2007, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2006.07.015.
- [47] M. J. Ribeiro, J. M. Ferreira, et J. A. Labrincha, « Plastic behaviour of different ceramic pastes processed by extrusion », *Ceram. Int.*, vol. 31, n° 4, p. 515-519, janv. 2005, doi: 10.1016/j.ceramint.2004.06.016.

- [48] A. Cheyne, J. Barnes, et D. I. Wilson, « Extrusion behaviour of cohesive potato starch pastes: I. Rheological characterisation », *J. Food Eng.*, vol. 66, p. 1-12, 2005.
- [49] P. J. Martin, D. I. Wilson, et P. E. Bonnett, « Rheological study of a talc-based paste for extrusion-granulation », *J. Eur. Ceram. Soc.*, p. 3155-3168, 2004.
- [50] J. Zheng, W. B. Carlson, et J. S. Reed, « Flow mechanics on extrusion through a square-entry die », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 75, n° 11, p. 3011-3016, 1992.
- [51] P. J. Martin, « Mechanics of Paste Flow in Radial Screen Extruders », Cambridge, 2002.
- [52] R. N. Das, C. D. Madhusoodana, et K. Okada, « Rheological studies on cordierite honeycomb extrusion », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 22, n° 16, p. 2893-2900, 2002.
- [53] D. J. Horrobin et R. M. Nedderman, « Die entry pressure drops in paste extrusion », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 53, n° 18, p. 3215-3225, 1998.
- [54] M. Li, L. Tang, F. Xue, et R. G. Landers, « Numerical Simulation of Ram Extrusion Process for Ceramic Materials », vol. Solid Freeform Fabrication Symposium, p. 2011.
- [55] M. Li, L. Tang, R. G. Landers, et M. C. Leu, « Extrusion Process Modeling for Aqueous-Based Ceramic Pastes—Part 1: Constitutive Model », *J. Manuf. Sci. Eng.*, vol. 135, n° 5, 2013.
- [56] Z. Toutou, « Rhéologie des suspensions concentrées : évaluation des conditions d'extrudabilité. », INSA de Rennes, 2002.
- [57] A. Perrot, C. Lanos, P. Estellé, et Y. Meline, « Ram extrusion force for a frictional plastic material: model prediction and application to cement paste », *Rheol. Acta*, vol. 45, p. 457-467.
- [58] R. A. Basterfield, C. J. Lawrence, et M. J. Adams, « On the interpretation of orifice extrusion data for viscoplastic materials », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 60, p. 2599-2607, 2005.
- [59] J. F. Jr. Wight et J. S. Reed, « Non-aqueous Aluminum Nitride Extrusion: I, Die-Entry Flow Behavior », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 85, n° 7, p. 1681-1688, 2002.
- [60] A. Perrot, C. Lanos, et Y. Meline, « Mortar physical properties evolution in extrusion flow », *Rheol. Acta*, n° 46, p. 1065-1073, 2007.
- [61] J. Engmann, C. Servais, et A. S. Burbidge, « Squeeze flow theory and applications to rheometry: A review », *J. Non-Newton. Fluid Mech.*, vol. 132, n° 1-3, p. 1-27, déc. 2005, doi: 10.1016/j.jnnfm.2005.08.007.
- [62] J. R. Scott, « Theory and application of the parallel-plate plastometer », *Trans. Inst. Rubber Ind. Londo*, vol. 7, p. 169-186, 1931.
- [63] J. R. Scott, « Theory and application of the parallel-plate plastometer. Part 2 », *Trans. Inst. Rubber Ind. Londo*, p. 481-493, 1935.
- [64] R. I. Peek, « Parallel-plate plastometry », *J. Rheol.*, vol. 3, n° 3, p. 345-372, 1932.
- [65] G. H. Covey et B. R. Stanmore, « Use of the parallel-plate plastometer for the characterisation of viscous fluids with a yield stress », *J. Non-Newton. Fluid Mech.*, vol. 8, n° 3-4, p. 249-260, 1981.
- [66] G. Lipscomb et M. Denn, « Flow on Bingham fluids in complexe geometries », *J. Non-Newton. Fluid Mech.*, vol. 14, p. 347-360, 1984.
- [67] S. D. R. Wilson, « Squeezing flow of a Bingham material », *J. Non-Newton. Fluid Mech.*, vol. 47, p. 211-219, 1993.
- [68] M. M. Denn, « Are plug-flow regions possible in fluids exhibiting a yield stress? », *Dyn. Complex Fluids*.
- [69] C. J. Lawrence et G. M. Corfield, « Non-viscometric flow of viscoplastic materials: squeeze flow », in *Dynamics of Complex Fluids*, Londres: Adams M. J. , Mashelkar R. A., Pearson J. R. A., Rennie A. R., 1998, p. 379-393.
- [70] M. J. Adams, B. Edmondson, D. G. Caughey, et R. Yahya, « An experimental and theoretical study of the squeeze-film deformation and flow of elastoplastic fluids », *J. Non-Newton. Fluid Mech.*, vol. 51, p. 61-78, 1994.
- [71] K. J. Zwick, P. S. Ayyaswamy, et I. M. Cohen, « Variational analysis of the squeezing of a yield stress fluid », *J. Non-Newton. Fluid Mech.*, vol. 63, p. 179-199, 1996.
- [72] Z. Toutou, N. Roussel, et C. Lanos, « The squeezing test: a tool to identify firm cement-based material's rheological behaviour and evaluate their extrusion ability », *Cem. Concr. Res.*, vol. 35, n° 10, p. 1891-1899, oct. 2005, doi: 10.1016/j.cemconres.2004.09.007.

- [73] N. Roussel, C. Lanos, et Z. Toutou, « Identification of Bingham fluid flow parameters using a simple squeeze test », *J. Non-Newton. Fluid Mech.*, vol. 135, n° 1, p. 1-7, avr. 2006, doi: 10.1016/j.jnnfm.2005.12.001.
- [74] J. Stefan, « Versuche über die scheinbare Adhäsion », *Sitzungsberichte Kais. Akad. Wiss. Math.-Naturwissenschaftliche*, vol. 69, n° 2, p. 713-735, 1874.
- [75] M. J. Adams, I. Aydin, B. J. Briscoe, et S. K. Sinha, « A finite element analysis of the squeeze flow of an elasto-viscoplastic material », *J. Non-Newton. Fluid Mech.*, vol. 71, p. 41-57, 1997.
- [76] D. K. Gartling et N. Phan-Thien, « A numerical simulation of a plastic fluid in a parallel-plate plastometer », *J. Non-Newton. Fluid Mech.*, vol. 14, p. 347-360, 1984.
- [77] A. Matsoukas et E. Mitsoulis, « Geometry effects in squeeze flow of Bingham plastics », *J. Non-Newton. Fluid Mech.*, vol. 109, n° 2-3, p. 231-240, févr. 2003, doi: 10.1016/S0377-0257(02)00170-2.
- [78] D. N. Smyrniotis et J. A. Tsamopoulos, « Squeeze flow of Bingham plastics », *J. Non-Newton. Fluid Mech.*, vol. 100, p. 165-190, 2001.
- [79] E. J. O'Donovan et R. I. Tanner, « Numerical study of the Bingham squeeze film problem », *J. Non-Newton. Fluid Mech.*, vol. 15, p. 75-83, 1984.
- [80] F. Kolenda, P. Retana, G. Racineux, et A. Poitou, « Identification of rheological parameters by the squeezing test », *Powder Technol.*, vol. 130, n° 1-3, p. 56-62, 2003.
- [81] B. J. Briscoe, N. Özkan, C. Oysu, et I. Aydin, « Rheological analysis of ceramic pastes », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 19, p. 2883-2891, 1999.
- [82] P. Estellé et C. Lanos, « Squeeze flow of Bingham fluids under slip with friction boundary condition », *Rheol. Acta*, vol. 46, n° 3, p. 397-404, déc. 2006, doi: 10.1007/s00397-006-0129-8.
- [83] A. N. Alexandrou, G. C. Florides, et G. C. Georgiou, « Squeeze flow of semi-solid slurries », *J. Non-Newton. Fluid Mech.*, vol. 193, p. 103-115, mars 2013, doi: 10.1016/j.jnnfm.2012.09.007.
- [84] G. Meeten, « Constant-force squeeze flow of soft solids », *Rheol. Acta*, vol. 41, n° 6, p. 557-566, janv. 2002, doi: 10.1007/s00397-002-0241-3.
- [85] G. H. Meeten, « Squeeze flow of soft solids between rough surfaces », *Rheol. Acta*, vol. 43, n° 1, p. 6-16, févr. 2004, doi: 10.1007/s00397-003-0311-1.
- [86] G. Meeten, « Yield stress of structured fluids measured by squeeze flow », *Rheol. Acta*, vol. 39, p. 399-408, 2000.
- [87] F. Yang, « Exact solution for compressive flow of viscoplastic fluids under perfect slip wall boundary conditions », *Rheol. Acta*, vol. 37, n° 1, p. 68-72, 1998.
- [88] M. M. Ak et S. Gunasekaran, « Simulation of Lubricated Squeezing Flow of a Herschel-Bulkley Fluid Under Constant Force », *Appl. Rheol.*, vol. 10, n° 6, p. 274-279, 2000.
- [89] J. D. Sherwood et D. Durban, « Squeeze-flow of a Herschel-Bulkley fluid », *J. Non-Newton. Fluid Mech.*, vol. 77, p. 115-121, 1998.
- [90] D. R. Oliver et X. Huang, « Squeeze film testing of ceramic pastes », *Br. Ceram. Trans.*, vol. 99, n° 3, p. 101-108, mars 2000, doi: 10.1179/096797800680802.
- [91] S. Mascia et D. I. Wilson, « Rheology of concentrated granular suspensions undergoing squeeze flow », *J. Rheol.*, vol. 51, n° 3, p. 493-515, mai 2007, doi: 10.1122/1.2716448.
- [92] S. Mascia et D. I. Wilson, « Biaxial extensional rheology of granular suspensions: The HBP (Herschel-Bulkley for Pastes) model », *J. Rheol.*, vol. 52, n° 4, p. 981-998, juill. 2008, doi: 10.1122/1.2930876.
- [93] P. Coussot et C. Ancey, « Rheophysical classification of concentrated suspensions and granular pastes », *Phys. Rev. E*, vol. 59, n° 4, p. 4445-4457, avr. 1999, doi: 10.1103/PhysRevE.59.4445.
- [94] P. Estellé, C. Lanos, A. Perrot, et C. Servais, « Slipping zone location in squeeze flow », *Rheol. Acta*, vol. 45, n° 4, p. 444-448, avr. 2006, doi: 10.1007/s00397-005-0070-2.
- [95] F. A. Cardoso, V. M. John, R. G. Pileggi, et P. F. G. Banfill, « Characterisation of rendering mortars by squeeze-flow and rotational rheometry », *Cem. Concr. Res.*, vol. 57, p. 79-87, mars 2014, doi: 10.1016/j.cemconres.2013.12.009.

- [96] F. A. Cardoso, V. M. John, et R. G. Pileggi, « Rheological behavior of mortars under different squeezing rates », *Cem. Concr. Res.*, vol. 39, n° 9, p. 748-753, sept. 2009, doi: 10.1016/j.cemconres.2009.05.014.
- [97] G. W. Rowe, *Principles of metalworking processes*. Londres: Edward Arnold, 1977.
- [98] M. Chaouche, F. Chaari, G. Racineux, et A. Poitou, « Comportement de fluides pâteux en écoulement d'écrasement », *Rhéologie*, vol. 3, p. 46-52, 2003.
- [99] A. Kaci, N. Ouari, G. Racineux, et M. Chaouche, « Flow and blockage of highly concentrated granular suspensions in non-Newtonian fluid », *Eur. J. Mech. - BFluids*, vol. 30, n° 1, p. 129-134, janv. 2011, doi: 10.1016/j.euromechflu.2010.07.001.
- [100] N. Roussel, C. Lanos, et Y. Mélinge, « Induced non Homogeneity in a Saturated Granular Media Submitted to Slow Shearing », *Int. J. Form. Process.*, vol. 5, n° 2-3-4, p. 467-476, déc. 2002, doi: 10.3166/ijfp.5.476-476.
- [101] M. Kosmulski, « Compilation of PZC and IEP of sparingly soluble metal oxides and hydroxides from literature », *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 152, p. 14-25, 2009.
- [102] A.-M. Olsson, Y. Jakobsson, et Y. Albinsson, « Surface charges densities of two actinide (IV) oxides : UO<sub>2</sub> and ThO<sub>2</sub> », *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 70, p. 125-169, 1997.
- [103] F. La Lumia, L. Ramond, C. Pagnoux, et G. Bernard-Granger, « Preparation and co-dispersion of TiO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suspensions through the study of their rheological and electrokinetic properties », *Ceram. Int.*, vol. 45, n° 3, p. 3023-3032, févr. 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.10.123.
- [104] R. Greenwood et K. Kendall, « Selection of suitable dispersants for aqueous suspensions of zirconia and titania powders using acoustophoresis », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 19, p. 479-488, 1999.
- [105] R. Sprycha, J. Jablonski, et E. Matijevic, « Zeta potential and surface charge of monodispersed colloidal yttrium (iii) oxide and basic carbonate », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 149, p. 561-568, 1992.
- [106] H. S. Tang et D. M. Kalyon, « Estimation of the parameters of Herschel-Bulkley fluid under wall slip using a combination of capillary and squeeze flow viscometers », *Rheol. Acta*, vol. 43, n° 1, p. 80-88, févr. 2004, doi: 10.1007/s00397-003-0322-y.
- [107] E. Mitsoulis, S. S. Abdali, et N. C. Markatos, « Flow simulation of herschel-bulkley fluids through extrusion dies », *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 71, n° 1, p. 147-160, févr. 1993, doi: 10.1002/cjce.5450710120.
- [108] J. J. Benbow, E. W. Oxley, et J. Bridgwater, « The extrusion mechanics of pastes - The influence of paste formulation on extrusion parameters », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 42, n° 9, p. 2151-2162, 1982.
- [109] P. Coussot, « Yield stress fluid flows : A review of experimental data », *J. Non-Newton. Fluid Mech.*, vol. 211, p. 31-49, 2014.
- [110] F. Chaari, G. Racineux, A. Poitou, et M. Chaouche, « Rheological behavior of sewage sludge and strain-induced dewatering », *Rheol. Acta*, vol. 42, n° 3, p. 273-279, 2003.
- [111] R. Valette, E. Hachem, et T. Coupez, « Modeling 3D flows of yield-stress fluid vs thixotropic fluides : similarities and differences », *Int. Conf. Rheol.*, 2012.
- [112] W. Gong et al., « Phase equilibria of the TiO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system », p. 4, 2009.
- [113] C. Chambon, « Densification et homogénéisation U/Pu au cours du frittage de combustibles oxydes mixtes élaborés à partir de poudres UO<sub>2</sub>, U<sub>3</sub>O<sub>9</sub> et PuO<sub>2</sub> », Bordeaux, 2017.
- [114] H. Assmann, W. Dörr, et M. Peehs, « Control of UO<sub>2</sub> microstructure by oxidative sintering », *J. Nucl. Mater.*, vol. 140, n° 1, p. 1-6, 1986.
- [115] Y. Harada, « UO<sub>2</sub> sintering in controlled oxygen atmospheres of three-stage process », *J. Nucl. Mater.*, vol. 245, n° 2-3, p. 217-223, 1997.
- [116] H. Chevreil, « Frittage à basse température du dioxyde d'uranium, en conditions de surstoéchiométrie temporaire », Limoges, 1990.
- [117] M. Wyart et M. E. Cates, « Discontinuous Shear Thickening without Inertia in Dense Non-Brownian Suspensions », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 112, n° 9, p. 098302, mars 2014, doi: 10.1103/PhysRevLett.112.098302.
- [118] R. Valette, E. Hachem, M. Khalloufi, A. Pereira Soeiro, M. R. Mackley, et S. A. Butler, « The effect of viscosity, yield stress, and surface tension on the deformation and breakup profiles of fluid

- filaments stretched at very high velocities », *J. Non-Newton. Fluid Mech.*, vol. 263, p. 130-139, 2019.
- [119] J. J. S. Jerome, N. Vandenberghe, et Y. Forterre, « Unifying Impacts in Granular Matter from Quicksand to Cornstarch », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 117, n° 9, p. 098003, août 2016, doi: 10.1103/PhysRevLett.117.098003.
- [120] A. Chevaleyre, « Rapport de stage sur la conception d'une extrudeuse de laboratoire », IUT Troyes - Département GMP, Rapport de stage, 2018.
- [121] J. Adler, « Ceramic diesel particulate filters », *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 2, p. 429-439, 2005.
- [122] J. L. Williams, « Monolith structures, materials, properties and uses », *Catal. Today*, vol. 69, p. 3-9, 2001.
- [123] B. Vergnes et M. Chapet, « Extrusion - Procédés d'extrusion bivis », *Tech. Ing.*, 2003.
- [124] M. Larsson, A. Hill, et J. Duffy, « Suspension stability ; Why particle size, zeta potential and rheology are important », *Annu. Trans. Nord. Rheol. Soc.*, vol. 20, p. 209-214, 2012.
- [125] A. G. Haerle et K. J. Nilsen, « Solid Dispersion in Liquids », in *Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing*, Chapman&Hall., Londres: Weimer, A.W, 1997.
- [126] B. Peng, Y. Huang, L. Chai, G. Li, M. Cheng, et X. Zhang, « Influence of polymer dispersants on dispersion stability of nano-TiO<sub>2</sub> aqueous suspension and its application in inner wall latex paint », *J. Cent. South Univ. Technol.*, vol. 14, n° 4, p. 490-495, août 2007, doi: 10.1007/s11771-007-0095-z.
- [127] M. Boström, V. Deniz, G. V. Franks, et B. W. Ninham, « Extended DLVO theory : electrostatic and non electrostatic forces in oxide suspensions », *Adv. Colloid Interface Sci.*, p. 123-126, 2006.
- [128] J. Labanda et J. Llorens, « Improvement of the deflocculating power of polyacrylates in ceramic slips by small additions of quaternary ammonium salts », *Powder Technol.*, vol. 155, p. 181-186, 2005.
- [129] M. A. Janney, « Attaining high solids in ceramics slurries », in *Advances in Process Measurements for the Ceramics Industry*, J. Wiley and Sons., Jllavenkatesa A., Onoda G.Y., 1999.
- [130] K. Sato, S. Kondo, M. Tsukada, T. Ishigaki, et H. Kamiya, « Influence of Solid Fraction on the Optimum Molecular Weight of Polymer Dispersants in Aqueous TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Suspensions », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 90, n° 11, p. 3401-3406, nov. 2007, doi: 10.1111/j.1551-2916.2007.01906.x.
- [131] J. Loiseau *et al.*, « Synthesis and characterization of poly (acrylic acid) produced by RAFT polymerization. Application as a very efficient dispersant of CaCO<sub>3</sub>, kaolin, and TiO<sub>2</sub> », *Macromolecules*, vol. 36, n° 9, p. 3066-3077, 2003.
- [132] P. C. Hidber, T. J. Graule, et L. J. Gauckler, « Influence of the dispersant structure on properties of electrostatically stabilized aqueous alumina suspensions », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 17, p. 239-249, 1997.
- [133] R. Canseco, « Transport de colloïdes en milieu poreux : étude expérimentale », Bordeaux, 2009.
- [134] F. Tadros, « Correlation of viscoelastic properties of stable and flocculated suspensions with their interparticle interactio », *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 68, p. 97-200, 1996.
- [135] B. Su et T. W. Button, « A comparative study of viscous polymer processed ceramics based on aqueous and non-aqueous binder systems », *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 209, p. 153-159, 2008.
- [136] L. Palmqvist, O. Lyckfeldt, E. Carlström, P. Davoust, A. Kauppi, et K. Holmberg, « Dispersion mechanisms in aqueous alumina suspensions at high solid loadings », *Colloid Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 274, p. 100-109, 2006.
- [137] F-X. Mortreuil, « Développement d'une méthode d'étude d'écoulements de pâte céramique dans des filières d'extrusion de forme complexe », Thèse INSA Rennes, 1999.
- [138] A. Ait-Mokhtar, C. Lanos, A. Doustens, M. Laquerbe, « Evaluation de l'aptitude à l'extrusion d'un fluide épais », *L'industrie céramique & verrière*, n°897, pp.632-637, 1994

## VII Annexes

### VII.1 Extrudeuses

#### VII.1.1 Extrudeuses à vis

L'extrudeuse à vis utilise une vis pour pousser la pâte à travers la filière. C'est un procédé continu dans lequel le malaxage (et même le mélange si besoin) est assuré par la vis, voire dans des montages plus sophistiqués par l'association de plusieurs vis.

Les extrudeuses à vis se déclinent sous de nombreuses versions, selon le profil de la vis (diamètre du noyau et pas variables), le nombre de vis utilisées et le sens de rotation des vis les unes par rapport aux autres. Elles sont généralement constituées de plusieurs zones, comme on peut le voir sur l'exemple de la Figure 84 :

- une zone d'alimentation, où l'on charge le matériau,
- une zone de plastification/fusion du matériau par l'action conjuguée de la chaleur et du cisaillement apporté par la vis,
- la zone de pompage, qui concentre le matériau en bout de fourreau,
- la filière, où le matériau prend sa forme finale [13],[14].

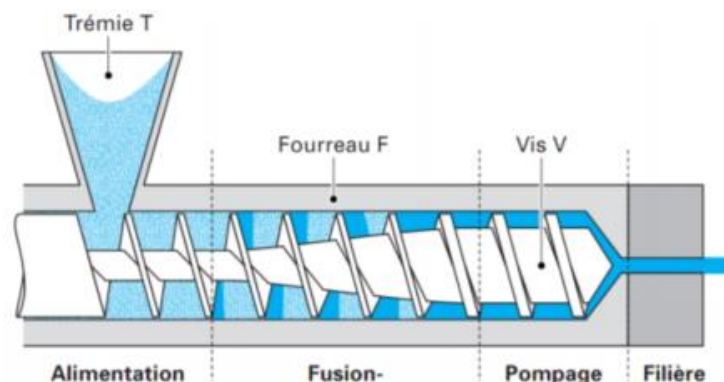
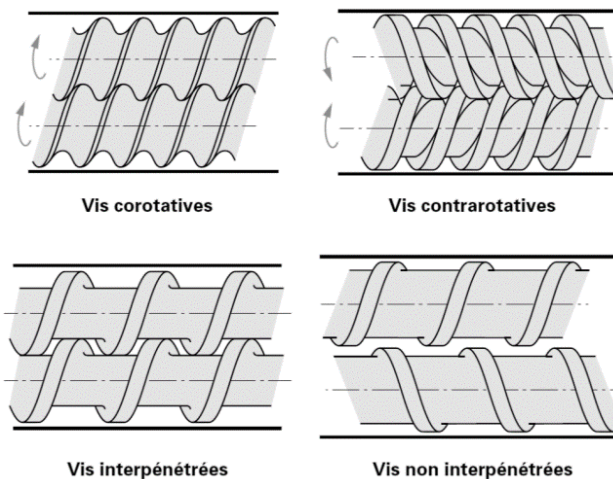


Figure 84 Représentation schématique d'une extrudeuse à vis [14]

Les extrudeuses bi-vis permettent différentes configurations relatives des vis, interpénétrées, non interpénétrées ou tangentes, co-rotatives, contrarotatives. Ces configurations sont illustrées sur la Figure 85. Le cisaillement apporté par deux vis contrarotatives est plus important que pour des vis corotatives, pour lesquelles l'effet malaxage sera plus important, la pression développée est plus élevée que sur une monovis [13],[123].



**Figure 85** Représentation des configurations de vis pour les extrudeuses bi-vis [123]

Enfin, certaines vis sont modulables ; des éléments sont glissés sur l'axe primaire selon la fonction recherchée. Ces éléments ont des pas divers, des angles de filetage doux ou abrupts, des formes différentes ; tout autant de configurations qui permettent d'obtenir un mélange optimal, pour un matériau et un temps de séjour donné. Ces différents éléments peuvent aussi assurer des fonctions différentes en fonction de leur géométrie : augmenter la pression d'extrusion, convoier la matière, la cisailer, la malaxer[13],[123].

Il existe aussi des procédés de co-extrusion, où des matériaux différents sont malaxés chacun dans leur fourreau avant d'être combiné, soit en amont de la filière, soit à l'intérieur de la filière. On obtient ainsi des matériaux stratifiés comme pour les composites [13],[29].

De par leur fonctionnement en continu et la grande versatilité de leurs configurations, les extrudeuses à vis représentent la majorité des équipements rencontrés dans les applications industrielles. On les rencontre également dans l'industrie des céramiques traditionnelles pour la mise en forme des produits argileux. Pour des applications de laboratoire, elles sont également très répandues puisque représentatives du procédé industriel, mais elles présentent trois inconvénients importants :

- le nettoyage après chaque essai est fastidieux et implique le démontage de la machine,
- la quantité de matière à mettre en œuvre est importante pour être représentative du procédé,
- le cisaillement par la vis, bien que bénéfique pour le malaxage, engendre des frottements importants pouvant être sources de pollution dans le cas de la mise en œuvre de matériaux abrasifs [13],[123].

### VII.1.2 Extrudeuses piston

Les extrudeuses à piston fonctionnent selon le principe d'une seringue. La pâte est contenue dans un fourreau et est poussée à travers la filière par un piston actionné mécaniquement. Une représentation schématique ainsi qu'une photographie du montage sont proposées sur la Figure 86.

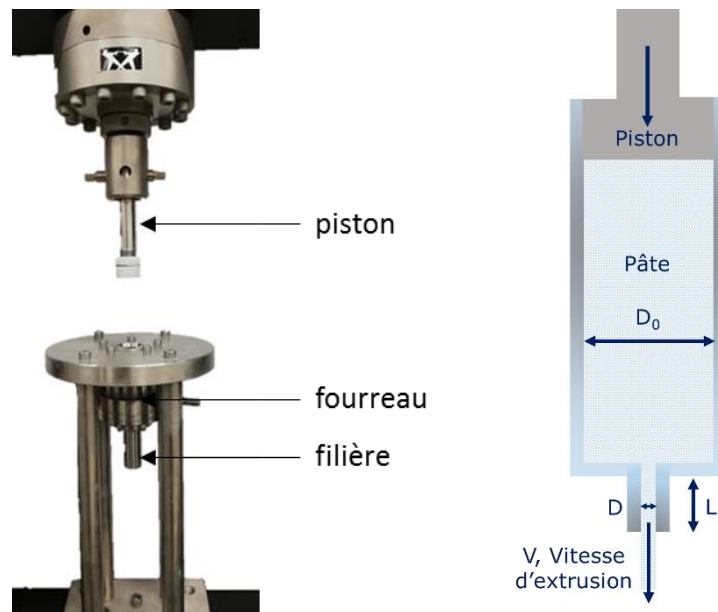


Figure 86 Photographie de l'extrudeuse piston de laboratoire conçue et sa représentation schématique

Cette conception est beaucoup plus simple que le système à vis mais, en contrepartie, le « travail » de la pâte que permettait le profil de la vis n'est ici plus possible. Des parades existent pour cisailer la pâte ou encore pour permettre la désaération en ayant recours, par exemple, à l'ajout de grilles de fluidification ou de grilles de prépassage.

La grille de prépassage, qu'on peut observer en vert au sein du montage sur la Figure 87, est utilisée en terminaison du fourreau. Elle cisaille la pâte en un ensemble de filaments de quelques millimètres de diamètre, cassant ainsi les reliquats d'agréats, fluidifiant la pâte et réassurant son mélange. En outre, ce premier passage de la pâte permet de qualifier qualitativement la bonne formulation de la pâte en termes d'aspect de surface, tenue mécanique et cohésion. Généralement, les trous de la grille ont un diamètre compris entre 3 mm et 5 mm et son épaisseur est variable. Le plan d'une grille de prépassage classique est représenté sur la Figure 87.

La grille de fluidification (représentée en rouge sur la Figure 87), est, quant à elle, souvent présente en amont de l'entrée de la filière. Une prise au vide est située entre le fourreau et la

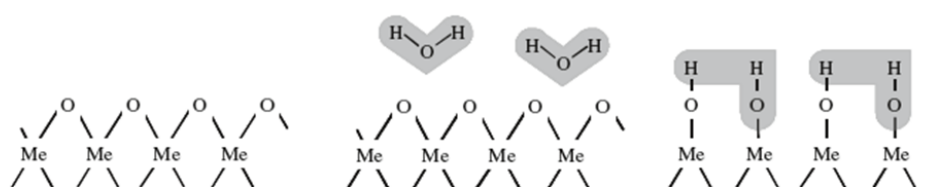
Les extrudeuses à piston fonctionnent en discontinu puisqu'il faut recharger les pistons après chaque essai. En réalité, il existe aujourd'hui des extrudeuses à double piston, qui permettent le rechargement de l'un pendant le fonctionnement de l'autre. Il est évident que cette technologie est moins bien adaptée à une production en continu. Elle se rencontre malgré tout au niveau industriel, dans des applications de mise en forme de céramiques techniques abrasives, en raison des moindres frottements générés entre la pâte et la machine (cas de la production de filtres à particules en carbure de silicium par exemple), ou de l'industrie agro-alimentaire pour la fabrication de pâtes notamment. Enfin ce type d'extrudeuse est intéressant puisque les défauts de délaminations provoqués par la rotation de la vis dans le cas des extrudeuses à vis, sont absents, ou encore car il permet d'extruder des pâtes plus rigides, présentant des pressions d'extrusion élevées [13].

## VII.2 Dispersants

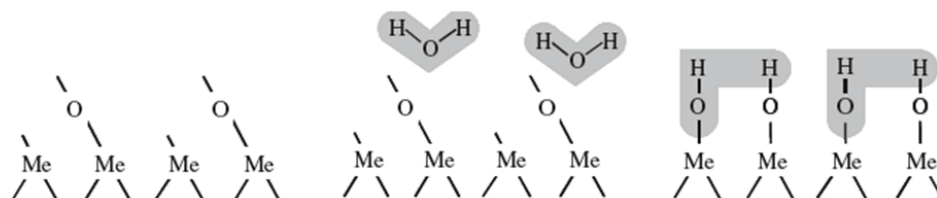
Les particules de céramique de taille micronique et submicronique forment, dans un fluide suspendant, des suspensions colloïdales. Les particules présentent une charge en surface lorsqu'elles sont en milieu aqueux. Ces charges sont générées par la chimie de surface des particules, la dissociation des ions en surface, l'adsorption d'ions de la solution et les défauts dans la structure cristalline, comme illustré sur la Figure 88. Pour des pH élevés des charges négatives seront créées et pour des pH faibles, des charges positives.

Les charges de surface ainsi créées jouent un rôle prépondérant sur l'état d'agglomération des particules en solution. Le potentiel électrique « apparent » des particules peut être mesuré : c'est ce qu'on appelle communément le potentiel zêta ( $\zeta$ ), dont l'expression approchée est donnée éq (A.1), où  $q$  est la charge coulombienne d'un électron,  $\epsilon_0$  la permittivité diélectrique du vide,  $\epsilon_r$ , la permittivité diélectrique du milieu, ici celle de l'eau. Ce potentiel se retrouve dans la théorie DLVO (Deryagin-Landau et Verwey-Overbeek) qui permet d'estimer l'énergie d'interaction des particules chargées en fonction de leur distance. Elle est valable sur des suspensions diluées, mais est aussi utilisée en l'état pour les suspensions chargées. Cette énergie d'interaction est définie comme la somme de la répulsion électrostatique et des forces attractives de Van der Waals. Comme l'illustre la Figure 89, pour des distances faibles les interactions de Van der Waals l'emportent sur la répulsion électrostatique. Or, pour des suspensions concentrées, la distance entre particules chargées sera nécessairement faible, d'où un risque élevé de floculation si le potentiel zeta est trop faible. Ainsi plus sa valeur absolue est élevée, plus forte seront les répulsions entre particules [124],[125],[126],[127].

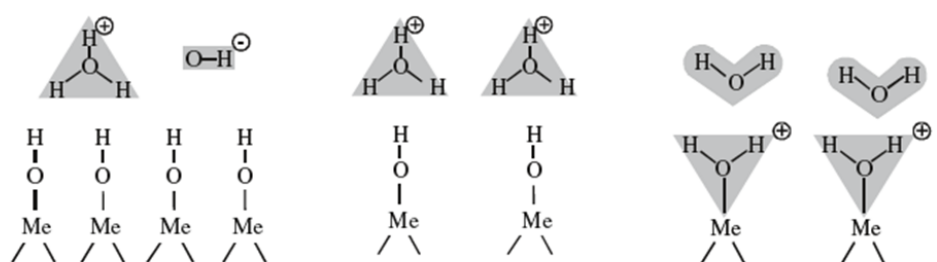
$$\zeta = \frac{q}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \quad (A.1)$$



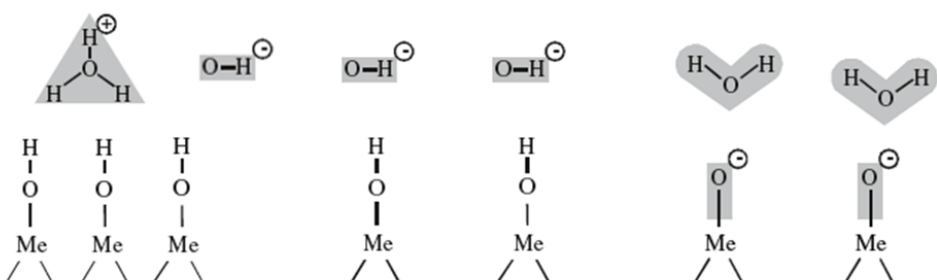
Hydrolyse de la surface d'un oxyde



Hydrolyse de la surface d'un oxyde présentant un défaut



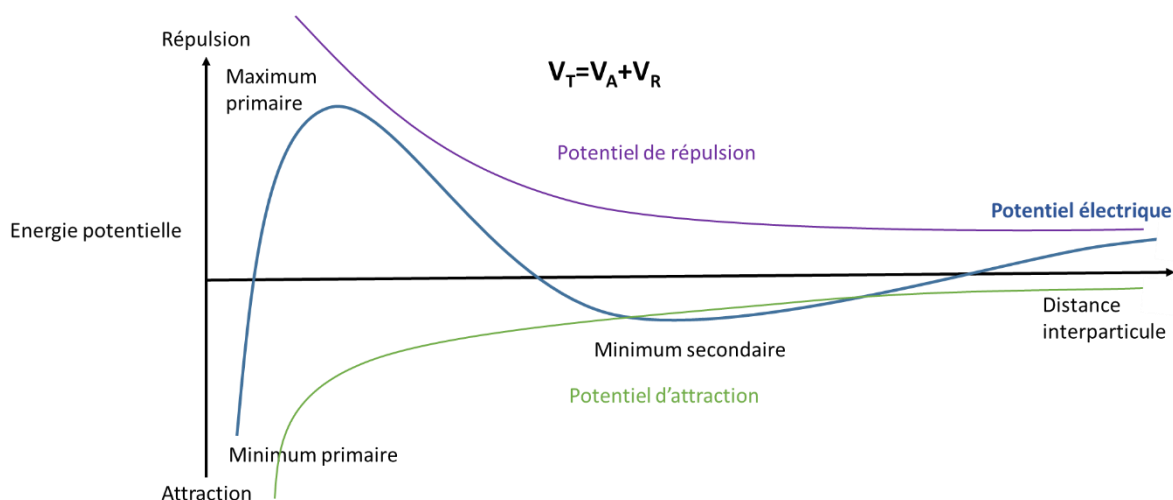
Interactions dans un environnement acide → création d'une charge de surface positive



Interactions dans un environnement basique → création d'une charge de surface négative

**Figure 88** Schématisation des interactions solvants particules dans le cas des oxydes céramiques, Me atome métallique, Me-O<sub>x</sub> oxyde céramique

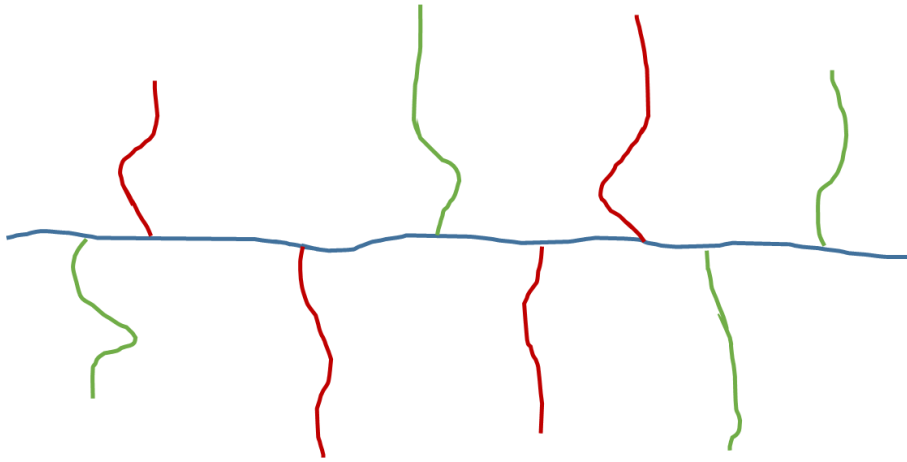
Les dispersants sont classés en trois familles, selon leur mode d'action. Les dispersants stériques, électrostatiques et électrostériques. La dispersion stérique est obtenue par l'adsorption en surface d'une ou plusieurs chaînes de polymère plutôt longues et/ou encombrantes qui forment une couche autour de la particule de céramique. Selon l'affinité du polymère avec la surface et le milieu suspendant, l'épaisseur de la couche peut varier. La dispersion est donc assurée par cette couche de dispersant qui empêche, de par l'espace qu'elle occupe, le rapprochement des particules les unes des autres [128],[129],[130],[131].



**Figure 89** Représentation des potentiels électrostatique de répulsion et d'attraction: théorie DLVO

La dispersion électrostatique consiste à augmenter la valeur absolue du potentiel zêta des particules chargées, afin d'accroître les forces de répulsion et ainsi pouvoir stabiliser la suspension, c'est-à-dire prévenir la floculation sur un temps caractéristique plus long. Communément, des valeurs de  $\pm 30\text{mV}$  ou supérieures assurent une bonne stabilité [132], [133], [5]. Pour cela des polyélectrolytes sont utilisés. Ces derniers sont des polymères disposant de chaînes courtes contenant des groupements chargés. Ils s'adsorbent en surface des particules et augmentent ainsi la charge électrostatique de surface. La répulsion n'est donc pas purement électrostatique mais reste majoritaire, les chaînes polymériques étant beaucoup moins encombrantes que pour la dispersion stérique [126], [128], [129], [132].

Pour la dispersion électrostérique, les contributions des deux mécanismes précédents s'équilibrent. Le polyélectrolyte vient s'adsorber en surface de la particule, et ses chaînes, selon leur affinité avec le milieu, vont plus ou moins être libres de prendre des configurations minimisant leur énergie libre, tout en présentant des têtes chargées vers le milieu. Les polyélectrolytes les plus souvent rencontrés dans la littérature sont les acides polycarboxyliques, polyacryliques, polymétacryliques ou polyméthylméthacryliques, les polysulphonates, les polyphosphates, les polyphosponates, les polyacrylamides ou encore les polyéthylèneimines [5], [126]-[132].



**Figure 90** Représentation schématique de la structure d'un copolymère en peigne

Les dispersants stériques présentent généralement des structures en peigne comme schématisé sur la Figure 90. La chaîne principale en bleu est un acide polycarboxylique. Les chaînes latérales en vert et rouge peuvent comprendre des chaînes, plus ou moins longues, de polyéthylène glycol et surtout de polyélectrolytes déjà énumérés dans le paragraphe précédent. L'intérêt réside dans la combinaison de plusieurs polyélectrolytes sur les chaînes latérales, pour assurer une dispersion maximale. En réalité ces polymères sont des dispersants électrostériques, mais leur taille et la densité de leurs sites d'ancrage sont telles qu'on pourra parler de dispersion stérique. Ces dispersants sont souvent issus de l'industrie du bâtiment, notamment avec la création de nombreux superplastifiants pour un large panel de ciments et mortiers [134], [135].

### VII.3 Obtention du modèle d'Adams et Basterfield

Adams et Basterfield [58], ont supposé un écoulement radialement convergent du fourreau vers la filière comme indiqué sur la Figure 12. L'écoulement est supposé incompressible, suffisamment lent pour négliger les effets inertiels et sans rotation. Par ailleurs toutes les vitesses autres que la vitesse radiale sont considérées nulles. Ainsi le débit volumique associé est donné éq (A.5), où  $w$  est la vitesse du matériau dans le fourreau et son expression est donnée éq (A.6):

$$u(r) = -w \frac{r_{min}^2}{r^2} \quad (A.5)$$

$$w = \frac{V \sin^2(\phi_{max})}{2(1 - \cos(\phi_{max}))} \quad (A.6)$$

Le tenseur des taux de déformation est donné par l'éq (A.7) où un écoulement purement radial est considéré

$$D = w \frac{r_{min}^2}{r^3} \begin{bmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (A.7)$$

Par ailleurs lorsque la contrainte seuil est atteinte, le matériau va s'écouler selon la loi :

$$\frac{\sigma_0}{s} = \frac{D}{\dot{\gamma}^p} \quad (A.8)$$

avec

$$\dot{\gamma}^p = \sqrt{\frac{1}{2} D:D} \quad (A.9)$$

grâce aux eq (A.7) et (A.9) on peut écrire

$$\dot{\gamma}^p = w \frac{r_{min}^2}{r^3} \sqrt{3} \quad (A.10)$$

ainsi on peut réécrire  $s$ , le tenseur déviatorique :

$$s = f\left(w \frac{r_{min}^2}{r^3} \sqrt{3}\right) \quad (A.11)$$

l'équilibre des contraintes s'écrit

$$\frac{\partial \sigma_{rr}}{\partial r} + \frac{2}{r} \sigma_{rr} - \frac{1}{r} (\sigma_{\theta\theta} + \sigma_{\phi\phi}) = 0 \quad (A.12)$$

ainsi grâce aux éq (A.7), (A.8) et (A.9) il vient

$$\sigma_{rr} = -p + \frac{2}{\sqrt{3}} s \quad (A.13) \quad \text{et} \quad \sigma_{\theta\theta} = \sigma_{\phi\phi} = -p - \frac{1}{\sqrt{3}} s \quad (A.14)$$

et grâce à l'éq (A.15) on obtient

$$\frac{\partial p}{\partial r} = \frac{2}{\sqrt{3}} \left( \frac{\partial s}{\partial r} + \frac{3s}{r} \right) \quad (A.15)$$

ce qui permet d'écrire en différentiant les éq (A.13) et (A.14)

$$\frac{\partial \sigma_{rr}}{\partial r} = -\frac{\partial p}{\partial r} + \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{\partial s}{\partial r} = -2\sqrt{3} \frac{s}{r} \quad (A.16)$$

on introduit alors

$$R = \frac{r}{r_{min}}, \quad S = \frac{s}{\Sigma}, \quad X = \frac{\sigma_{rr}}{\Sigma}, \quad \dot{\Gamma} = \frac{\dot{\gamma}^p}{w} r_{min}$$

ce qui permet de simplifier l'écriture des éq (A.11) et (A.16) en

$$S = F\left(\frac{\sqrt{3}}{R^3}\right) \quad (A.17)$$

$$\frac{\partial X}{\partial R} = -2\sqrt{3} \frac{S}{R} \quad (A.18)$$

enfin le modèle d'Herschel-Bulkley peut être écrit sous la forme scalaire suivante, avec  $k_s$  la consistance du matériau, et  $n$  son indice de pseudo-plasticité

$$f(\dot{\gamma}^p) = \tau_0 + k_s (\dot{\gamma}^p)^n \quad (A.19)$$

En posant

$$\Sigma = k_s \left( \frac{w}{r_{min}} \right)^n \quad (A.20)$$

on obtient

$$F(\dot{r}) = S_0 + \dot{r}^n \quad (A.21)$$

avec  $S_0$  le seuil plastique adimensionnel

$$S_0 = \frac{S_0}{k_s \left( \frac{w}{r_{min}} \right)^n} \quad (A.22)$$

ainsi on peut réécrire (A.17)

$$S = S_0 + \left( \frac{\sqrt{3}}{R^3} \right)^n \quad (A.23)$$

ce qui donne en substituant dans (A.18)

$$\frac{\partial X}{\partial R} = -2\sqrt{3} \left( \frac{S_0}{R} + \frac{\sqrt{3}^n}{R^{3n+1}} \right) \quad (A.24)$$

Lorsque l'on intègre entre  $R=R_{min}$  et  $R$ , en supposant la contrainte radiale nulle à  $r_{min}$  et en négligeant la contrainte supplémentaire due au changement de forme de l'écoulement conique à une vitesse  $w$ , vers un écoulement bouchon cylindrique à la vitesse  $V$ , on obtient

$$X = -2\sqrt{3} \left( S_0 \ln(R) + \frac{\sqrt{3}^n}{3n} \left( 1 - \frac{1}{R^{3n}} \right) \right) \quad (A.25)$$

La pression d'extrusion totale est égale à la charge transmise divisée par l'aire, soit  $L$  la charge transmise on a

$$L = \int_{\theta=0}^{\theta_{max}} 2\pi r_{max}^2 \sin \theta \sigma_{rr}(r_{max}) \cos \theta d\theta = \pi r_{max}^2 \sin^2 \theta_{max} \sigma_{rr}(r_{max}) \quad (A.26)$$

on obtient ainsi

$$P_e = \frac{4L}{\pi D_0^2} = \frac{L}{\pi r_{max}^2 \sin^2(\theta_{max})} = -\sigma_{rr}(r_{max}) \quad (A.27)$$

soit en écriture adimensionnée

$$P_e = -\Sigma X(R_{max}) \quad (A.28)$$

ce qui permet d'écrire

$$P_e = 2\sqrt{3}\tau_0 \ln\left(\frac{D_0}{D}\right) + \frac{2}{3n} \frac{k_s \sqrt{3}^{n+1}}{2^n} \left(\frac{2V}{D}\right)^n (\sin \theta_{max} (1 + \cos \theta_{max}))^n \left(1 - \left(\frac{D_0}{D}\right)^{3n}\right) \quad (70 - A.29)$$

enfin en réécrivant l'éq (54) avec

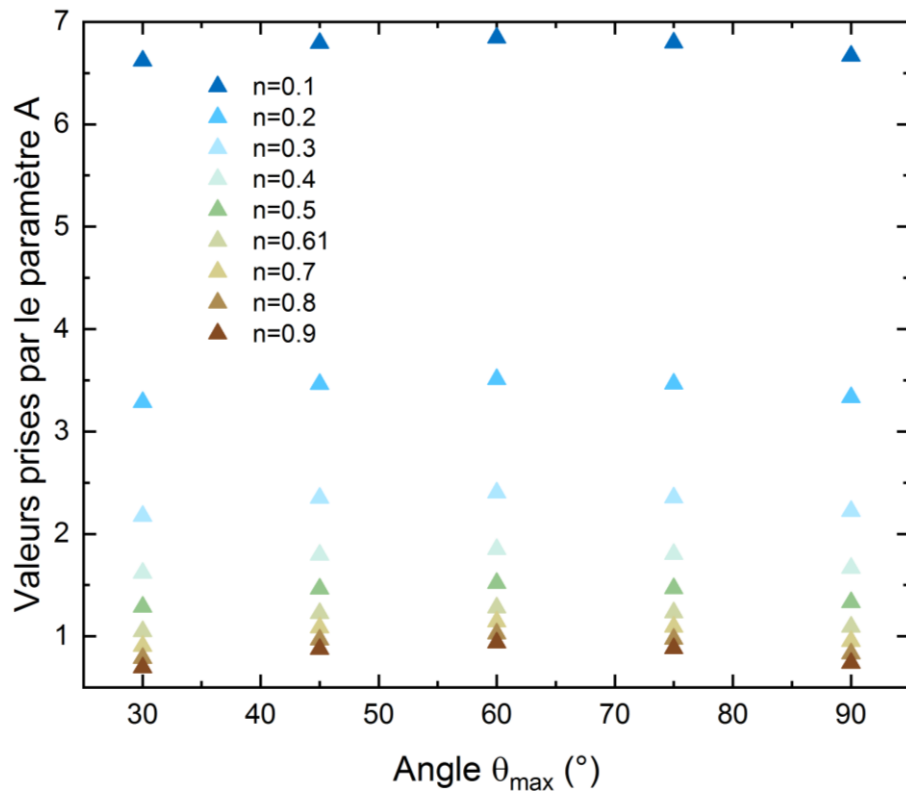
$$A = \frac{2}{3n} (\sin \theta_{max} (1 + \cos \theta_{max}))^n \quad (A.30)$$

$$k_u = \frac{k_s \sqrt{3}^{n+1}}{2^n} \quad (A.31)$$

$$\sigma_y = \sqrt{3}\tau_0 \quad (A.32)$$

### VII.3.1 Variations du paramètre $A$ avec $\theta_{max}$ et $n$

Comme énoncé dans la partie I.3.4.2, la paramètre géométrique  $A$  du modèle d'Adams & Basterfield [58], ne varie que très peu avec la valeur d'angle  $\theta_{max}$  choisie, confortant ainsi le choix d'une valeur intermédiaire de  $45^\circ$  communément admise dans la littérature. Sur la Figure 91 sont aussi proposées les variations de  $A$  en fonction des différentes valeurs d'indice de pseudo-plasticité,  $n$ , dans le cas d'un fluide rhéo-fluidifiant.



**Figure 91** Variation du paramètre A en fonction de la valeur de l'indice de pseudoplasticité  $n$  et de l'angle formé  $\theta_{max}$  par la pâte en entrée de filière

## VII.4 Rhéométrie rotationnelle

La rhéométrie rotationnelle consiste à solliciter un matériau via une géométrie en rotation. La géométrie des surfaces et les vitesses de rotation, respectivement le couple, conditionnent la vitesse de cisaillement, respectivement la contrainte appliquée au matériau cisailé entre ces surfaces. Pour les rhéomètres à *déformation imposée*, la contrainte de cisaillement est déterminée par le couple mesuré par un capteur dédié sur la partie immobile des géométries. Pour les rhéomètres à *contrainte imposée*, la vitesse de cisaillement est calculée à partir de la vitesse de la géométrie en rotation lorsqu'un couple est appliqué [24].

Pour ce type d'essai on distinguera les géométries cônes-plan, plan-plan et de Couette. Comme son nom l'indique, la première géométrie est constituée d'une géométrie conique sur la face supérieure et d'un plan circulaire sur la face inférieure, tandis que la géométrie plan-plan est constituée de deux plans circulaires.

La géométrie de Couette quant à elle est un cylindre enchâssé dans un pelletier. Il existe plusieurs alternatives à la géométrie de Couette, où à la place du cylindre sont utilisées des géométries à ailettes (géométrie de Vane), ou en tortillon. Dans ces cas précis, le taux de cisaillement est calculé à partir du rayon cylindrique équivalent de la géométrie, tandis que la contrainte de cisaillement est déterminée à l'aide d'une constante géométrique devant être recalculée à partir d'un fluide modèle.

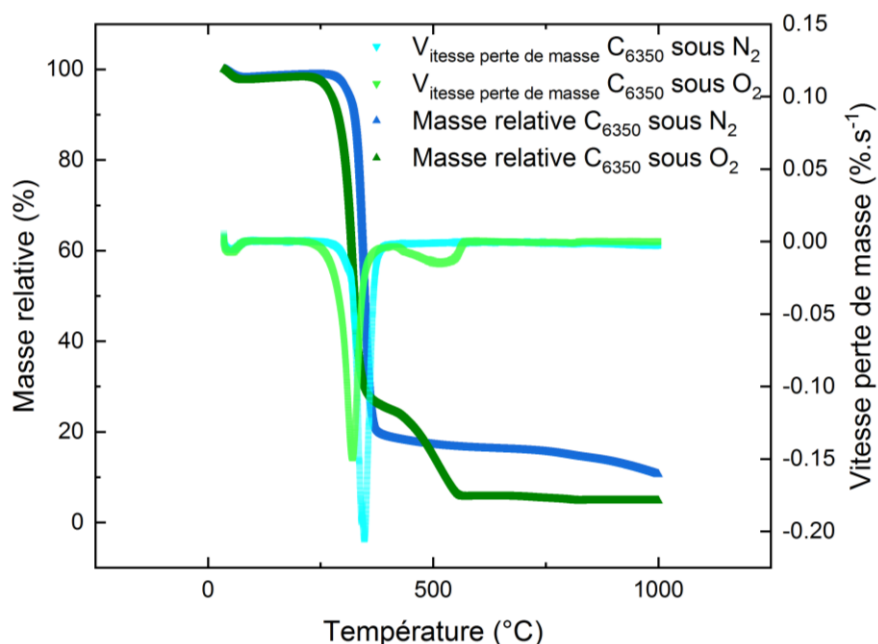
Les différentes expressions rencontrées pour ces géométries sont proposées dans le Tableau 10. On notera  $\Omega$  la vitesse angulaire de rotation,  $\alpha$  l'angle de rotation,  $C$  le couple nécessaire au rhéomètre pour permettre la rotation de la partie mobile, entraînant un cisaillement du fluide,  $R$  le rayon du cône ou du plan,  $r$  le rayon du plan supérieur (compris entre 0 et  $R$  du plan inférieur),  $R_i$  et  $R_e$  les rayons internes et externes respectivement pour la géométrie de Couette (rayon externe : rayon de la géométrie et rayon interne rayon du pelletier respectivement),  $L_i$  la hauteur du cylindre de Couette,  $M_i$  le couple mesuré par la géométrie de Couette,  $\Omega_i$  sa vitesse de rotation, et  $c$  une constante d'intégration déterminée en écrivant les équations de Navier-Stokes à l'équilibre et dépendant des conditions aux limites de la géométrie.

|           |                  | Taux de cisaillement (s <sup>-1</sup> )                                                                 | Contrainte de cisaillement (Pa)                                                       |
|-----------|------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| Cône-plan |                  | $\dot{\gamma} = \frac{\Omega}{\alpha}$                                                                  | $\tau = \frac{3 C}{2 \pi R^3}$                                                        |
| Plan-plan |                  | $\dot{\gamma}(r) = \frac{\Omega}{h} r$                                                                  | $\tau(r) = \frac{C}{2 \pi r^3} \left( 3 + \frac{d \ln C}{d \ln \dot{\gamma}} \right)$ |
| Couette   | $e < 0,5$        | $\dot{\gamma}(R_i) \approx \dot{\gamma}(R_e) = \frac{2 \Omega_i}{1 - \left( \frac{R_i}{R_e} \right)^2}$ | $\tau(r) = \frac{C}{r^2}$                                                             |
|           | $0,5 < e < 0,99$ | $\dot{\gamma}(R_i) = \frac{2 \Omega_i}{n \left( 1 - \left( \frac{R_i}{R_e} \right)^{2/n} \right)}$      | $\tau(R_i) = \frac{C_i}{2 \pi R_i^2 L_i}$                                             |
|           |                  | $\dot{\gamma}(R_e) = \frac{-2 \Omega_i}{n \left( 1 - \left( \frac{R_i}{R_e} \right)^{-2/n} \right)}$    | $n = \frac{d \ln M_i}{d \ln \Omega_i}$                                                |

**Tableau 10** Expressions des taux de cisaillement et des contraintes et de cisaillement en rhéométrie rotationnelle traditionnelle [24]

## VII.5 Caractérisation des additifs : dégradation thermique et structure

### VII.5.1 Liant Ceravance 6350

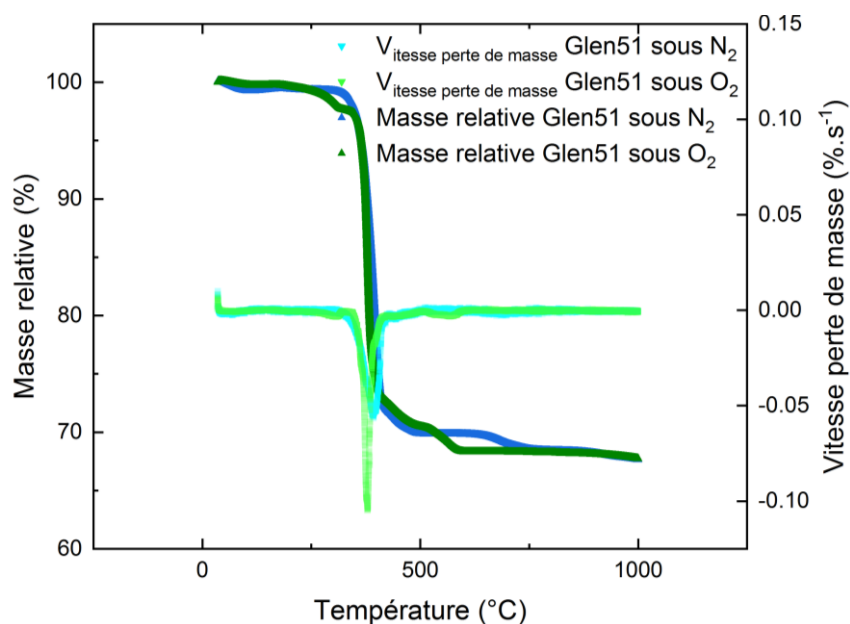


**Figure 92** Evolution de la masse d'échantillon, courbe verte foncée, et de la vitesse de perte de masse, courbe verte claire, pour le Ceravance 6350, sous balayage d'oxygène (30 mL.min<sup>-1</sup>), respectivement bleue foncée et bleue claire pour le balayage d'azote (55 mL.min<sup>-1</sup>)

Le liant Ceravance 6350 de Dow, est un méthylhydroxyéthyle de cellulose. Après dégradation, ses cendres résiduelles sont de 2,6% sous atmosphère oxydante (O<sub>2</sub>) et 8,2% sous atmosphère inerte de diazote (N<sub>2</sub>). Sa dégradation thermique commence aux alentours de 250°C après une légère élimination d'eau autour des 100°C.

### VII.5.2 Dispersant Glenium 51

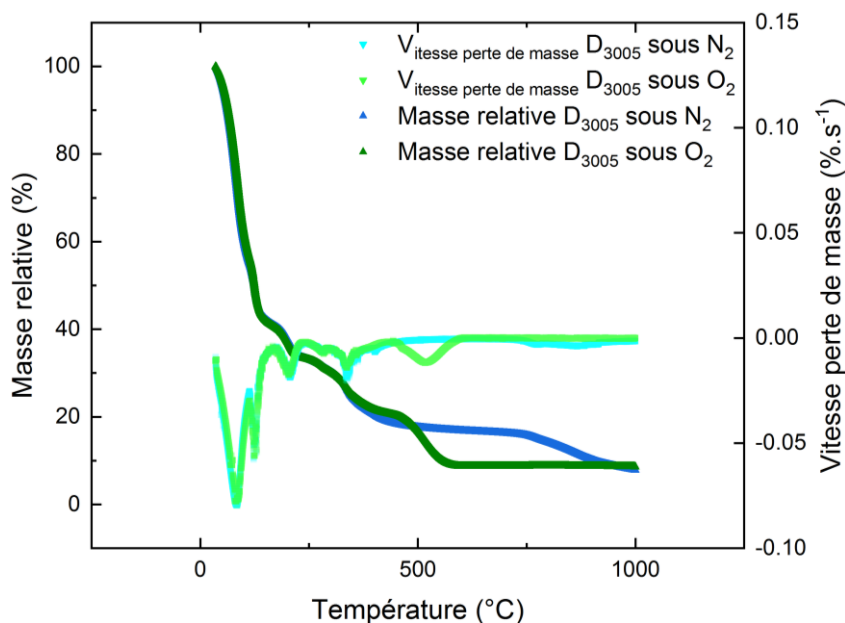
Le dispersant Masterglenium 51 de BASF, est un copolymère en peigne à chaîne principale de polycarboxylate. Celui-ci présente des taux de cendres résiduelles relativement élevée avec 65,5% de la masse initiale, tant sous atmosphère oxydante qu'inerte. Cet additif commence à se dégrader à 350°C



**Figure 93** Evolution de la masse d'échantillon, courbe verte foncée, et de la vitesse de perte de masse, courbe verte claire, pour le Masterglenium 51, sous balayage d'oxygène ( $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ), respectivement bleue foncée et bleue claire pour le balayage d'azote ( $55 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ )

### VII.5.3 Dispersant Duramax D-3005

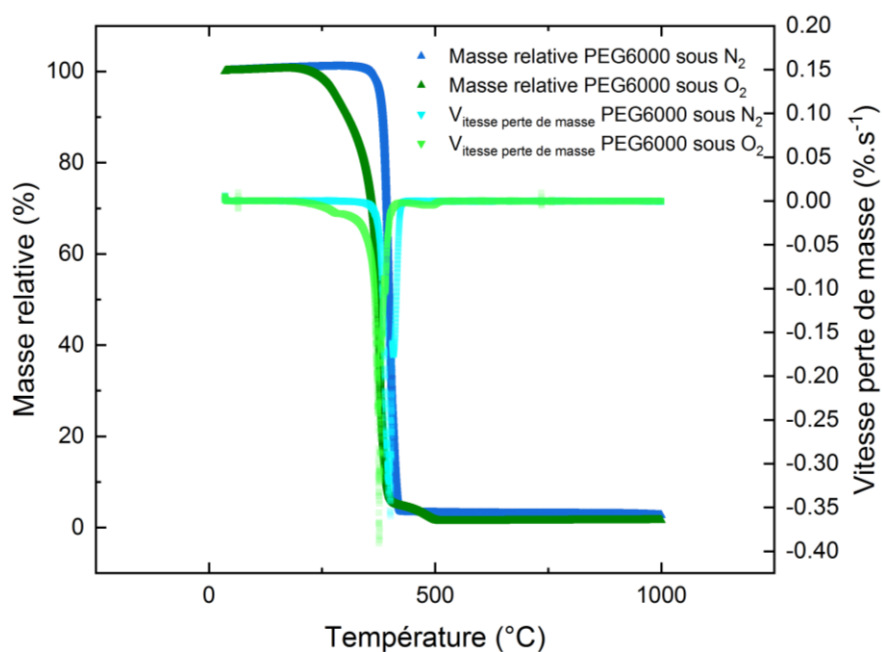
Le dispersant Duramax D-3005 de DOW, un polyméthylméthacrylate d'ammonium, présente des taux de cendres résiduelles de 5,8% sous atmosphère inerte et 5,9% sous atmosphère oxydante. Le Duramax D-3005 se dégrade très tôt dès  $50^\circ\text{C}$  et en plusieurs étapes, à  $150^\circ\text{C}$ , à  $200^\circ\text{C}$  puis à  $300^\circ\text{C}$  et  $500^\circ\text{C}$ . La dégradation s'effectuant vers  $500^\circ\text{C}$  sous atmosphère oxydante est décalée à  $750^\circ\text{C}$  en atmosphère neutre.



**Figure 94** Evolution de la masse d'échantillon, courbe verte foncée, et de la vitesse de perte de masse, courbe verte claire, pour le Duramax D-3005, sous balayage d'oxygène ( $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ), respectivement bleue foncée et bleue claire pour le balayage d'azote ( $55 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ )

### VII.5.4 Liant polyéthylène glycol 6000

Le polyéthylène glycol de masse molaire 6000 g.mol<sup>-1</sup> se dégrade entièrement sous atmosphère oxydante et conserve 1% de cendres résiduelles sous atmosphère inerte. Il commence à se dégrader à 250°C sous air et 350°C sous atmosphère neutre.



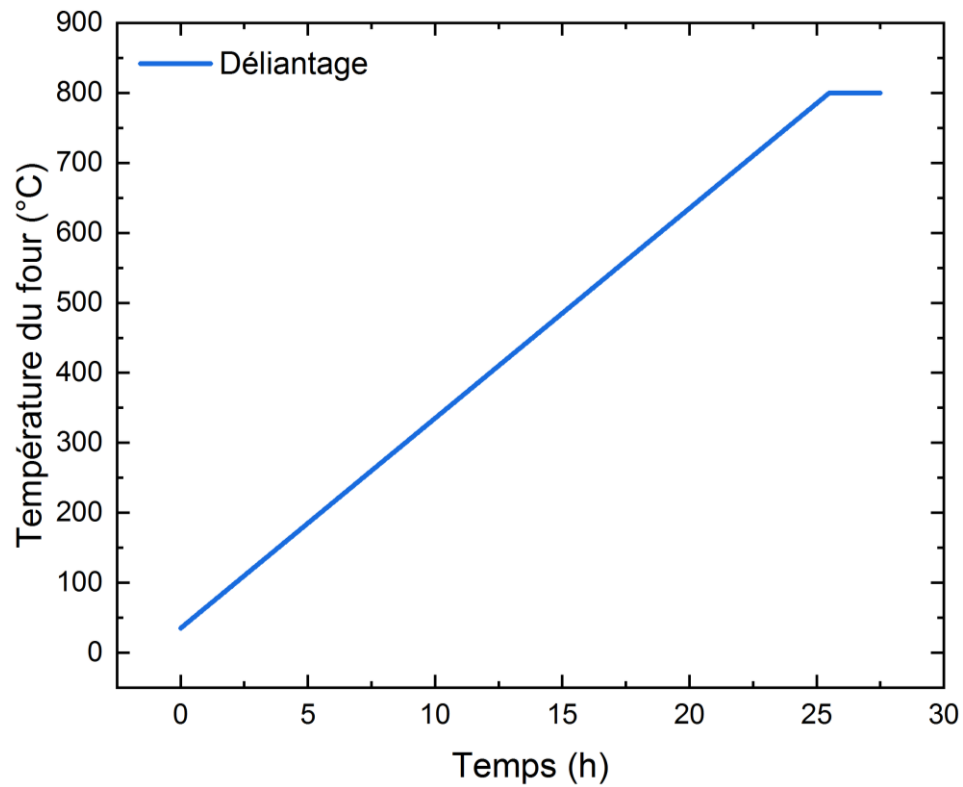
**Figure 95** Evolution de la masse d'échantillon, courbe verte foncée, et de la vitesse de perte de masse, courbe verte claire, pour le PEG6000, sous balayage d'oxygène (30 mL.min<sup>-1</sup>), respectivement bleue foncée et bleue claire pour le balayage d'azote (55 mL.min<sup>-1</sup>)

## VII.6 Données géométriques des filières

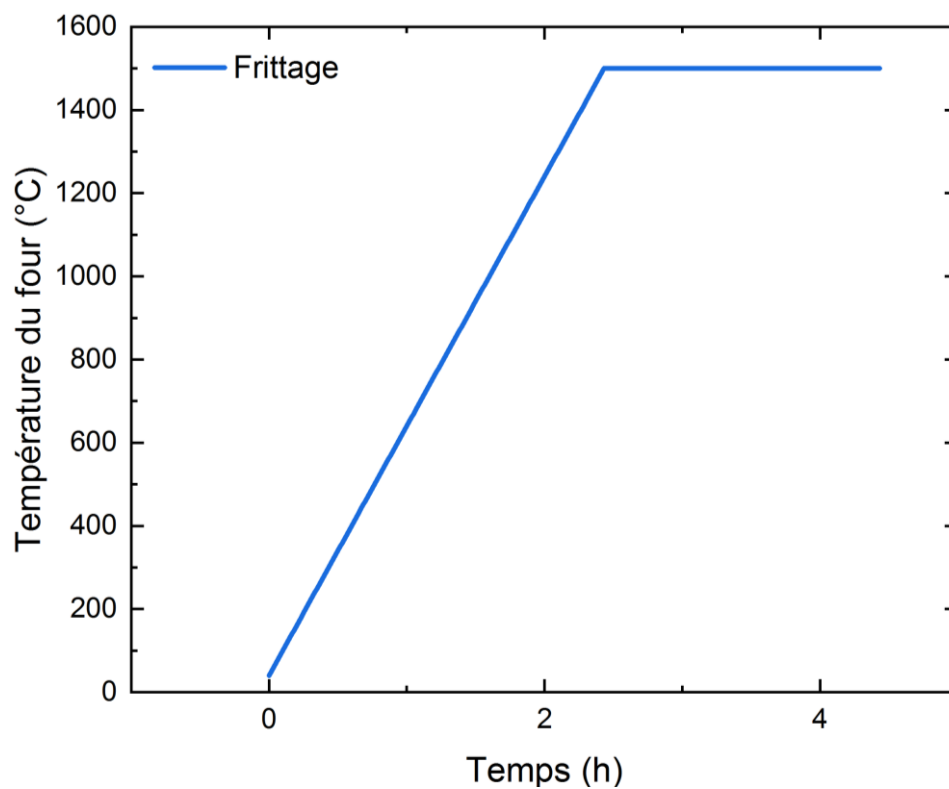
| Appareil de mesure                              | Diamètre de filière (mm) | Longueur de filière (mm) |
|-------------------------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| <b>RH2000<br/>Malvern</b>                       | 1                        | 8                        |
|                                                 |                          | 0,25                     |
|                                                 | 2                        | 8                        |
|                                                 |                          | 0,25                     |
|                                                 | 4                        | 8                        |
|                                                 |                          | 0,25                     |
| <b>RhéoART</b>                                  | 0,93                     | 3,72                     |
|                                                 |                          | 7,44                     |
|                                                 |                          | 14,88                    |
|                                                 | 1,39                     | 0                        |
|                                                 |                          | 5,56                     |
|                                                 |                          | 11,12                    |
|                                                 |                          | 22,24                    |
|                                                 | 2                        | 8                        |
|                                                 |                          | 16                       |
|                                                 |                          | 32                       |
|                                                 |                          | 64                       |
|                                                 | 3                        | 12                       |
|                                                 |                          | 24                       |
|                                                 |                          | 48                       |
| <b>Extrudeuse<br/>piston de<br/>laboratoire</b> | 10                       | 10                       |
|                                                 |                          | 30                       |
|                                                 |                          | 60                       |
| <b>TOTAL (≠)</b>                                | 7                        | 23                       |

**Tableau 11** Dimensions des différentes filières de capillaire/extrusion utilisées dans la thèse

## VII.7 Traitements thermiques : déliantage et frittage

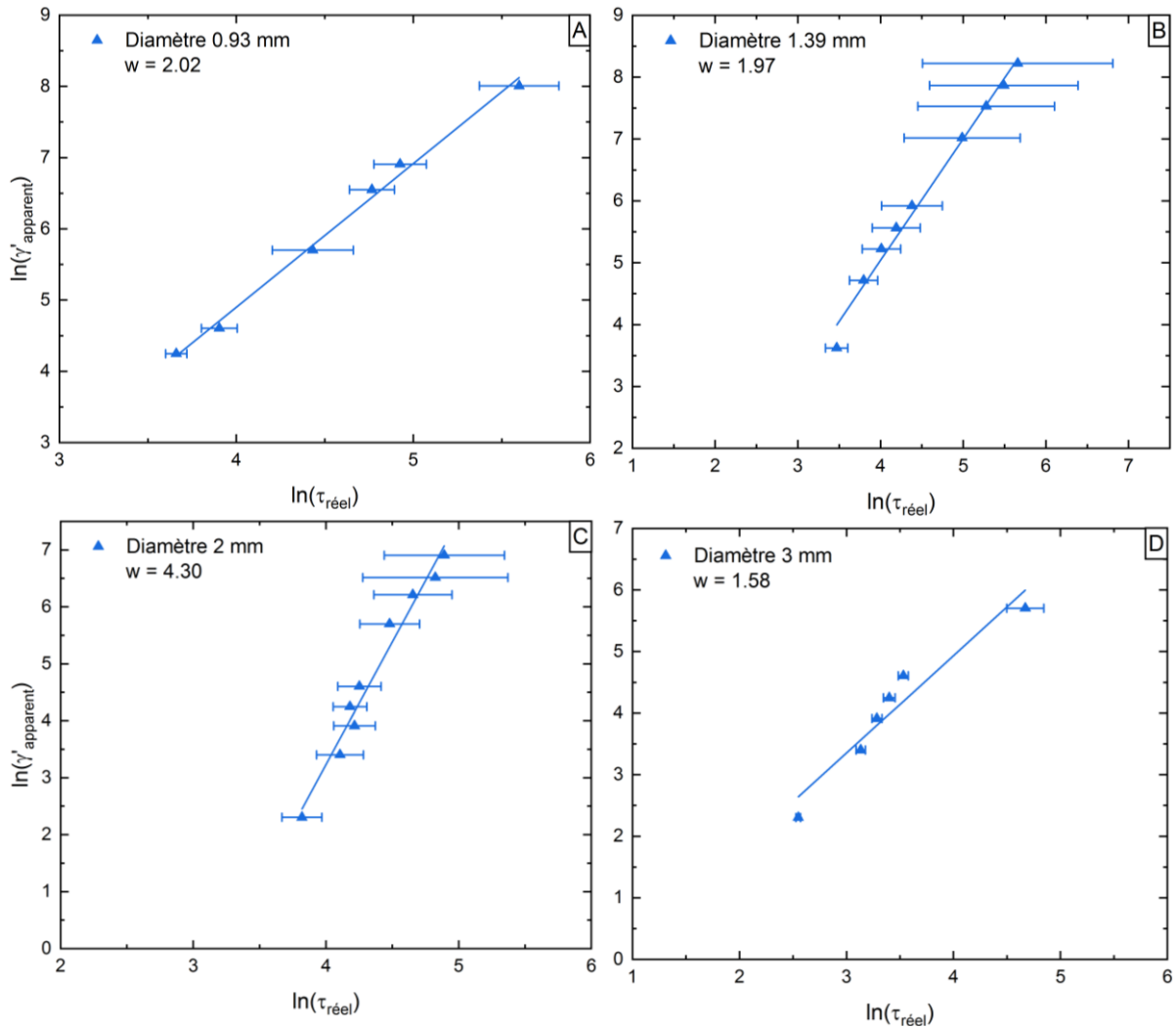


**Figure 96** Evolution de la température pendant le déliantage, augmentation de 0,5°C.min<sup>-1</sup>, palier de 2h, retour à T<sub>ambiante</sub> avec l'inertie



**Figure 97** Evolution de la température pendant le frittage, augmentation de 10°C.min<sup>-1</sup>, palier de 2h, retour à T<sub>ambiante</sub> avec l'inertie

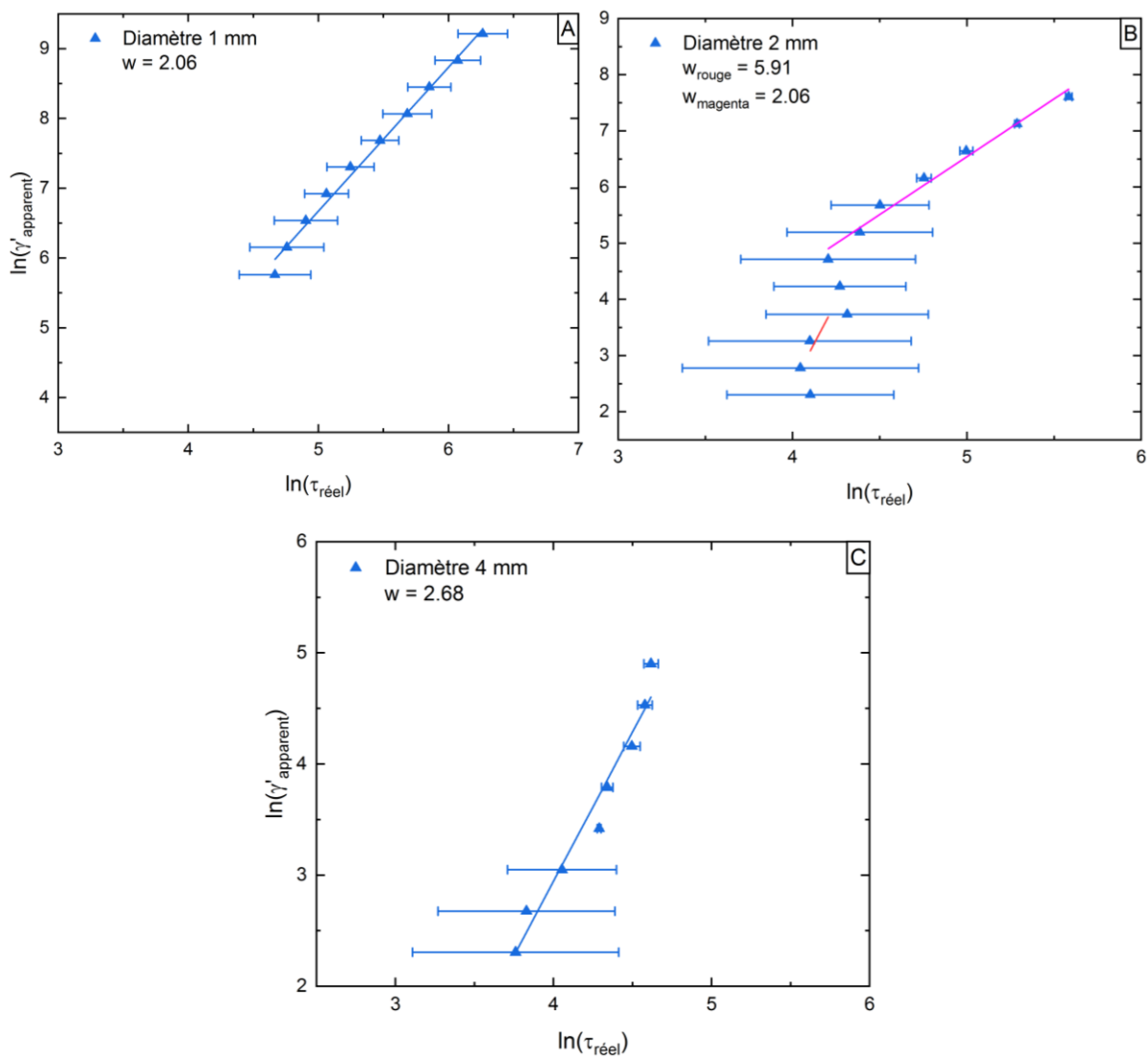
## VII.8 Corrections de Weissenberg-Rabinowitsch



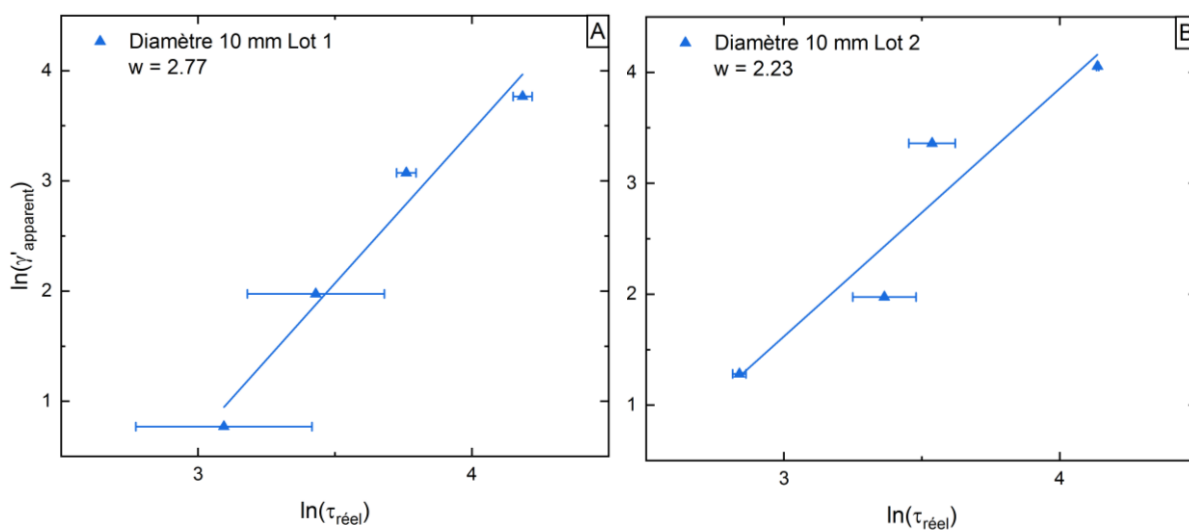
**Figure 98** Détermination du coefficient  $w$  pour les corrections de Weissenberg-Rabinowitsch pour les filières du rhéomètre capillaire RhéoART, A) Diamètre 0,93 mm, longueurs 3,72 mm, 7,44 mm et 14,88 mm, B) Diamètre 1,39 mm, longueurs 0 mm, 5,56 mm, 11,12 mm et 22,24 mm, C) Diamètre 2 mm, longueurs 8 mm, 16 mm, 32 mm et 64 mm, D) Diamètre 3 mm, longueurs 12 mm, 24 mm et 48 mm, courbe de tendance respective en trait plein

Le calcul des vitesses de cisaillement suppose le fluide newtonien, donc un profil de vitesse parabolique dans le capillaire. La correction de Weissenberg-Rabinowitsch éq (16), rend compte du caractère non-newtonien du fluide étudié. Pour la plupart des filières, la courbe de tendance représentait suffisamment fidèlement les points expérimentaux pour qu'une unique valeur de pente,  $w$ , soit utilisée dans les corrections. Dans le cas des filières de 2 mm de diamètre du RH2000, Figure 99 B, deux pentes ont été observées. Les points expérimentaux et les régressions linéaires effectuées sont donnés Figure 98, Figure 99, et Figure 100.

$$\dot{\gamma}_w = \frac{1}{4} \dot{\gamma}_{app} [3 + w] \quad (16)$$



**Figure 99** Détermination du coefficient  $w$  pour les corrections de Weissenberg-Rabinowitsch pour les filières du rhéomètre capillaire RH2000, A) Diamètre 1 mm, longueurs 0,25 mm et 8 mm, B) Diamètre 2 mm, longueurs 0,25 mm et 8 mm, C) Diamètre 4 mm, longueurs 0,25 mm et 8 mm, courbe de tendance respective en trait plein

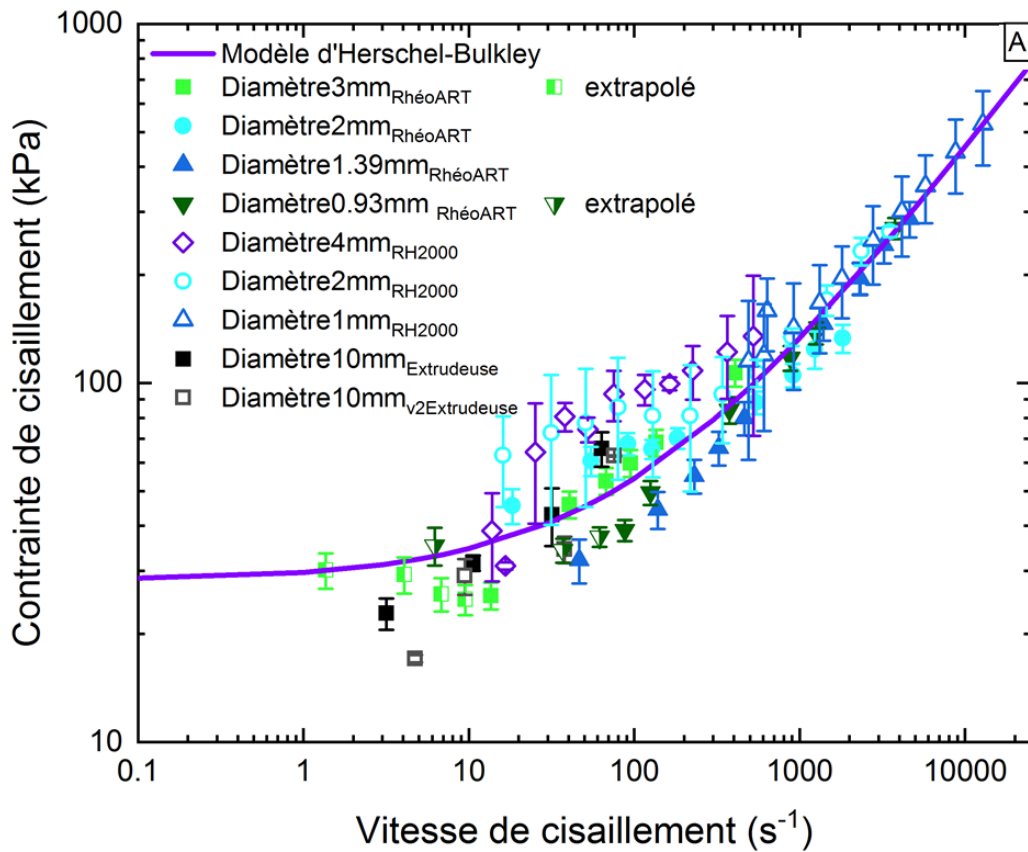


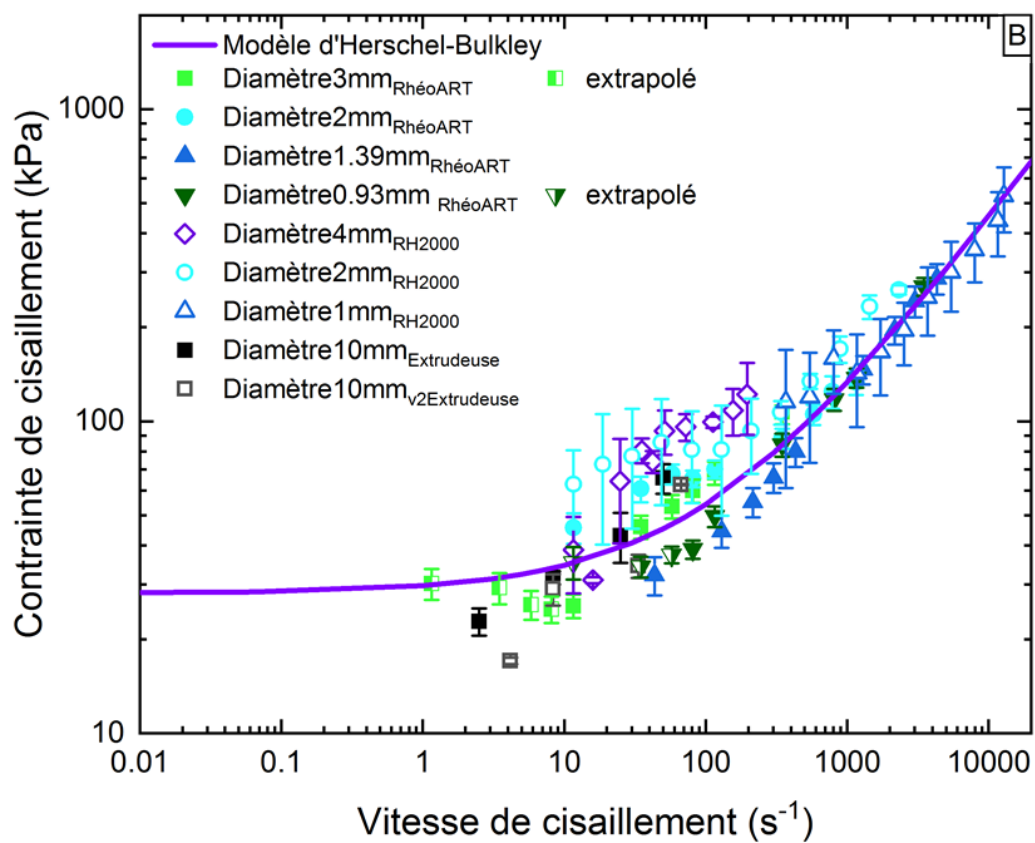
**Figure 100** Détermination du coefficient  $w$  pour les corrections de Weissenberg-Rabinowitsch pour les filières de l'extrudeuse piston de laboratoire A) Lot de poudres n°1 Diamètre 10mm, longueurs 10mm, 30mm et 60mm, courbe de tendance respective en trait plein B) Idem, Lot n°2

Les corrections de Weissenberg-Rabinowitsch peuvent aussi être réalisées à posteriori à l'aide de la pente  $n$  déterminée dans le modèle d'Herschel-Bulkley. En effet

$$w = \frac{1}{\frac{d \ln(\tau_{réel})}{d \ln(\dot{\gamma}_{app})}} \approx \frac{1}{n} \quad (16 \text{ bis})$$

Les graphiques obtenus au travers des deux méthodologies de correction du profil de vitesse sont donnés sur la Figure 101. Un décalage vers les vitesses de cisaillement plus faibles est légèrement perceptible sur la Figure 101 B, avec la correction faisant appel à l'indice de pseudo-plasticité  $n$  du modèle d'Herschel-Bulkley.





**Figure 101** Compilations des contraintes de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement avec corrections de Weissenberg-Rabinowitsch A) pour chaque rapport d'aspect de filière B) avec la pente  $n$  du modèle d'Herschel-Bulkley

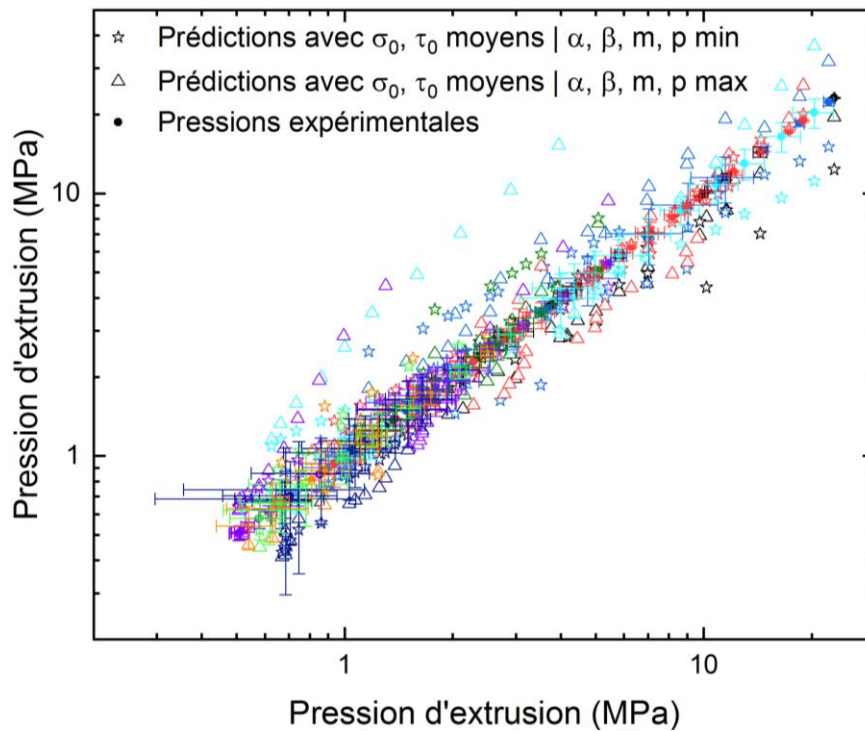
## VII.9 Variabilité des prédictions avec différentes combinaisons de paramètres du modèle de Benbow-Bridgwater

| $\sigma_0$ (MPa) | $\alpha$ (MPa.m <sup>-m</sup> .s <sup>m</sup> ) | m     | $\tau_0$ (Mpa) | $\beta$ (MPa.m <sup>-p</sup> .s <sup>p</sup> ) | p     |                                                                |
|------------------|-------------------------------------------------|-------|----------------|------------------------------------------------|-------|----------------------------------------------------------------|
| 0,148            | 1,143                                           | 0,882 | 0,027          | 0,377                                          | 0,651 | Moyenne                                                        |
| 0,185            | 0,202                                           | 0,986 | 0,010          | 0,480                                          | 0,619 | Global                                                         |
| 0,062            | 0,833                                           | 0,231 | 0,025          | 0,162                                          | 0,240 | Déviation standard                                             |
| 0,148            | 1,977                                           | 1,113 | 0,027          | 0,539                                          | 0,892 | $\sigma_0, \tau_0$ moyens  <br>{ $\alpha, \beta, m, p$ } +     |
| 0,148            | 0,310                                           | 0,651 | 0,027          | 0,215                                          | 0,411 | $\sigma_0, \tau_0$ moyens  <br>{ $\alpha, \beta, m, p$ } -     |
| 0,086            | 1,143                                           | 0,882 | 0,002          | 0,377                                          | 0,651 | { $\sigma_0, \tau_0$ } -   moyens<br>{ $\alpha, \beta, m, p$ } |
| 0,209            | 1,143                                           | 0,882 | 0,052          | 0,377                                          | 0,651 | { $\sigma_0, \tau_0$ } +   moyens<br>{ $\alpha, \beta, m, p$ } |
| 0,086            | 1,143                                           | 0,882 | 0,052          | 0,377                                          | 0,651 | $\sigma_0 - \tau_0$ +   moyens<br>{ $\alpha, \beta, m, p$ }    |
| 0,209            | 1,143                                           | 0,882 | 0,002          | 0,377                                          | 0,651 | $\sigma_0 + \tau_0$ -   moyens<br>{ $\alpha, \beta, m, p$ }    |

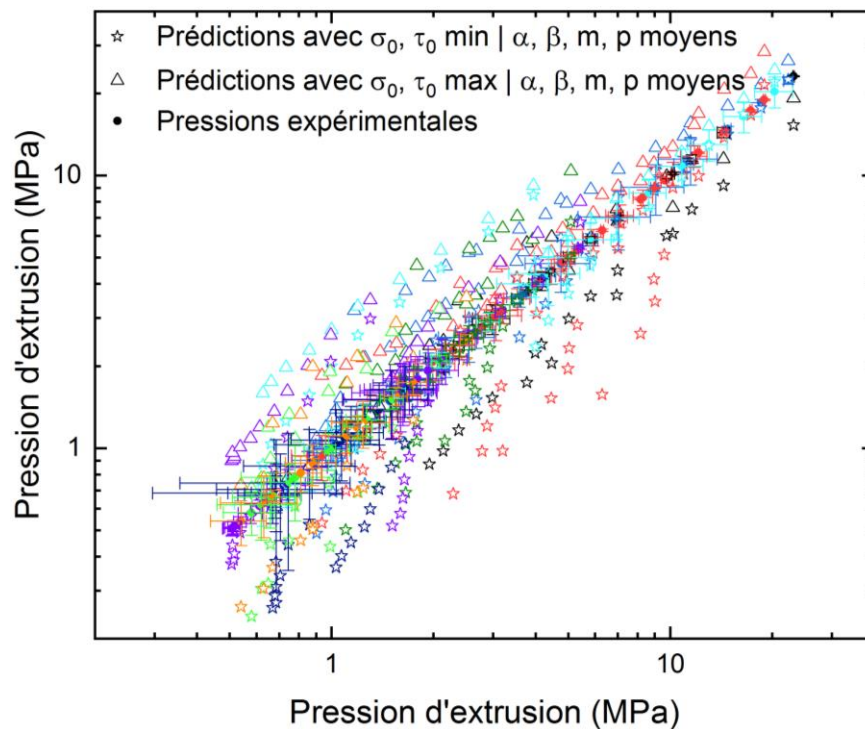
**Tableau 12** Regroupement des différentes valeurs des paramètres utilisés dans les prédictions de la Figure 47 et de cette section

Comme évoqué dans la section III.2.2, à chaque diamètre de filière est associé un jeu de paramètres du modèle de Benbow-Bridgwater. Afin d'étudier la sensibilité du modèle à ses différents paramètres, plusieurs combinaisons ont été regardées. Les combinaisons étudiées reprennent les valeurs moyennes des paramètres et leurs valeurs maximales ou minimales, correspondant respectivement à la valeur moyenne plus ou moins l'écart-type sur le(s) paramètre(s) regardés.

Sur la Figure 102 les paramètres utilisés sont le seuil plastique en entrée,  $\sigma_0$ , et la contrainte de cisaillement aux parois,  $\tau_0$ , moyens, et les valeurs maximales de  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $m$  et  $p$  pour les triangles et respectivement minimales pour les étoiles. Les prédictions obtenues sont plus éloignées en prenant les valeurs maximales des paramètres  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $m$  et  $p$  mais restent suffisamment proche lorsque les valeurs minimales de ces paramètres sont utilisées. Sur la Figure 103, ce sont les valeurs minimales et maximales de  $\sigma_0$  et  $\tau_0$  qui sont utilisées, tandis que les paramètres  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $m$  et  $p$  sont pris comme leur valeur moyenne. Il est alors criant que les prédictions sont bien plus mauvaises avec les valeurs extrêmes des paramètres  $\sigma_0$  et  $\tau_0$ , ce qui suggère que le modèle est plus sensible à ces paramètres, qu'aux quatre autres, qui sont, on le rappelle, des paramètres empiriques sans base physique.



**Figure 102** Pressions expérimentales sur la droite  $x=y$  avec leurs barres d'erreurs selon  $x$  et  $y$  en cercles pleins; en noir diamètre de filière 0,93 mm, bleu 1,39 mm, rouge 2 mm (RhéoART), vert foncé 3 mm, cyan 1 mm, violet 2 mm (RH2000), bleu foncé 4 mm, vert clair et orange 10 mm, respectivement prédiction du modèle de Benbow-Bridgwater avec  $\sigma_0$  et  $\tau_0$  moyens,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $m$  et  $p$  minimaux en étoile et  $\sigma_0$  et  $\tau_0$  moyens,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $m$  et  $p$  maximaux pour les triangles

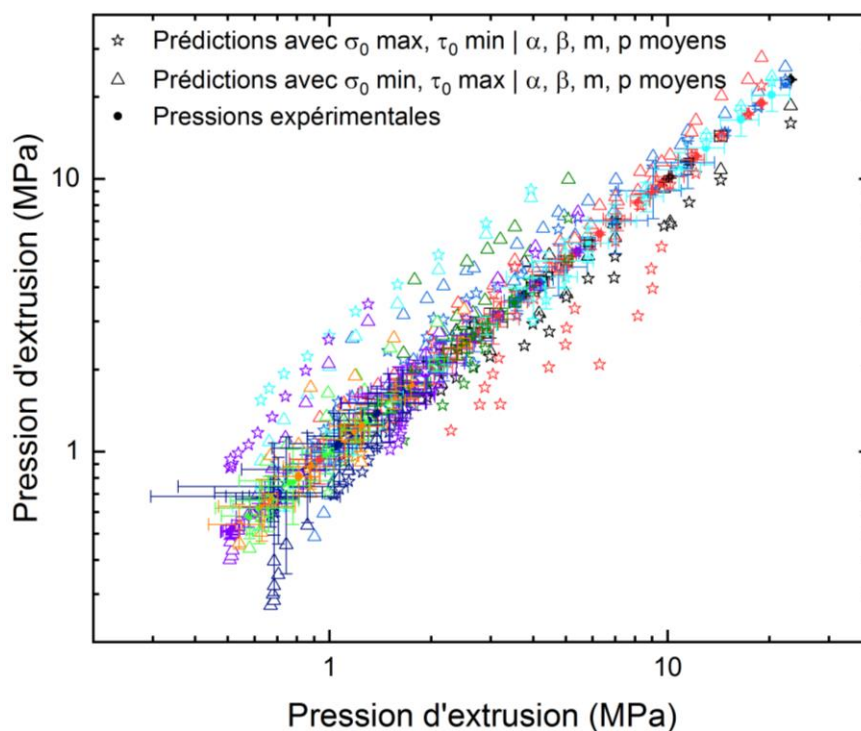


**Figure 103** Pressions expérimentales sur la droite  $x=y$  avec leurs barres d'erreurs selon  $x$  et  $y$  en cercles pleins; en noir diamètre de filière 0,93 mm, bleu 1,39 mm, rouge 2 mm (RhéoART), vert foncé 3 mm, cyan 1 mm, violet 2 mm (RH2000), bleu foncé 4 mm, vert clair et orange 10 mm, respectivement prédiction du modèle de Benbow-Bridgwater avec  $\sigma_0$  et  $\tau_0$  minimaux et  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $m$  et  $p$  moyens en étoile et  $\sigma_0$  et  $\tau_0$  maximaux,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $m$  et  $p$  moyens pour les triangles

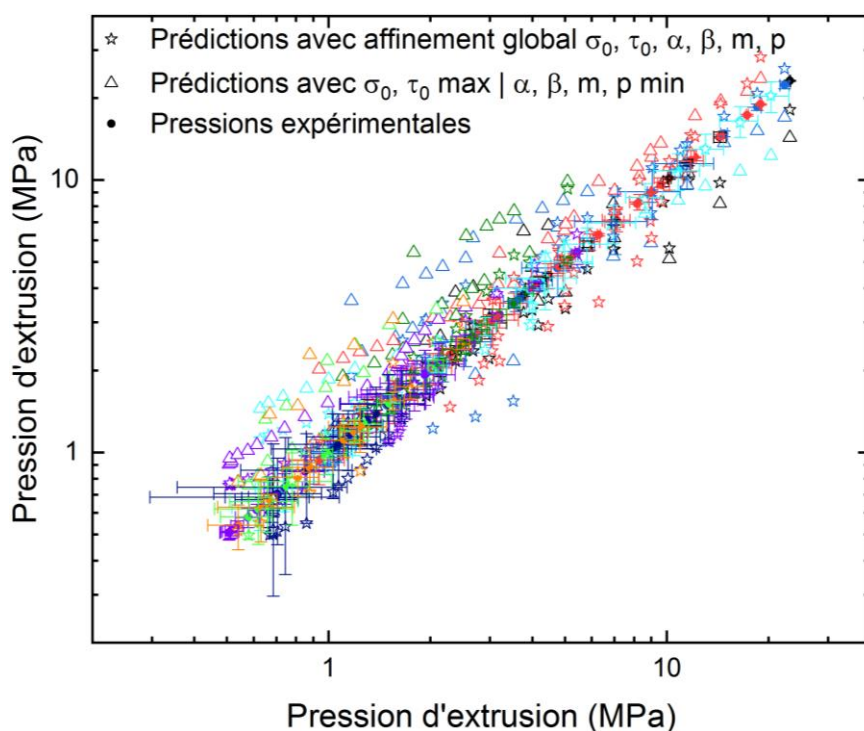
Afin de confirmer que le modèle de Benbow-Bridgwater est plus sensible aux paramètres  $\sigma_0$  et  $\tau_0$ , une autre combinaison de prédiction est proposée, où  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $m$  et  $p$  prennent leur valeur moyenne, tandis que  $\sigma_0$  et  $\tau_0$  sont pris alternativement maximaux et minimaux. Dans ces prédictions de la Figure 104, il apparaît clairement que celles-ci sont mauvaises. Lorsque le seuil en entrée  $\sigma_0$  est minimal et la contrainte de cisaillement  $\tau_0$  est maximale, en triangle, les pressions les plus basses ont tendances à être sous-estimées tandis que les pressions les plus hautes sont surestimées. A contrario pour les prédictions en étoiles, où  $\sigma_0$  est maximal et  $\tau_0$  est minimal, ce sont les pressions faibles qui sont surestimées et les pressions élevées qui sont sous-estimées. Ces résultats sont logiques puisque le seuil contribue majoritairement à la pression totale pour les filières les plus larges et à basse vitesse, donc les pressions les plus faibles, alors que la contrainte de cisaillement rend compte des dissipations visqueuses aux plus fortes vitesses et dans les capillaires les plus fins.

Ces prédictions montrent à nouveau que le modèle semble plus sensible à ces deux paramètres qu'aux quatre autres. En effet leurs variations entraînent des prédictions bien plus éloignées des pressions expérimentales que dans la Figure 102 où les paramètres  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $m$  et  $p$  étaient pris minimaux et maximaux. Toutefois, les prédictions où ces quatre paramètres étaient maximaux semblent elles aussi trop éloignées de celles mesurées. Une dernière prédiction en triangles Figure 105 propose une combinaison où  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $m$  et  $p$  sont pris minimaux, et  $\sigma_0$  et  $\tau_0$  maximaux pour tenter d'améliorer les prédictions des Figure 102 et Figure 103, sans succès. La meilleure prédiction, représentée en étoiles, est obtenue par un affinement global des paramètres du modèle.

En conclusion, bien que le modèle de Benbow-Bridgwater semble plus sensible aux paramètres  $\sigma_0$  et  $\tau_0$ , l'obtention d'autant de jeux de paramètres différents pour chaque diamètre complique l'interprétation des données et l'utilisation de ce modèle. Il reste une bonne première approximation des paramètres matériaux de la pâte, comme son seuil en entrée et la contrainte de cisaillement dans la filière, mais n'est pas suffisamment précis. Pour un jeu unique de diamètre, ce modèle permettra à priori d'étudier plusieurs formulations différentes, en revanche lorsque l'étude est poussée à d'autres diamètres de filières, il convient d'utiliser un modèle plus robuste et reposant uniquement sur des paramètres ayant un sens physique certain.



**Figure 104** Pressions expérimentales sur la droite  $x=y$  avec leurs barres d'erreurs selon  $x$  et  $y$  en cercles pleins; en noir diamètre de filière 0,93 mm, bleu 1,39 mm, rouge 2 mm (RhéoART), vert foncé 3 mm, cyan 1 mm, violet 2 mm (RH2000), bleu foncé 4 mm, vert clair et orange 10 mm, respectivement prédiction du modèle de Benbow-Bridgwater avec  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $m$  et  $p$  moyens,  $\sigma_0$  maximal et  $\tau_0$  minimal en étoile, respectivement  $\sigma_0$  minimal,  $\tau_0$  maximal et  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $m$  et  $p$  moyens en triangle



**Figure 105** Pressions expérimentales sur la droite  $x=y$  avec leurs barres d'erreurs selon  $x$  et  $y$  en cercles pleins; en noir diamètre de filière 0,93 mm, bleu 1,39 mm, rouge 2 mm (RhéoART), vert foncé 3 mm, cyan 1 mm, violet 2 mm (RH2000), bleu foncé 4 mm, vert clair et orange 10 mm, respectivement prédiction du modèle de Benbow-Bridgwater affinement global des paramètres en étoile,  $\sigma_0$  et  $\tau_0$  maximaux et  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $m$  et  $p$  minimaux en triangle

## VII.10 Discussion des modèles de prédiction de la pression associée à la déformation plastique en entrée de filière

Dans sa thèse F-X. Mortreuil [137], développe plusieurs expressions pour la prédiction de la pression d'entrée associée à la déformation plastique en entrée de filière, pour des pâtes d'argile purement plastiques. Ainsi il obtient des expressions variant avec le rapport d'aspect fourreau/filière et/ou avec l'angle formé par une partie convergente en entrée de filière, en fonction de la forme du fourreau et de la filière. Son approche est originale puisqu'elle permet dans le cas d'une pâte purement plastique, de décrire les pressions associées à l'écoulement au travers de géométries parfois complexes, sur un principe de superposition des pressions associées aux différents écoulements.

La Figure 106 reprend notamment les expressions développées par Mortreuil [137], Ait-Mokhtar [138] pour des écoulements au travers de convergents droits. Les prédictions obtenues en fonction du rapport d'aspect  $D/D_0$  et du seuil plastique  $\sigma_0$  montrent des différences relativement faibles. Par ailleurs, les expressions de Ait-Mokhtar et Mortreuil ne prennent pas en compte des effets de vitesse comme les expressions de Benbow-Bridgwater et Adams, or nous considérons que ces aspects sont à prendre en compte. En effet la pâte de cette thèse, ainsi que la majorité des pâtes rencontrées dans la littérature, semblent être plus visco-plastiques que plastiques.

$$P_{plastEntree,Mortreuil} = 2\sigma_0 \cdot 4,82 \cdot \left(1 - \frac{D}{D_0}\right) \quad (A.2)$$

$$P_{plastEntree,AitMokhtar} = 2\sigma_0 \cdot (\pi + 2) \cdot \left(1 - \frac{D}{D_0}\right) \quad (A.3)$$

$$P_{plastEntree,BenbowBridgwater-Adams} = 2\sigma_0 \ln\left(\frac{D_0}{D}\right) \quad (A.4)$$

De même la convergence cônica considérée au travers du modèle d'Adams et Basterfield [58], l'est aussi par Mortreuil à l'aide du demi-angle  $\theta_{max}$  formé par les parois du convergent, mais à nouveau, ne prend pas en compte les effets de vitesse.

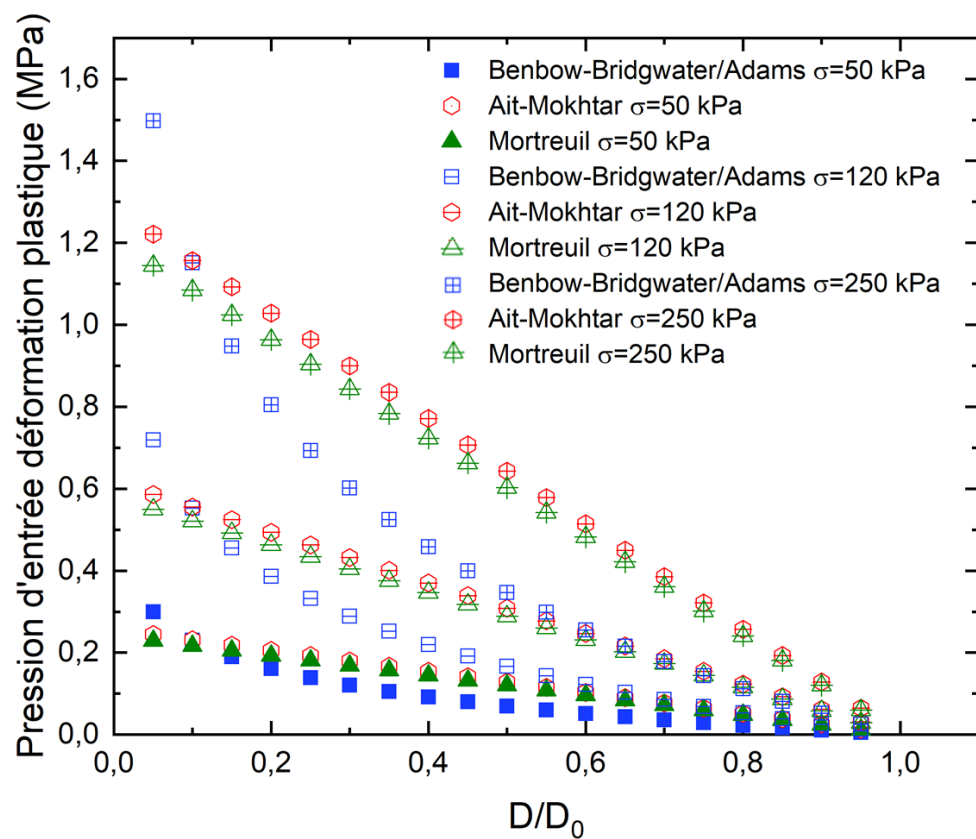


Figure 106 Prédiction de la pression associée à la déformation plastique en entrée de filière, comparaison des termes de Benbow-Bridgwater [40], Mortreuil [137] et Ait-Mokhtar [138]

### VII.11 Longueurs des écoulements entre le capteur et la zone d'écoulement convergent vers la filière

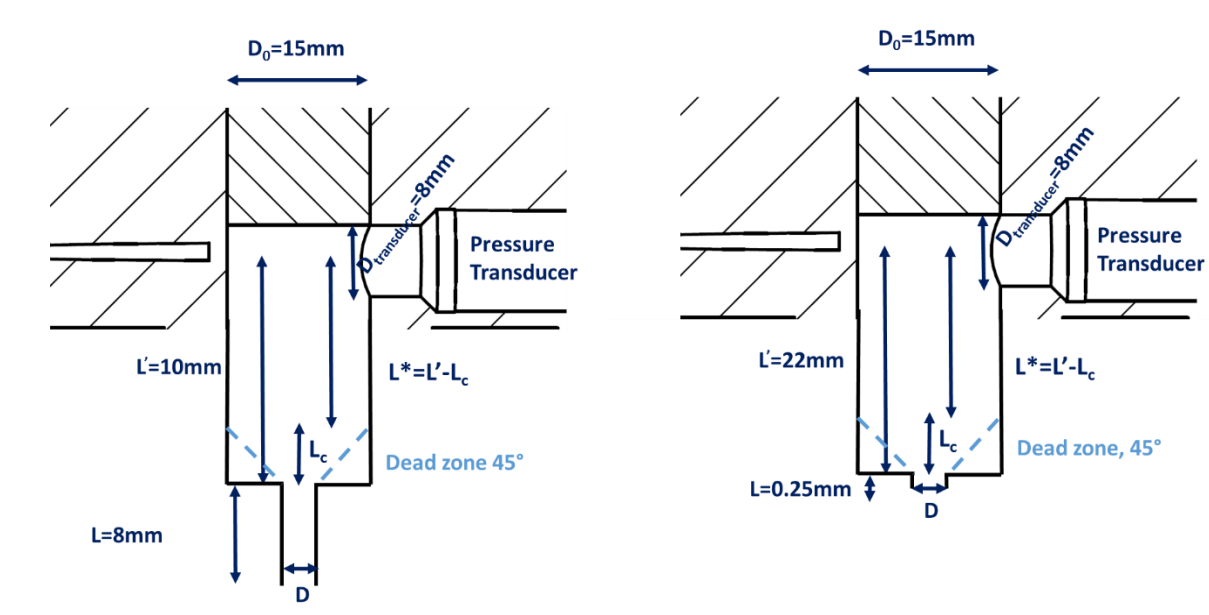
| Appareil de mesure | Diamètre de filière (mm) | Longueur de filière (mm) | Longueur d'écoulement supplémentaire (mm) | Pression associée (MPa) |
|--------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------------------------|-------------------------|
| RH2000 Malvern     | 1                        | 8                        | 15                                        | 0,12                    |
|                    |                          | 0,25                     | 3                                         | 0,02                    |
|                    | 2                        | 8                        | 15,5                                      | 0,12                    |
|                    |                          | 0,25                     | 3,5                                       | 0,03                    |
|                    | 4                        | 8                        | 16,5                                      | 0,13                    |
|                    |                          | 0,25                     | 4,5                                       | 0,04                    |
| RhéoART            | 0,93                     | 3,72                     | 13                                        | 0,1                     |
|                    |                          | 7,44                     |                                           |                         |
|                    |                          | 14,88                    |                                           |                         |
|                    | 1,39                     | 0                        | 8                                         | 0,06                    |
|                    |                          | 5,56                     |                                           |                         |
|                    |                          | 11,12                    |                                           |                         |
|                    |                          | 22,24                    |                                           |                         |
|                    | 2                        | 8                        |                                           |                         |
|                    |                          | 16                       |                                           |                         |
|                    |                          | 32                       |                                           |                         |
|                    |                          | 64                       |                                           |                         |
|                    | 3                        | 12                       |                                           |                         |
|                    |                          | 24                       |                                           |                         |
|                    |                          | 48                       |                                           |                         |

**Tableau 13** Regroupement des longueurs d'écoulement du fourreau vers la zone convergente en entrée de filière pour chacune des filières

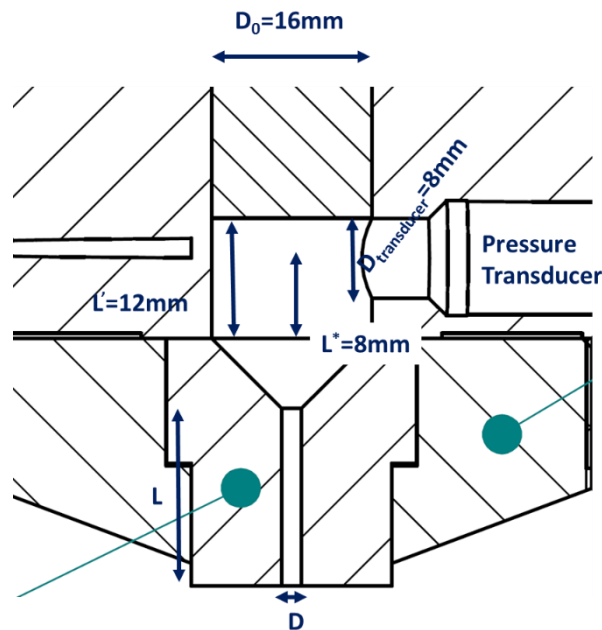
Comme expliqué dans la section III.3, les capteurs de pressions ne sont pas situés directement en amont des filières mais plus haut dans le fourreau. Au vu du seuil plastique important de la pâte étudiée, il a été choisi de considérer le terme de pression supplémentaire du à l'écoulement entre le capteur considéré comme ponctuel et le début de l'écoulement conique convergent vers la filière. Les filières du rhéomètre RH2000 sont plates, ainsi il a fallu calculer la longueur de l'écoulement conique, afin de déterminer la longueur réelle à considérer pour l'écoulement entre le capteur et le début de cette zone. L'angle formé par la pâte dans la zone convergente a été pris comme 45°. Les filières du RhéoART sont déjà coniques avec une pente de 45°, aussi le calcul de la longueur à considérer est direct. Certaines filières, celles de diamètres 0,93 mm, présentent une extension de 5 mm à leur base, ainsi la longueur à considérer est plus grande de ces 5 mm. Les différentes longueurs calculées ainsi que les pressions associées à cette portion d'écoulement sont données dans le Tableau 13.

Les pressions ont été calculées à l'aide d'un modèle d'Herschel-Bulkley considérant le fourreau comme une filière, le terme de vitesse étant très faible, il a été négligé devant le terme de seuil. Avec l'extrudeuse piston de laboratoire, le capteur utilisé est celui de la cellule de compression, aussi cette méthodologie n'est pas applicable avec ce dispositif.

$$P_{correction} = \frac{4L^*}{D_0} \tau_s \quad (A.33)$$



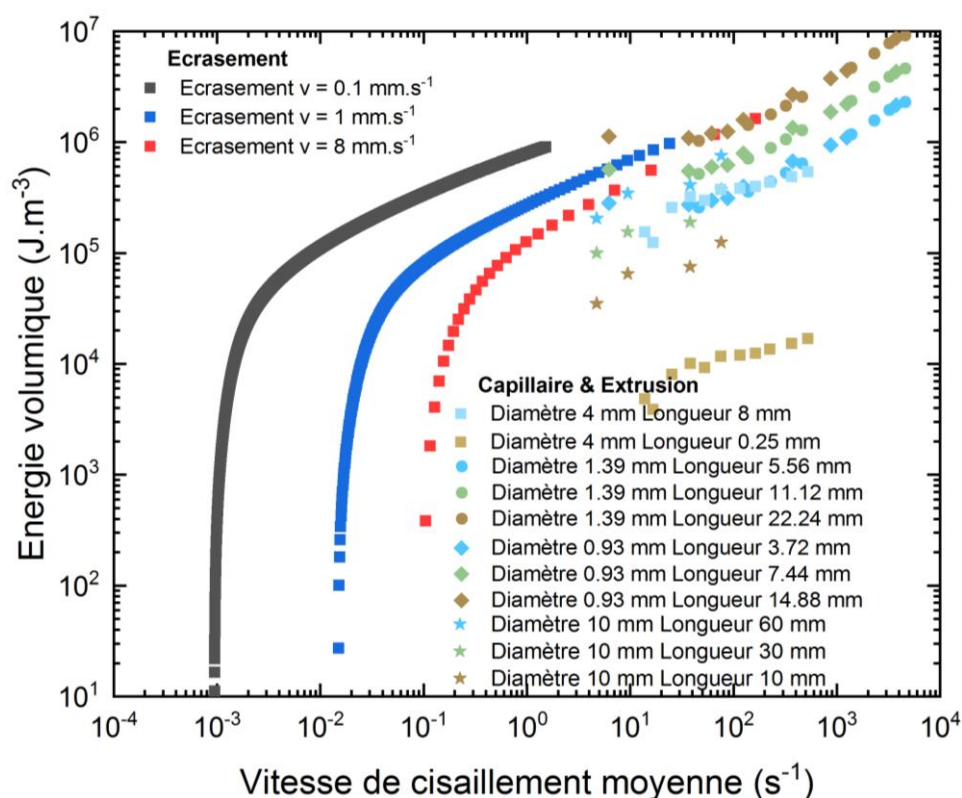
**Figure 107** Schéma des capteurs du rhéomètre RH2000 et illustration de la longueur considérée pour l'écoulement en amont de la zone convergente en entrée de filière



**Figure 108** Schéma des capteurs du rhéomètre RhéoART et illustration de la longueur considérée pour l'écoulement en amont de la zone convergente en entrée de filière

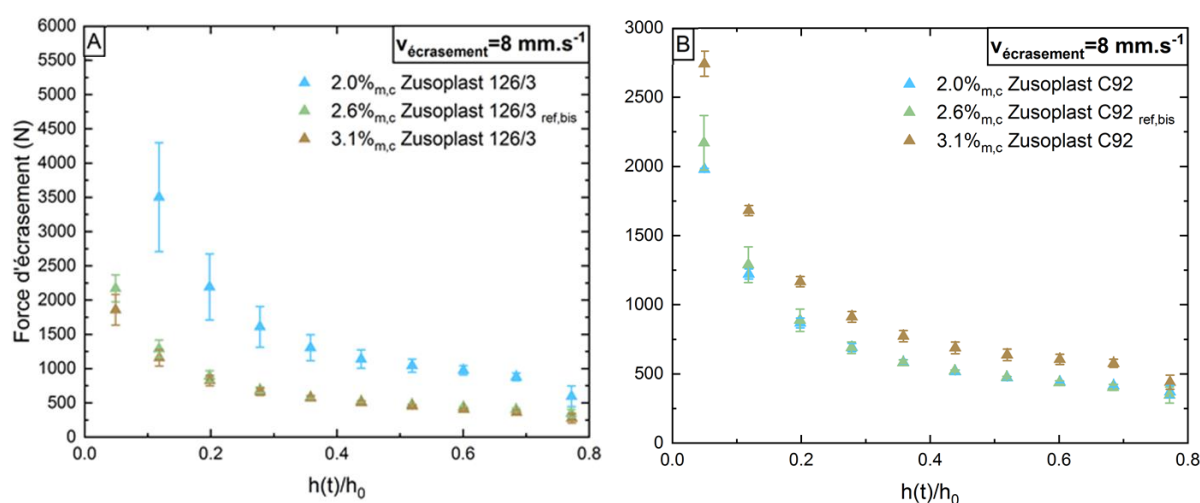
## VII.12 Dissipations énergétiques en fonction des vitesses de cisaillement moyennes

Dans la section III.4.2 avait été évoqué que la représentation des énergies volumiques dissipées dans les différents écoulements de référence, en fonction des vitesses de cisaillement moyennes n'offrait pas une interprétation satisfaisante des données expérimentales. En observant la Figure 109 cela apparaît clairement. Le comportement plastique n'est plus visible par la superposition des courbes d'écrasement aux différentes vitesses, ce qui rend alors impossible la définition d'une frontière entre les régimes d'écoulement plastique et viscoplastique. Par ailleurs la comparaison des données en fonction d'une vitesse de cisaillement moyenne manque de sens puisque les géométries d'essais sont différentes, ce qui implique que la déformation, alias l'historique énergétique, appliqué au matériau diffère d'une configuration à une autre et avec l'évolution du rapport d'aspect des filières. Ces conclusions justifient ainsi la représentation des énergies volumiques en fonction de la déformation moyenne pour la comparaison inter-essais et inter-filières.



**Figure 109** Energies volumiques dissipées lors des essais d'écrasement et en capillaire en fonction des vitesses de cisaillement moyennes associées, carrés colorés pour les filières de diamètres 4 mm, cercles colorés pour celles de 1,39 mm de diamètre, losanges pour celles de 0,93 mm et étoiles pour celles de 10 mm, carrés rouges pour une vitesse d'écrasement de  $8 \text{ mm.s}^{-1}$ , carrés bleus pour une vitesse de  $1 \text{ mm.s}^{-1}$  et carrés noirs pour une vitesse de  $0,1 \text{ mm.s}^{-1}$

## VII.13 Essais d'écrasements et vitesses non représentées dans le manuscrit



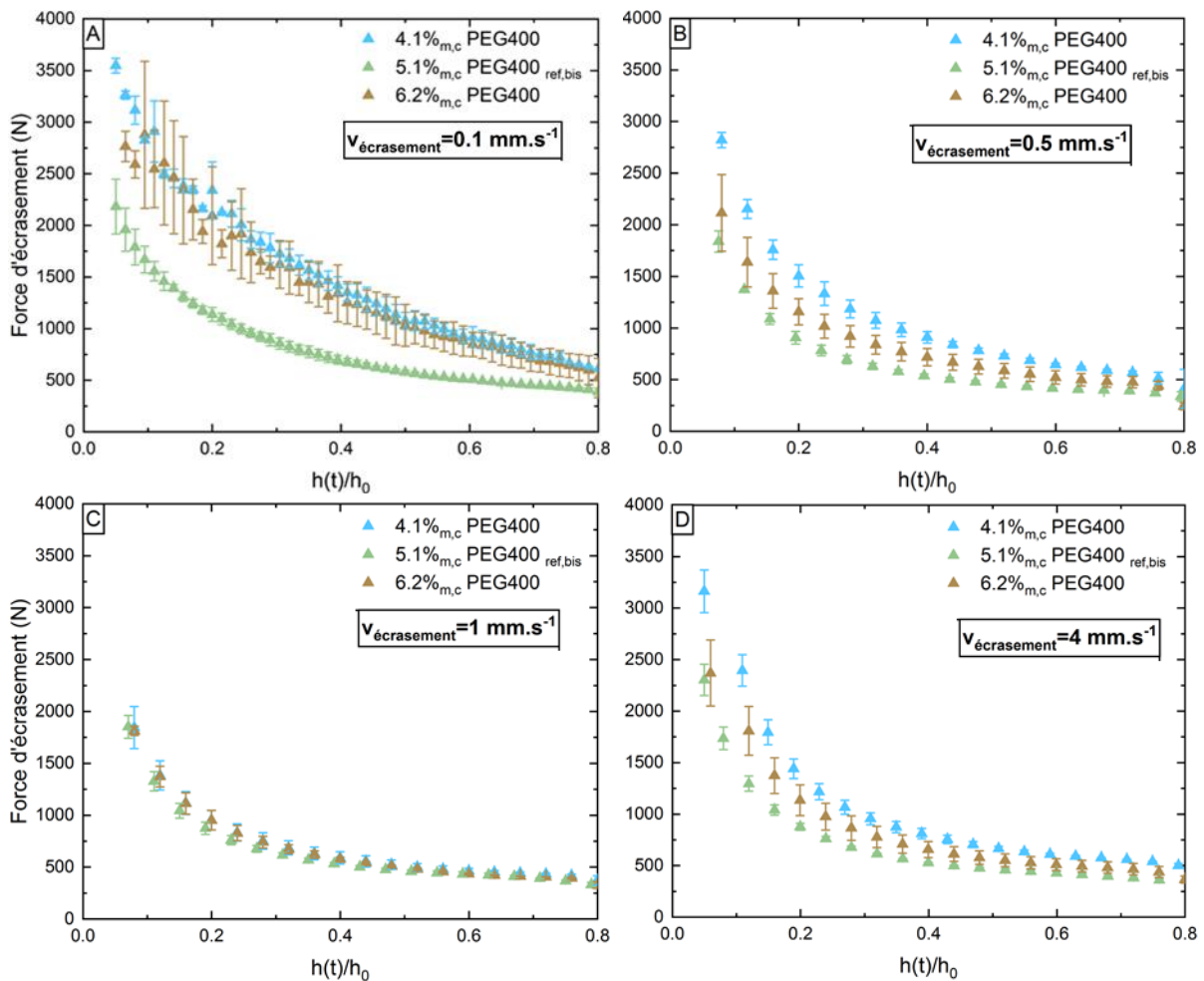
**Figure 110** A : influence de la concentration de la concentration en Zusoplast 126/3 sur les forces d'écrasement pour des concentrations de 2,0%<sub>m,c</sub>, 2,6%<sub>m,c</sub> référence bis, 3,1%<sub>m,c</sub> et à une vitesse d'écrasement de 8 mm.s<sup>-1</sup>, B : idem pour le Zusoplast C92

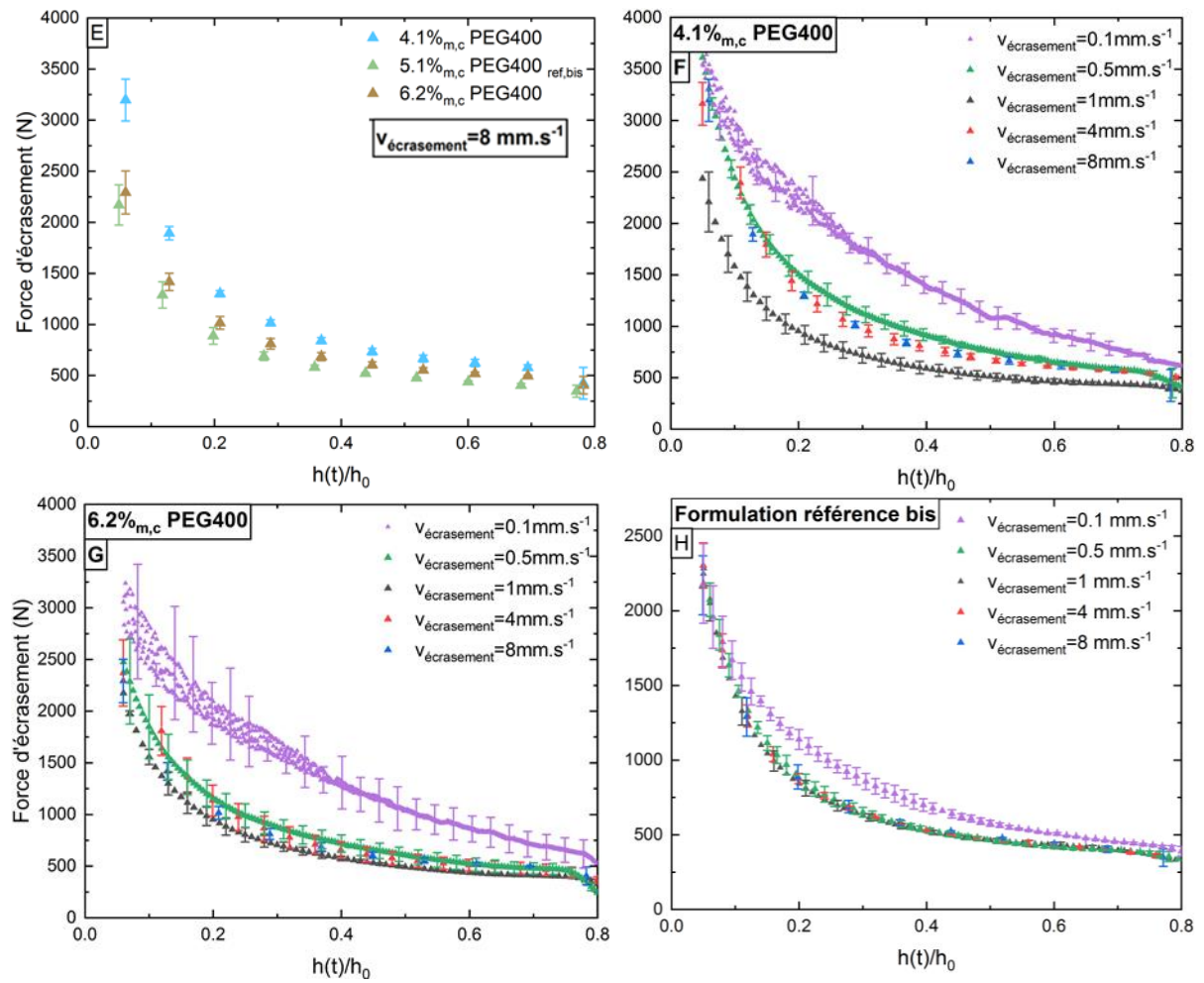
Comme cela avait déjà été conclu section III.4.3.1, cette augmentation de la force d'écrasement avec la diminution de concentration en Zusoplast 126/3, pour une même déformation et à vitesse donnée, Figure 110. A, montre le rôle attendu de **lubrifiant** pour cet additif.

A nouveau et comme conclu section III.4.3.2, l'augmentation de la force d'écrasement avec l'augmentation de la concentration en Zusoplast C92, Figure 110 B, pour une même déformation et à vitesse donnée, montre un rôle de **liant** pour cet additif.

Sur la Figure 111 sont données les variations observées sur les forces d'écrasement lors des variations de concentration en polyéthylène glycol 400, 4,1%<sub>m,c</sub> en bleu, 5,1%<sub>m,c</sub> en vert (celle de la référence bis) et 6,2%<sub>m,c</sub> en marron. Les allures observées aux différentes vitesses n'ont pas été entièrement concluantes. Il semble qu'une concentration de 4,1%<sub>m,c</sub>, donc un défaut de PEG400, entraîne toujours des forces d'écrasement plus importante, Figure 111 A à E. Par ailleurs, sur la Figure 111 F, il semble aussi que les écarts observés aux vitesses d'écrasement les plus faibles, entre les courbes violettes et noires, respectivement obtenues à 0,1 mm.s<sup>-1</sup> et 1 mm.s<sup>-1</sup>, ainsi que pour les courbes vertes et noires, respectivement obtenues à 0,5 mm.s<sup>-1</sup> et 1 mm.s<sup>-1</sup> soient plus important que pour la formulation de référence bis Figure 111 H. Ces deux éléments semblent donc indiquer un probable rôle de **plastifiant** de cet additif.

Le rôle de **liant** pourrait lui aussi être mis en évidence par l'augmentation systématique de la force pour la concentration la plus élevée de 6,2%<sub>m,c</sub> en marron, sur les Figure 111 A à E, comparativement aux concentrations plus faibles en bleu et vert. Toutefois les écarts observés entre les courbes violettes et noires, ainsi que vertes et noires, sur la Figure 111 G, lors des variations de vitesses pour la concentration de 6,2%<sub>m,c</sub> en PEG400 sont troublants car ils semblent indiquer une légère migration de phase liquide, par rapport à la formulation de référence Figure 111 H. Cette migration de phase liquide semble étrange ; bien qu'une augmentation du seuil soit attendue de par l'augmentation de la concentration de liant, elle n'explique pas l'augmentation de la migration de phase liquide par rapport à la concentration de référence sur la Figure 111 H.





**Figure 111** A à E : influence de la concentration de la concentration en polyéthylène glycol 400 sur les forces d'écrasement pour des concentrations de 4,1%<sub>m,c</sub>, 5.1%<sub>m,c</sub> référence bis, 6,2%<sub>m,c</sub> et à vitesse donnée  
F à H : influence de la vitesse d'écrasement sur la force à concentration à 4,1%<sub>m,c</sub>, de polyéthylène glycol 400 pour la F, 6,2%<sub>m,c</sub> pour la G, et 5,1%<sub>m,c</sub> référence bis pour la H

## VII.14 Tentatives d'essais en rhéométrie rotationnelle plan-plan

### VII.14.1 Balayage déformation

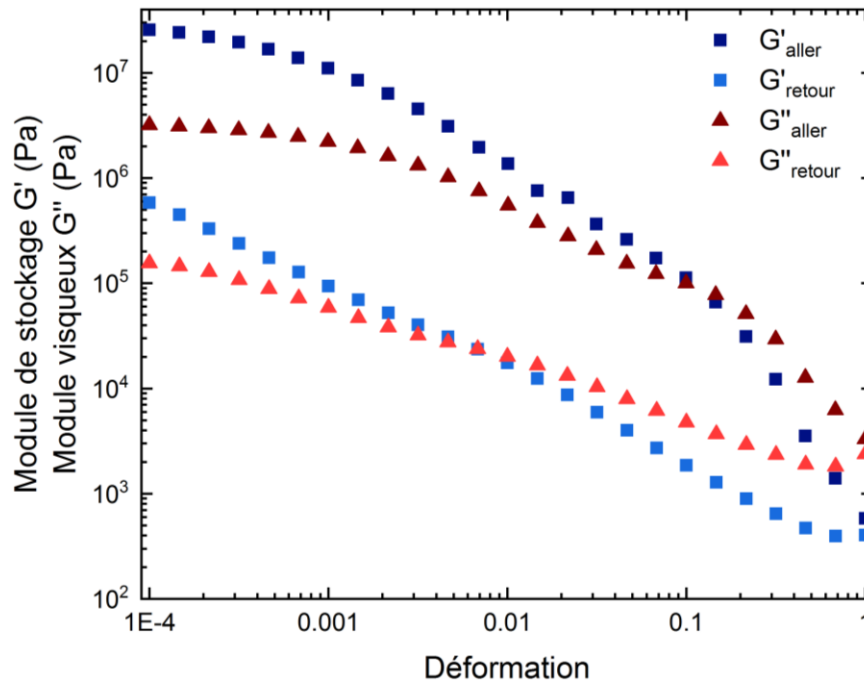


Figure 112 Evolution des modules de stockage et de dissipation lors d'un aller-retour pour un balayage en déformation

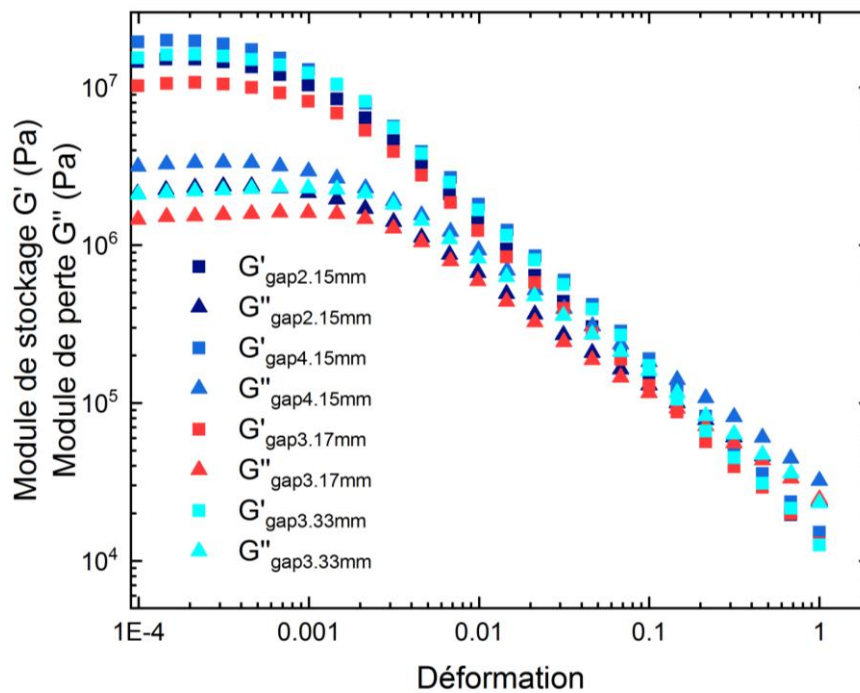


Figure 113 Influence de l'entrefer sur l'évolution des modules de stockage et de dissipation lors d'un balayage en déformation

Quelques essais en rhéométrie rotationnelles plan-plan ont été menés, toutefois même pour des déformations inférieures à 1, une perte du contact s'opérait à l'interface plateau-échantillon, et ce même avec des plateaux sablés ou munis de papiers abrasifs. Ce qui proscrit tout traitement des données obtenues, puisqu'une bande de cisaillement apparaît à l'interface. Néanmoins l'entrefer ne semble pas jouer sur les résultats obtenus, ce qui pourrait corroborer que la bande de cisaillement se situe exactement à l'interface plateau-échantillon et non dans son volume, confirmant ainsi l'impossibilité d'utiliser la rhéométrie rotationnelle usuelle pour caractériser ces pâtes.

#### VII.14.2 Balayage vitesse de cisaillement

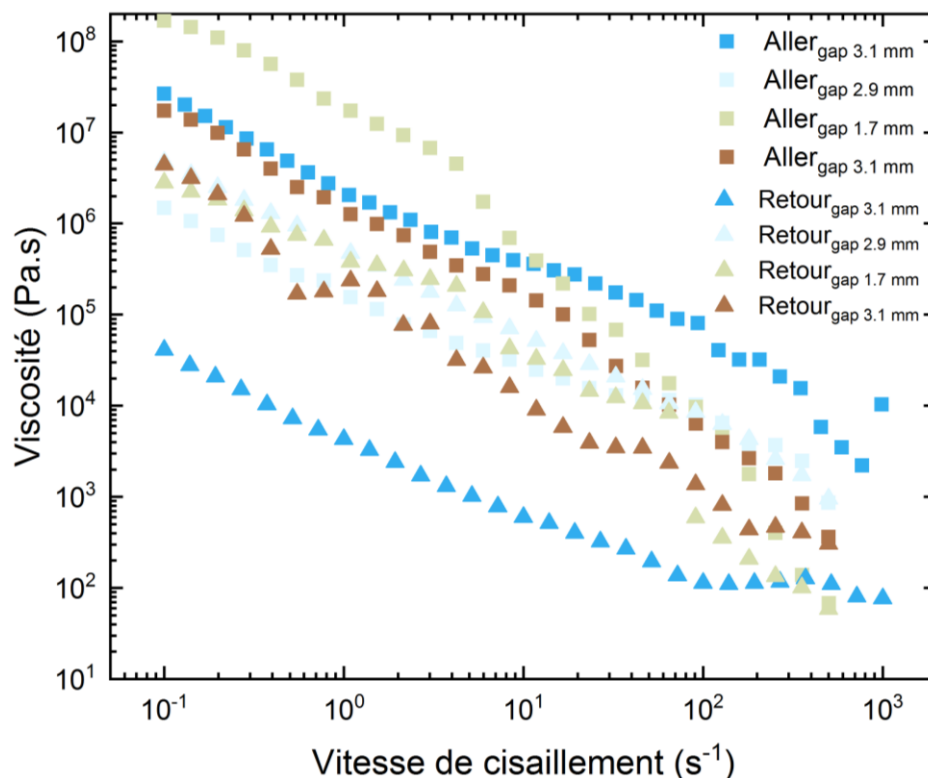
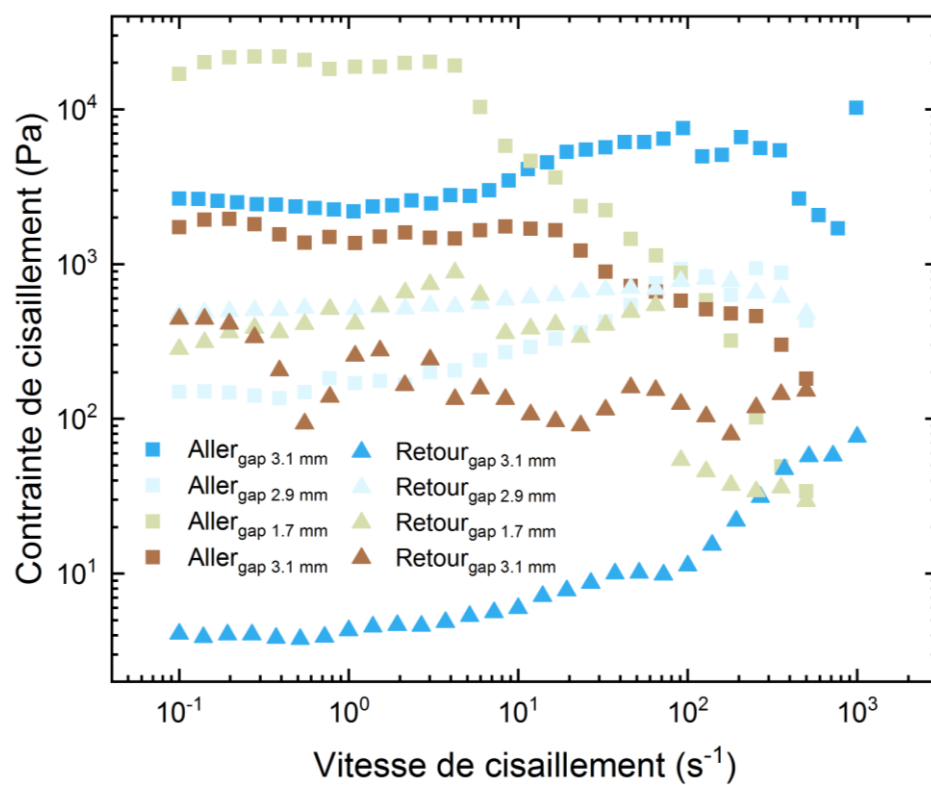


Figure 114 Influence du gap sur les viscosités mesurées lors de balayages aller-retour en vitesse de cisaillement

Des essais en balayage en vitesse de cisaillement n'ont pas été plus concluants que les précédents, les courbes retours ne correspondent en rien aux courbes aller, ce qui montre une fois de plus qu'un glissement s'opère, et plus précisément une fracture à l'interface plateau-échantillon.



**Figure 115** Influence du gap sur les contraintes de cisaillement mesurées lors de balayages aller-retour en vitesse de cisaillement

## VII.15 Dispersants

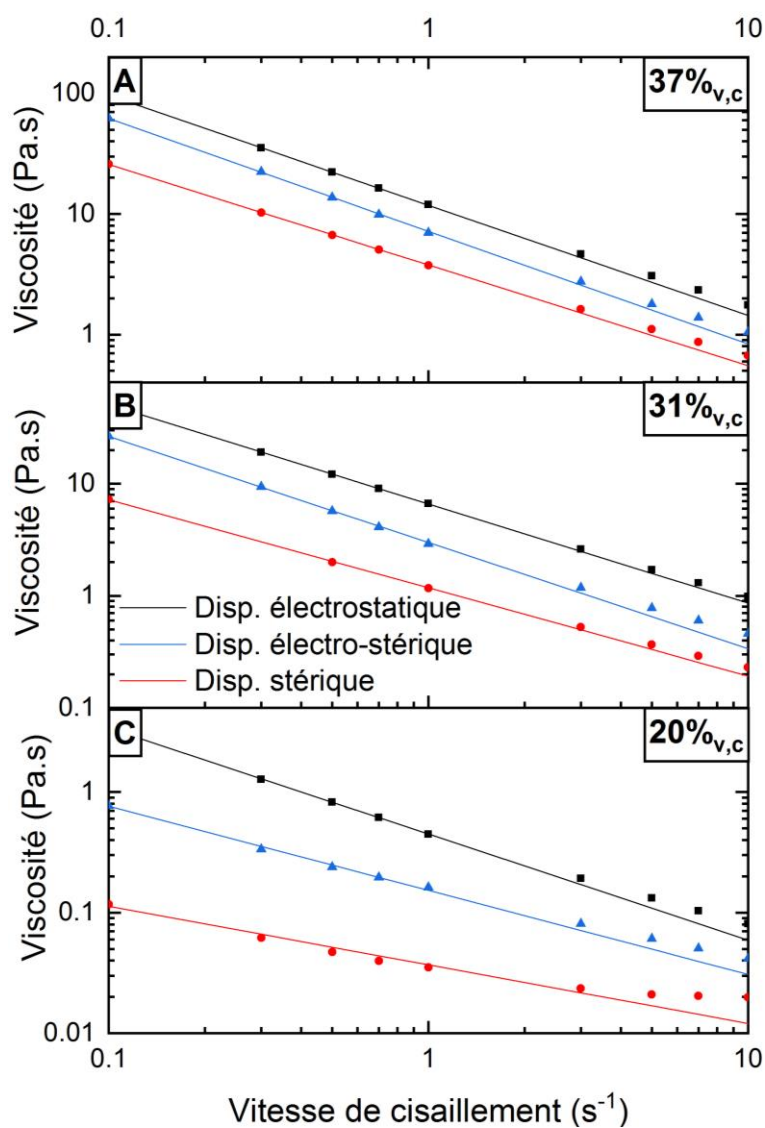
Au début de la thèse, avant de supprimer le dispersant du mélange d'additifs, une brève étude avait considéré quel type de dispersant était le plus adapté au système de céramiques choisis. Chaque mécanisme de dispersion a été étudié au travers de trois dispersants modèles. Le Duramax D-3005 pour la dispersion électro-stérique puisque ses chaînes de polyméthylméthacrylates d'ammonium sont relativement longues et sont chargées, le polystyrène sulphonate pour la dispersion électro-statique, en effet le cycle styrène empêche la molécule de se réorganiser librement dans son milieu, ce qui limite la dispersion stérique, et enfin le MasterGlenium 51 pour la dispersion stérique, grâce à sa structure de copolymère en peigne [136].

Les essais ont été réalisés sur un rhéomètre ArG2 de TA Instrument, avec un pelletier maintenu à 21°C et muni d'une géométrie vane maison à quatre ailettes préalablement calibrée. L'entrefer a été fixé à 1000  $\mu\text{m}$ , et plusieurs paliers de 60 secondes ont été respectés à raison de cinq par décade (1, 3, 5, 7, 10, 30, 50, 70, 100, etc..). Les essais ont été réalisés trois fois pour chaque suspension. Ces dernières ont été préparées par mélange des fractions correspondantes de céramiques et d'eau dans un pot contenant des billes en zircone. Les pots contenant les suspensions étaient ensuite déposés pendant toute une nuit, sur un agitateur à rouleaux tournant à 60 tours par minute, pour permettre la désagglomération des particules. Les essais étaient réalisés le matin suivant.

Les résultats sont donnés sur la Figure 116. Pour chacune des trois concentrations volumiques étudiées, il apparaît que le mécanisme de dispersion le plus efficace et la dispersion stérique, repéré en rouge. Il est possible que la morphologie des particules et la répartition massique de chacune soit en partie responsable de ce résultat. La répartition volumique de chacune des céramiques est importante, elle créera énormément de contacts frictionnels de par la morphologie en plaquettes de l'yttrine. Ainsi la dispersion stérique permet d'éviter un maximum de contacts interparticulaires sans avoir à se soucier des différences de charges de surface des particules de céramiques, pour un mélange contenant plusieurs céramiques différentes. Ces résultats étant les mêmes quels qu'était la concentration volumique étudiée, il avait été décidé d'utiliser le dispersant stérique dans le reste de la thèse, c'est-à-dire le Glenium 51.

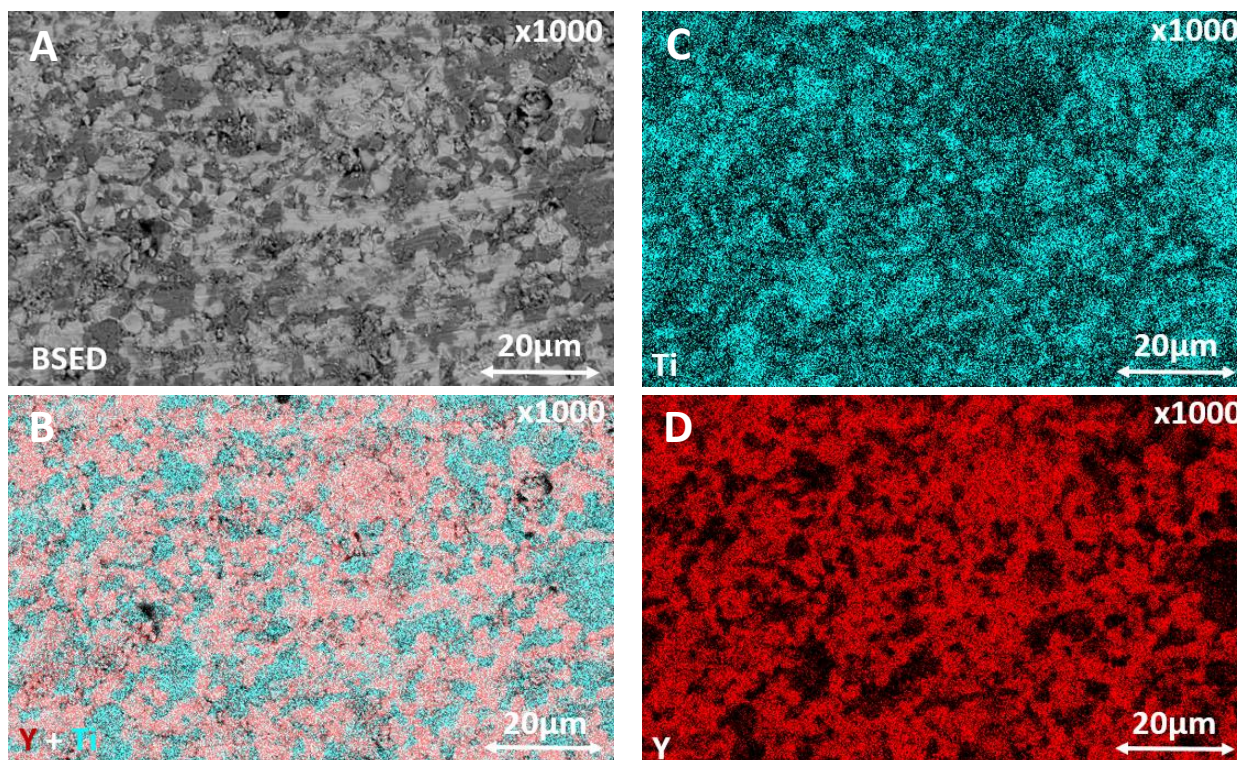
| Dispersant                                          | Consistance $K$ (Pa.s) | Indice de pseudoplasticité $m$ | Fraction volumique céramique (%) |
|-----------------------------------------------------|------------------------|--------------------------------|----------------------------------|
| <b>Electrostatique</b><br>(polystyrène sulphonate)  | 0,48                   | 0,19                           | 20                               |
|                                                     | 6,75                   | 0,21                           | 31                               |
|                                                     | 13,78                  | 0,20                           | 37                               |
| <b>Stérique</b><br>(MasterGlenium 51)               | 0,04                   | 0,62                           | 20                               |
|                                                     | 1,23                   | 0,25                           | 31                               |
|                                                     | 3,94                   | 0,21                           | 37                               |
| <b>Electrostérique</b><br>(polyméthyleméthacrylate) | 0,16                   | 0,38                           | 20                               |
|                                                     | 4,15                   | 0,17                           | 31                               |
|                                                     | 7,52                   | 0,14                           | 37                               |

**Tableau 14** Paramètres de la loi d'Ostwald  $\eta = K \cdot \dot{\gamma}^m$  (éq (39)) sur les suspensions céramiques + dispersant à différentes charges volumiques

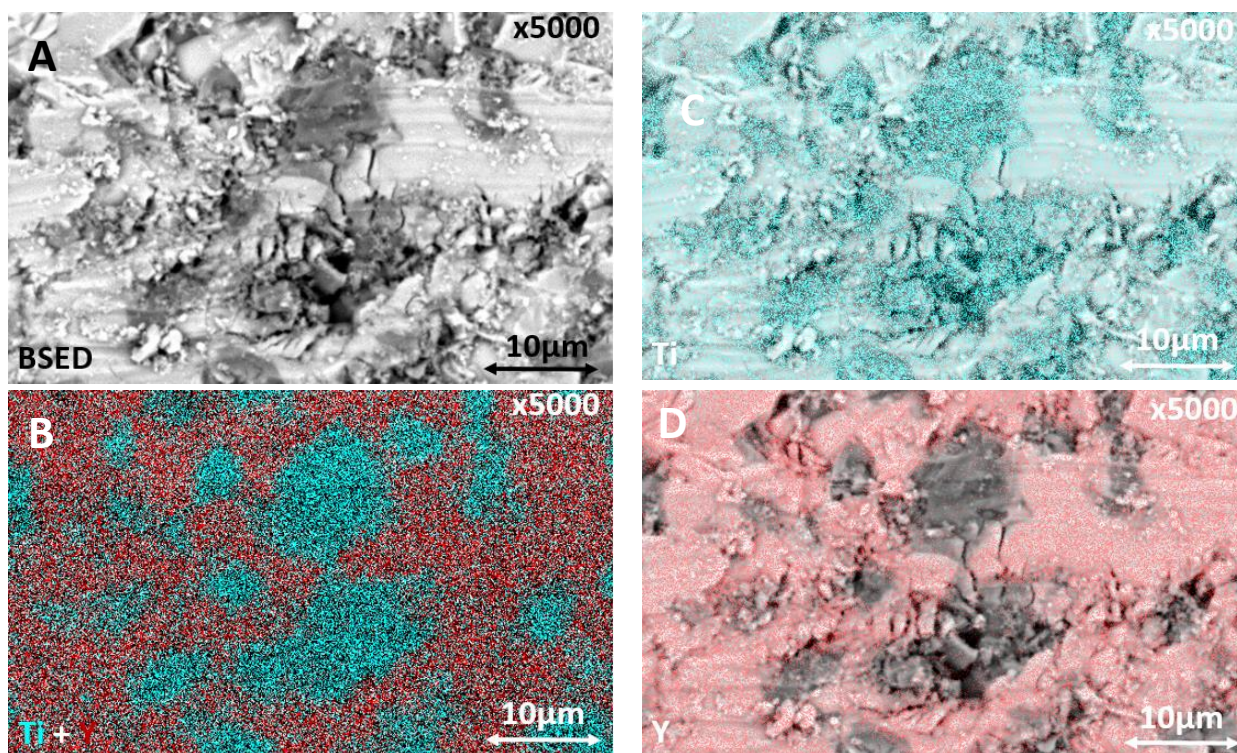


**Figure 116** Influence de la nature du dispersant sur la viscosité d'une suspension contenant 64,5%<sub>m</sub> de TiO<sub>2</sub> et 35,5%<sub>m</sub> de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en fonction de la vitesse de cisaillement et de charge volumique en céramique 37%<sub>v,c</sub> pour la A, 31%<sub>v,c</sub> pour la B et 20%<sub>v,c</sub> pour la C

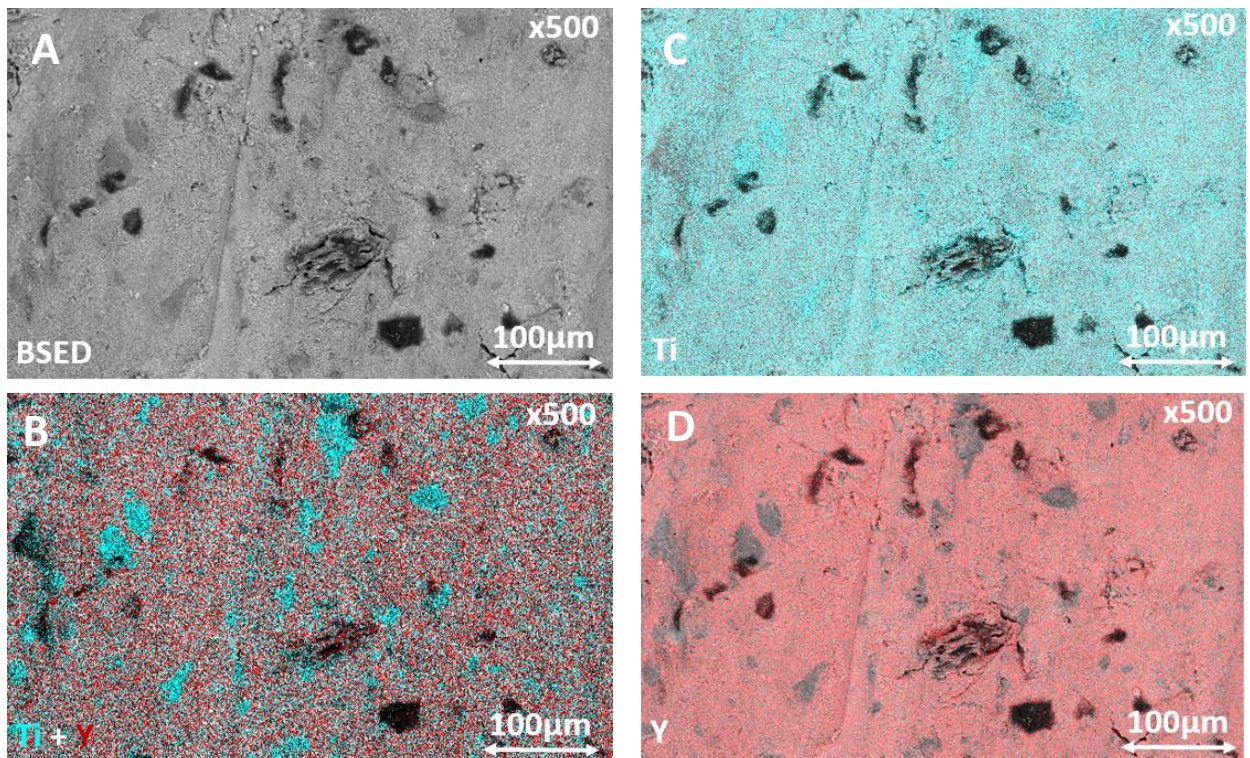
## VII.16 Micrographies sur échantillons découpés à la scie à fil



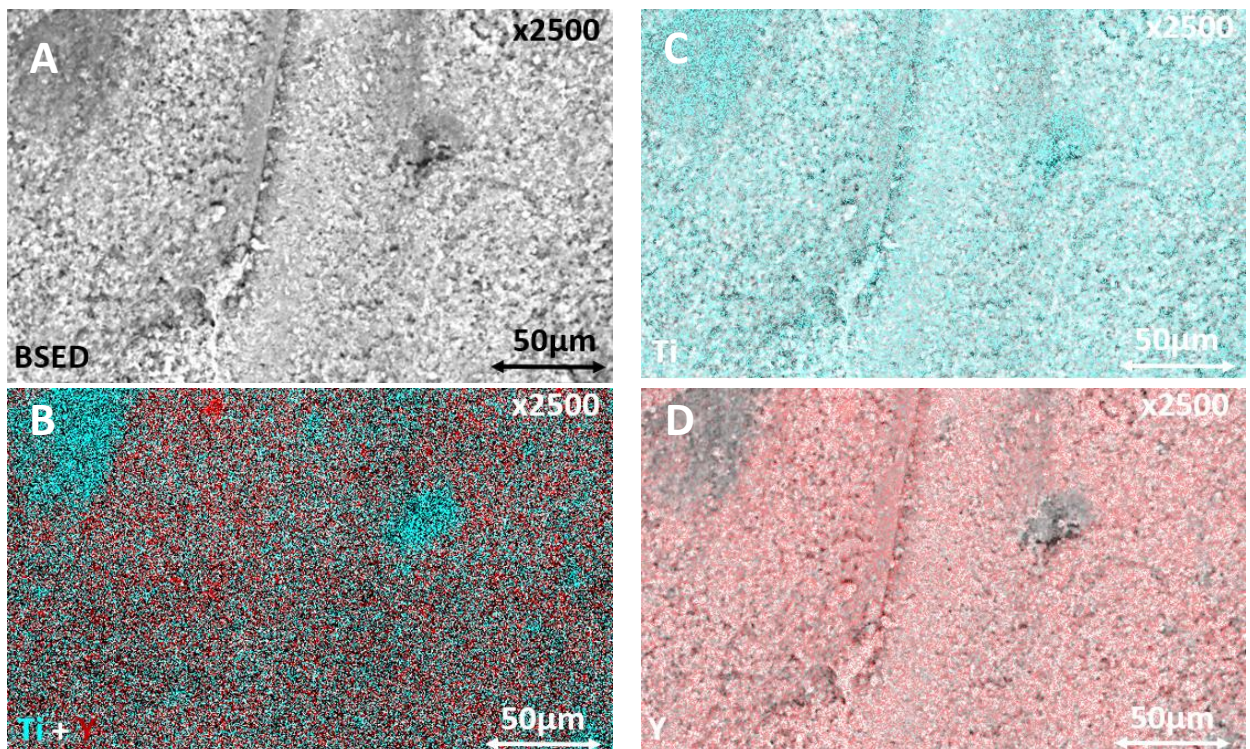
**Figure 117** Micrographies au grandissement 1000 de faciès de découpe à la scie à fil d'un échantillon de la formulation de référence frittée, A cliché en détecteur d'électrons secondaires, B cartographie superposée des éléments Y, Ti, C cartographie de l'élément Y, D cartographie de l'élément Ti



**Figure 118** Micrographies au grandissement 5000 de faciès de découpe à la scie à fil d'un échantillon de la formulation de référence frittée, A cliché en détecteur d'électrons rétrodiffusés, B cartographie superposée des éléments Y, Ti, C cartographie de l'élément Y, D cartographie de l'élément Ti



**Figure 119** Micrographies au grandissement 500 de faciès de découpe à la scie à fil d'un échantillon de la formulation de référence non frittée, A cliché en détecteur d'électrons rétrodiffusés, B cartographie superposée des éléments Y, Ti, C cartographie de l'élément Y, D cartographie de l'élément Ti



**Figure 120** Micrographies au grandissement 2500 de faciès de découpe à la scie à fil d'un échantillon de la formulation de référence non frittée, A cliché en détecteur d'électrons rétrodiffusés, B cartographie superposée des éléments Y, Ti, C cartographie de l'élément Y, D cartographie de l'élément Ti

## **VII.17 Protocoles d'étude des suspensions de sucre facetté**

### **VII.17.1 Préparation**

Un sucre industriel provenant des usines de Saint-Louis et considéré trop fin pour être vendu nous a été généreusement offert par Delphine Gay (directrice commerciale chez Saint-Louis Sucres). Celui-ci a été tamisé entre 80  $\mu\text{m}$  et 100  $\mu\text{m}$ .

La densité du sucre a été mesurée à  $1,60 \pm 0,01 \text{ g.cm}^{-3}$  à l'aide du pycnomètre à hélium, celle de l'huile silicone Sigma Aldrich est de  $0,97 \text{ g.cm}^{-3}$  à 21°C. Les suspensions ont été préparées par mélange de fractions volumiques contrôlées d'huile et de sucre. Suite à leur mélange les suspensions étaient dégazées sous vide primaire. Les suspensions les moins concentrées étaient resuspendues manuellement en inclinant puis en relevant le pot. Les plus concentrées, ne pouvant être resuspendues, étaient testées sur des volumes plus importants, en géométrie vane, pour être moins sensibles à la sédimentation sur ces systèmes.

### **VII.17.2 En rhéométrie rotationnelle**

Les suspensions dont le taux de charge est inférieur à 40%<sub>vol</sub> ont été caractérisées avec une géométrie plan-plan de rayon 10 mm. L'entrefer a été réglé à 1000  $\mu\text{m}$ . Les plus concentrées ont été testées en géométrie vane avec un entrefer radial de 6500  $\mu\text{m}$  et 1000  $\mu\text{m}$  en fond de pelletier. Les protocoles de pilotage en contrainte étaient maintenus identiques.

Pour chaque essai, une rampe croissante de contrainte est appliquée, 10 Pa, 20 Pa, 30 Pa, 40 Pa, 50 Pa, 70 Pa, 80 Pa, 100 Pa, 120 Pa, suivie de la même rampe décroissante pour vérifier l'influence de la sédimentation et de la migration lors des essais. Les temps associés à chaque palier ont été déterminés à partir d'essais préliminaires pour les différents taux de charge ; ils ont été calculés afin de permettre une déformation de 10, puisqu'à cette déformation le système est à l'équilibre [21]. Préalablement à chaque palier un précisaillement de 30 Pa, respectivement 80 Pa, étaient appliqués pendant 20 secondes sur les suspensions dont le taux de charge était inférieur à 40%<sub>vol</sub>, respectivement sur les plus concentrées. Ce pré-cisaillement avait pour but de ralentir l'effet de sédimentation en assurant une vitesse de cisaillement proche de  $1 \text{ s}^{-1}$ .

### **VII.17.3      En rhéométrie d'écrasement**

Les essais d'écrasement ont été réalisés sur des systèmes plus concentrés, avec des plateaux de 20 mm de rayon rendus adhérents par du papier abrasif P80. Une boule de suspension était apposée sur les plateaux avant de régler l'entrefer à 5000  $\mu\text{m}$ . Une fois la périphérie arasée, l'essai d'écrasement était réalisé à vitesse constante. Chaque essai était répété au moins trois fois.

# Table des figures

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| FIGURE 1 SCHEMATISATION DES DIFFERENTES ETAPES DU PROCEDE ACTUEL DE FABRICATION DU MOX .....                                                                                                                                                                                                                                       | 2  |
| FIGURE 2 SCHEMATISATION DES TROIS ETAPES DU FRITTAGE D'UNE CERAMIQUE .....                                                                                                                                                                                                                                                         | 8  |
| FIGURE 3 REPRESENTATION SCHEMATIQUE D'UNE EXTRUDEUSE A VIS A GAUCHE [14], PHOTOGRAPHIE ET SCHEMA D'UNE EXTRUDEUSE<br>PISTON AU MILIEU ET A DROITE.....                                                                                                                                                                             | 10 |
| FIGURE 4 SCHEMATISATION DU RESEAU TRIDIMENSIONNEL FORME PAR LES CHAINES DU LIANT (EN BLEU) AVEC LES PARTICULES DE<br>CERAMIQUE (EN ROUGE).....                                                                                                                                                                                     | 11 |
| FIGURE 5 VITESSE DE CISAILLEMENT ET CONTRAINTE DE CISAILLEMENT EN 2D .....                                                                                                                                                                                                                                                         | 16 |
| FIGURE 6 REPRESENTATION SCHEMATIQUE (ECHELLE LINEAIRE) DES COMPORTEMENTS DE FLUIDES USUELS, CONTRAINTE DE<br>CISAILLEMENT EN FONCTION DE LA VITESSE DE CISAILLEMENT.....                                                                                                                                                           | 18 |
| FIGURE 7 REPRESENTATION SCHEMATIQUE D'UN RHEOMETRE CAPILLAIRE .....                                                                                                                                                                                                                                                                | 20 |
| FIGURE 8 PROFILS DE VITESSE BASES SUR LES VITESSES DE GLISSEMENTS DETERMINEES A L'AIDE D'UNE ANALYSE DE MOONEY<br>(METHODOLOGIE EXPLIQUEE PAGE SUIVANTE) OBTENUE POUR DIFFERENTES CONTRAINTE DE CISAILLEMENT 1,25MPa,<br>0,75MPa ET 0,25MPa ET EN FONCTION DE L'ELOIGNEMENT DU CENTRE DE LA FILIERE [29].....                      | 21 |
| FIGURE 9 ANALYSE DE MOONEY [29] .....                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 23 |
| FIGURE 10 SCHEMATISATION DES ZONES MORTES EN EXTRUSION (EN VERT) .....                                                                                                                                                                                                                                                             | 26 |
| FIGURE 11 RESULTATS EXPERIMENTAUX (ROUGE) ET DE SIMULATIONS (POINTILLES BLEUS) POUR UNE PATE D'ALUMINE EN BASE<br>AQUEUSE, DECRITE PAR UN MODELE D'HERSCHEL-BULKLEY AVEC, $T_0=0,45$ kPa, $N=0,46$ ET $K=0,1$ Pa.s <sup>N</sup> ET UNE VITESSE DE<br>CISAILLEMENT CRITIQUE EGALE A $10$ s <sup>-1</sup> [54].....                  | 26 |
| FIGURE 12 SCHEMATISATION DE L'ECOULEMENT A L'ENTREE DE LA FILIERE DE DIAMETRE $D$ , AVEC UNE VITESSE DE SORTIE DE<br>L'EXTRUDAT $V$ ET UN FOURREAU DE DIAMETRE $D_0$ [58].....                                                                                                                                                     | 27 |
| FIGURE 13 REPRESENTATION SCHEMATIQUE DES ESSAIS D'ECRASEMENT A SURFACE CONSTANTE A GAUCHE ET A VOLUME CONSTANT A<br>DROITE, PLATEAUX DE COMPRESSION EN GRIS, MATERIAU EN BLEU [61] .....                                                                                                                                           | 29 |
| FIGURE 14 CONVENTION DES LEGENDES ET NOTATIONS POUR LA PARTIE THEORIQUE [61].....                                                                                                                                                                                                                                                  | 29 |
| FIGURE 15 SCHEMATISATION DES CHAMPS DE VITESSE IDEAUX [61] .....                                                                                                                                                                                                                                                                   | 30 |
| FIGURE 16 DEFORMATION DU MATERIAU POUR UN ESSAI AVEC ADHERENCE ET DEFINITION DES NOTATIONS [61] .....                                                                                                                                                                                                                              | 33 |
| FIGURE 17 HYPOTHESE SUR LES ZONE CISAILLEES ET NON CISAILLEES SUPPOSEES PAR SCOTT [62] A GAUCHE ET PEEK [64] A DROITE .....                                                                                                                                                                                                        | 35 |
| FIGURE 18 ESSAIS D'ECRASEMENT SUR UNE PATE D'Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> A DROITE A $V_{ECRASMENT}=CSTE$ .....                                                                                                                                                                                                                  | 36 |
| FIGURE 19 ESSAIS D'ECRASEMENT SUR UNE PATE DE TiO <sub>2</sub> A $V_{ECRASMENT}=CSTE$ .....                                                                                                                                                                                                                                        | 37 |
| FIGURE 20 EVOLUTION DE L'INDICE DE PSEUDOPLASTICITE ET DE LA CONSISTANCE AVEC LA VITESSE D'ECRASEMENT [91] .....                                                                                                                                                                                                                   | 40 |
| FIGURE 21 FORCE DE COMPRESSION REDUITE VS $H/R$ , POUR UN MORTIER, A $V=5$ MM.S <sup>-1</sup> AVEC EN GRAS LE MODELE PARFAITEMENT<br>PLASTIQUE UTILISANT LE CRITERE DE VON MISES [72] .....                                                                                                                                        | 42 |
| FIGURE 22 ESSAIS D'ECRASEMENT DE MORTIERS TESTES A $v=0,1$ MM.S <sup>-1</sup> ET $3$ MM.S <sup>-1</sup> , $15$ MIN APRES LEUR GACHAGE [95] .....                                                                                                                                                                                   | 44 |
| FIGURE 23 REPRESENTATION SCHEMATIQUE DES PROFILS DE FORCE ATTENDUS EN FONCTION DE LA VITESSE D'ECRASEMENT .....                                                                                                                                                                                                                    | 45 |
| FIGURE 24 SCHEMATISATION DE LA MIGRATION DE PHASE LIQUIDE DANS UN MILIEU GRANULAIRE LORS D'UN ESSAI D'ECRASEMENT, LA<br>PHASE LIQUIDE EST REPRESENTEE EN TEINTE DE BLEU ET LES PARTICULES PAR DES CERCLES BLANCS .....                                                                                                             | 45 |
| FIGURE 25 GRANULOMETRIE LASER PAR VOIE LIQUIDE DES POUDRES D'Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ET TiO <sub>2</sub> .....                                                                                                                                                                                                               | 51 |
| FIGURE 26 EVOLUTION DE LA MASSE D'ECHANTILLON, COURBE VERTE FONCEE, ET DE LA VITESSE DE PERTE DE MASSE, COURBE VERTE<br>CLAIRE, POUR LE POLYETHYLENE GLYCOL 400, SOUS BALAYAGE D'OXYGENE ( $30$ ML.MIN <sup>-1</sup> ), RESPECTIVEMENT BLEUE FONCEE ET<br>BLEUE CLAIRE POUR LE BALAYAGE D'AZOTE ( $55$ ML.MIN <sup>-1</sup> )..... | 55 |
| FIGURE 27 EVOLUTION DE LA MASSE D'ECHANTILLON, COURBE VERTE FONCEE, ET DE LA VITESSE DE PERTE DE MASSE, COURBE VERTE<br>CLAIRE, POUR LE ZUSOPLAST C92, SOUS BALAYAGE D'OXYGENE ( $30$ ML.MIN <sup>-1</sup> ), RESPECTIVEMENT BLEUE FONCEE ET BLEUE<br>CLAIRE POUR LE BALAYAGE D'AZOTE ( $55$ ML.MIN <sup>-1</sup> ) .....          | 56 |
| FIGURE 28 EVOLUTION DE LA MASSE D'ECHANTILLON, COURBE VERTE FONCEE, ET DE LA VITESSE DE PERTE DE MASSE, COURBE VERTE<br>CLAIRE, POUR LE ZUSOPLAST 126/3, SOUS BALAYAGE D'OXYGENE ( $30$ ML.MIN <sup>-1</sup> ), RESPECTIVEMENT BLEUE FONCEE ET BLEUE<br>CLAIRE POUR LE BALAYAGE D'AZOTE ( $55$ ML.MIN <sup>-1</sup> ) .....        | 56 |
| FIGURE 29 A GAUCHE, PHASE « LIQUIDE » EN JAUNE CREME REPOSANT SUR LE MELANGE DE CERAMIQUES, AU MILIEU, LE MELANGEUR<br>BRAUN HANDMIXER 5000WH EQUIPE DES PALES HELICOÏDALES, A DROITE, LA POUDRE PRECURSEUR DE LA PATE .....                                                                                                       | 59 |
| FIGURE 30 CHAMBRE DE MALAXAGE $30$ CM <sup>3</sup> DE L'EQUIPEMENT BRABENDER .....                                                                                                                                                                                                                                                 | 60 |
| FIGURE 31 REPRODUCTIBILITE DE LA PREPARATION DE LA PATE REFERENCE ; EVOLUTION DES COUPLES DE MALAXAGE EN SYMBOLES<br>PLEINS, ET DE LA TEMPERATURE EN SYMBOLES CREUX .....                                                                                                                                                          | 60 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| FIGURE 32 EVOLUTION DES COUPLES DE MALAXAGE EN HAUT, ET DES TEMPERATURES EN BAS ; LES FORMULATION BLEUE FONCEE ET CYAN CONTENAIENT 7% <sub>M,C</sub> DE LIANT OTAPIX S51, 2,5% <sub>M,C</sub> DE PLASTIFIANT ZUSOPLAST C92, 1% <sub>M,C</sub> DE DISPERSANT MASTERGLENIUM 51 ET RESPECTIVEMENT 2,5% <sub>M,C</sub> ET 5% <sub>M,C</sub> DE LUBRIFIANT ZUSOPLAST 126/3 ; EN ORANGE ON RETROUVE LA FORMULATION DE REFERENCE ET EN ROUGE UNE VERSION SANS LUBRIFIANT ; ENFIN EN VERT FONCE ET VERT CLAIR LES FORMULATIONS CONTENAIENT EN PLUS 0,5% <sub>M,C</sub> DE LIANT CERAVANCE6350, 4,5% <sub>M,C</sub> DE PEG400, 2,5% <sub>M,C</sub> DE ZUSOPLAST C92 ET RESPECTIVEMENT 1,5% <sub>M,C</sub> ET 2,5% <sub>M,C</sub> DE LUBRIFIANT ZUSOPLAST 126/3..... | 62 |
| FIGURE 33 ASPECT POST-PREPARATION D'UNE FORMULATION DE PATE CONFORME (ICI FORMULATION DE REFERENCE), SUR LES PALES DE TYPER ROLLER DE L'EQUIPEMENT THERMOHAAKE POLYLAB .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 63 |
| FIGURE 34 A GAUCHE : SIGNAL D'EXTRUSION CORRESPONDANT A UNE FORMULATION SUJETTE A DE L'ESSORAGE EN VERT, ET SIGNAUX DE REFERENCES EN ROUGE ET EN NOIR, A DROITE : PHOTOGRAPHIE D'UN EXTRUDAT D'UNE FORMULATION SUJETTE A UNE DELAMINATION DRASTIQUE, AU BAS : PHOTOGRAPHIE D'UN EXTRUDAT D'UNE FORMULATION SUJETTE A DES DEFATS DE SURFACE PLUS MODERES (PROBLEME DE COLORATION SUR LA PHOTOGRAPHIE).....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 64 |
| FIGURE 35 PHOTOGRAPHIE DES RHEOMETRES CAPILLAIRES RH2000 A GAUCHE, ET RHEOART A DROITE .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 66 |
| FIGURE 36 SCHEMA TECHNIQUE DE FACE DU RHEOMETRE RHEOART, TRANSPOSE A L'HORIZONTALE (PROPRIETE INTELECTUELLE CEMEF – MINESPARISTECH ET ARTECHNOLOGIES VIA R. CASTELLANI) .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 67 |
| FIGURE 37 DIAGRAMME DE BAGLEY POUR LES DONNEES OBTENUES SUR LE RHEOMETRE RHEOART EQUIPE DES FILIERES DE 2MM DE DIAMETRE ET DE L/D = 8, 16, 32, 64 A DIFFERENTE VITESSE DE CISAILEMENT APPARENTE .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 69 |
| FIGURE 38 CORRECTION DU PROFIL NON-PARABOLIQUE DES VITESSES DE CISAILEMENT AU SEIN DU CAPILLAIRE, POUR LES DONNEES OBTENUES SUR LE RHEOMETRE RHEOART EQUIPE DES FILIERES DE 2MM DE DIAMETRE.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 70 |
| FIGURE 39 EXTRUDEUSE PISTON DE LABORATOIRE, CONÇUE EN 2018 PAR AURELIE CHEVALEYRE (STAGIAIRE DUT/GENIE MECANIQUE ET PRODUCTIQUE) .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 71 |
| FIGURE 40 DIAGRAMME DE BAGLEY ET EXPLOITATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX AU TRAVERS DE L'APPROCHE DE BENBOW-BRIDGWATER, CAS ILLUSTRATIF .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 72 |
| FIGURE 41 A GAUCHE, INTERFACE PLATEAU/ECHANTILLON AVANT ECRASEMENT, A DROITE, INTERFACE PLATEAU/ECHANTILLON APRES ECRASEMENT A 1 MM.S <sup>-1</sup> .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 74 |
| FIGURE 42 DIAGRAMME DE BAGLEY POUR LES FILIERES DU RHEOMETRE CAPILLAIRE RHEOART, A) DIAMETRE 0,93 MM, LONGUEURS 3,72 MM, 7,44 MM ET 14,88 MM, B) DIAMETRE 1,39 MM, LONGUEURS 0 MM, 5,56 MM, 11,12 MM ET 22,24 MM, C) DIAMETRE 2 MM, LONGUEURS 8 MM, 16 MM, 32 MM ET 64 MM, D) DIAMETRE 3 MM, LONGUEURS 12 MM, 24 MM ET 48 MM, COURBES DE TENDANCES RESPECTIVES EN POINTILLES .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 82 |
| FIGURE 43 DIAGRAMME DE BAGLEY POUR LES FILIERES DU RHEOMETRE CAPILLAIRE RH2000, A) DIAMETRE 1 MM, LONGUEURS 0,25 MM ET 8 MM, B) DIAMETRE 2 MM, LONGUEURS 0,25 MM ET 8 MM, C) DIAMETRE 4 MM, LONGUEURS 0,25 MM ET 8 MM, COURBES DE TENDANCES RESPECTIVES EN POINTILLES.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 83 |
| FIGURE 44 DIAGRAMME DE BAGLEY POUR LES FILIERES DE L'EXTRUDEUSE PISTON DE LABORATOIRE A) LOT DE POUDRES N°1 DIAMETRE 10MM, LONGUEURS 10 MM, 30 MM ET 60 MM, COURBES DE TENDANCES RESPECTIVES EN POINTILLES B) IDEM, LOT N°2....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 83 |
| FIGURE 45 COMPILATION DES POINTS EXPERIMENTAUX OBTENUS SUR L'EXTRUDEUSE DE LABORATOIRE ET LES DEUX RHEOMETRES CAPILLAIRES SUR LA PATE DE REFERENCE, APRES APPLICATION DES CORRECTIONS DE BAGLEY (PRESSION D'ENTREE) ET DE WEISSENBERG-RABINOWITSCH (PROFIL DE VITESSE NON PARABOLIQUE). EN LIGNE VIOLETTE, MODELE D'HERSCHEL-BULKLEY REPRESENTANT LE PLUS FIDELEMENT LES DONNEES EXPERIMENTALES, AVEC UN SEUIL DE 28,1 KPA, UN INDICE DE PSEUDO-PLASTICITE DE 0,61 ET UNE CONSISTANCE DE 1,59 KPA.S <sup>-N</sup> .....                                                                                                                                                                                                                                    | 86 |
| FIGURE 46 PRESSIONS D'EXTRUSION EXPERIMENTALES EN TRIANGLES PLEINS ET PREDICTIONS DES DIFFERENTS MODELES DE BENBOW-BRIDGWATER POUR LES LIGNES DE COULEURS RESPECTIVES ET CE POUR CHAQUE DIAMETRE DE FILIERE A) DIAMETRE 0,93 MM, LONGUEURS 3,72 MM, 7,44 MM ET 14,88 MM, B) DIAMETRE 1,39 MM, LONGUEURS 0 MM, 5,56 MM, 11,12 MM ET 22,24 MM, C) DIAMETRE 2 MM, LONGUEURS 8 MM, 16 MM, 32 MM ET 64 MM, D) DIAMETRE 3 MM, LONGUEURS 12 MM, 24 MM ET 48 MM E) DIAMETRE 1 MM, LONGUEURS 0,25 MM ET 8 MM F) DIAMETRE 2 MM, LONGUEURS 0,25 MM ET 8 MM G) DIAMETRE 4 MM, LONGUEURS 0,25 MM ET 8 MM H) DIAMETRE 10 MM, LONGUEURS 10 MM, 30 MM ET 60 MM I) DIAMETRE 10 MM LONGUEURS 10 MM, 30 MM ET 60 MM .....                                                     | 89 |
| FIGURE 47 PRESSIONS EXPERIMENTALES SUR LA DROITE X=Y AVEC LEURS BARRES D'ERREURS SELON X ET Y EN CERCLES PLEINS; EN NOIR DIAMETRE DE FILIERE 0,93 MM, BLEU 1,39 MM, ROUGE 2 MM (RHEOART), VERT FONCE 3 MM, CYAN 1 MM, VIOLET 2 MM (RH2000), BLEU FONCE 4 MM, VERT CLAIR ET ORANGE 10 MM, RESPECTIVEMENT PREDICTION DU MODELE DE BENBOW-BRIDGWATER AVEC LES PARAMETRES MOYENS EN TRIANGLES OUVERT ET UN AFFINEMENT GLOBAL DES PARAMETRES POUR LES ETOILES .....                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 92 |
| FIGURE 48 PRESSIONS EXPERIMENTALES AVEC LEURS BARRES D'ERREURS SELON X ET Y EN CERCLES PLEINS ; EN NOIR DIAMETRE DE FILIERE 0,93 MM, BLEU 1,39 MM, ROUGE 2 MM (RHEOART), VERT FONCE 3 MM, CYAN 1 MM, VIOLET 2 MM (RH2000), BLEU                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |    |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| FONCE 4 MM, VERT CLAIR ET ORANGE 10 MM, RESPECTIVEMENT PREDICTION DU MODELE PRESENTE DANS CETTE PARTIE, AVEC $K=1,59 \text{ kPa.s}^{-N}$ , $T_s=28,1 \text{ kPa}$ , $N=0,61$ , $K_U=23,5 \text{ kPa.s}^{-N}$ ET $\Sigma_V=118 \text{ kPa}$ .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 97  |
| FIGURE 49 ESSAIS D'ECRASEMENT MENES A VITESSE CONSTANTE SUR DES ECHANTILLONS DE HAUTEUR INITIALE $20 \text{ mm} \pm 0,4 \text{ mm}$ ET DE DIAMETRE $40 \text{ mm} \pm 0,1 \text{ mm}$ , DANS DES CONDITIONS D'INTERFACE ADHERENTE, EN TRIANGLES ROUGE A $0,1 \text{ mm.s}^{-1}$ , BLEUS FONCES A $0,5 \text{ mm.s}^{-1}$ , BLEUS A $1 \text{ mm.s}^{-1}$ , VERTS A $4 \text{ mm.s}^{-1}$ , ET CYANS $8 \text{ mm.s}^{-1}$ , EN VIOLET LE MODELE DE VON MISES PARFAITEMENT PLASTIQUE DEVELOPPE PAR LANOS ET ROUSSEL [73] $K_f=35,5 \text{ kPa}$ . FORMULATION REFERENCE CONTENANT $40,9\%_{\text{VOL}}$ DE CERAMIQUE, $40,9\%_{\text{VOL}}$ D'EAU ET $18,2\%_{\text{VOL}}$ D'ADDITIFS : PEG400 $5,1\%_{\text{M,C}}$ , ZUSOPLAST C92 $2,6\%_{\text{M,C}}$ , ZUSOPLAST 126/3 $2,8\%_{\text{M,C}}$ ..... | 100 |
| FIGURE 50 ENERGIES VOLUMIQUES DISSIPÉES LORS DES ESSAIS D'ECRASEMENT ET EN CAPILLAIRE EN FONCTION DES DEFORMATIONS MOYENNES ASSOCIÉES, CARRES COLORES POUR LES FILIERES DE DIAMETRES 4 MM, CERCLES COLORES POUR CELLES DE $1,39 \text{ mm}$ DE DIAMETRE, LOSANGES POUR CELLES DE $0,93 \text{ mm}$ ET ETOILES POUR CELLES DE $10 \text{ mm}$ , CARRES ROUGES POUR UNE VITESSE D'ECRASEMENT DE $8 \text{ mm.s}^{-1}$ , CARRES BLEUS POUR UNE VITESSE DE $1 \text{ mm.s}^{-1}$ ET CARRES NOIRS POUR UNE VITESSE DE $0,1 \text{ mm.s}^{-1}$ .....                                                                                                                                                                                                                                                       | 103 |
| FIGURE 51 INFLUENCE DE LA VITESSE D'ECRASEMENT SUR DES ECHANTILLONS DE HAUTEUR INITIALE $10 \text{ mm} \pm 0,2 \text{ mm}$ ET DE DIAMETRE $40 \text{ mm} \pm 0,1 \text{ mm}$ DANS DES CONDITIONS D'INTERFACE ADHERENTE ET SUR LA FORMULATION REFERENCE BIS PEG400 $4,8\%_{\text{M,C}}$ , ZUSOPLAST C92 $2,6\%_{\text{M,C}}$ , ZUSOPLAST 126/3 $2,6\%_{\text{M,C}}$ .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 104 |
| FIGURE 52 A A D: INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE LA CONCENTRATION EN ZUSOPLAST 126/3 SUR LES FORCES D'ECRASEMENT POUR DES CONCENTRATIONS DE $2,0\%_{\text{M,C}}$ , $2,6\%_{\text{M,C}}$ REFERENCE BIS, $3,1\%_{\text{M,C}}$ ET A VITESSE DONNEE E ET F: INFLUENCE DE LA VITESSE D'ECRASEMENT SUR LA FORCE A CONCENTRATION EN ZUSOPLAST 126/3 DONNEE, E A $2,6\%_{\text{M,C}}$ , ET F A $2,0\%_{\text{M,C}}$ ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 106 |
| FIGURE 53 A A D: INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE LA CONCENTRATION EN ZUSOPLAST C92 SUR LES FORCES D'ECRASEMENT POUR DES CONCENTRATIONS DE $2,0\%_{\text{M,C}}$ , $2,6\%_{\text{M,C}}$ REFERENCE BIS, $3,1\%_{\text{M,C}}$ ET A VITESSE DONNEE E ET F: INFLUENCE DE LA VITESSE D'ECRASEMENT SUR LA FORCE A CONCENTRATION EN ZUSOPLAST C92 DONNEE, E A $2,6\%_{\text{M,C}}$ , ET F A $2,0\%_{\text{M,C}}$ .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 108 |
| FIGURE 54 ILLUSTRATION [111] DES ZONES MORTES LORS DE L'EXTRUSION D'UN FLUIDE A SEUIL (RESULTAT DE SIMULATION), ICI AVEC LA PRESENCE SUPPLEMENTAIRE D'UNE GRILLE DE FLUIDIFICATION (PLUS DE DETAILS SUR LA GRILLE DE FLUIDIFICATION EN ANNEXE VII.1.2) .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 115 |
| FIGURE 55 DELAMINATIONS EN SORTIE D'EXTRUDEUSE SUR LA FORMULATION CONTENANT $4\%_{\text{M,C}}$ DE LIANT OPTAPIX S51, $2\%_{\text{M,C}}$ DE PLASTIFIANT ZUSOPLAST C92 ET $1\%_{\text{M,C}}$ DE DISPERSANT GLENIUM 51 .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 116 |
| FIGURE 56 DELAMINATIONS EN SORTIE D'EXTRUDEUSE SUR LA FORMULATION CONTENANT $7\%_{\text{M,C}}$ DE LIANT OPTAPIX S51, $2,5\%_{\text{M,C}}$ DE PLASTIFIANT ZUSOPLAST C92 ET $5\%_{\text{M,C}}$ DE LUBRIFIANT ZUSOPLAST 126/3 .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 117 |
| FIGURE 57 EVOLUTION DES PRESSIONS D'EXTRUSIONS POUR LES FORMULATIONS AYANT ABOUTIES AU SYSTEME DE REFERENCE, AVEC LES QUANTITES D'ADDITIFS EXPRIMEES EN CHIFFRE ET DONNEES EN $\%_{\text{M,C}}$ , CER POUR LE LIANT CERAVANCE 6350, ZC POUR LE PLASTIFIANT/LIANT ZUSOPLAST C92, ZP POUR LE LUBRIFIANT ZUSOPLAST 126/3 ET P4 POUR LE PEG400. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 119 |
| FIGURE 58 TRONÇON D'EXTRUDAT SEC OBTENU A UNE VITESSE DE SORTIE DE $9 \text{ mm.s}^{-1}$ CORRESPONDANT A UNE POUSSEE A $1 \text{ mm.s}^{-1}$ , $10 \text{ mm}$ DE DIAMETRE ET $80 \text{ mm}$ DE LONGUEUR .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 120 |
| FIGURE 59 SUIVI DU SECHAGE PAR PESEE A TEMPERATURE ET HUMIDITE CONTROLEE .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 122 |
| FIGURE 60 A : PATE DE REFERENCE AVANT SECHAGE C : PATE DE REFERENCE APRES SECHAGE B : PATE DE REFERENCE SANS LUBRIFIANT AVANT SECHAGE D : PATE DE REFERENCE SANS LUBRIFIANT APRES SECHAGE .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 122 |
| FIGURE 61 SUIVI DU RETRAIT DES BARREAUX SOUS ATMOSPHERE $\text{Ar}/\text{H}_2$ (95/5) LORS D'UN FRITTAGE DE $1 \text{ h}$ A $1500^\circ\text{C}$ AVEC UNE RAMPE DE $10^\circ\text{C.min}^{-1}$ .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 123 |
| FIGURE 62 DIFFRACTOGRAMMES DRX POUR DEUX ECHANTILLONS EXTRUDES, DELIANTES PUIS FRITES, FICHE CRISTALLOGRAPHIQUE ICDD N°00-021-1276 POUR LE $\text{TiO}_2$ RUTILE ET ICDD N° 01-071-2065 POUR $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ DE MAILLE CUBIQUE FAMILLE FD3M .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 124 |
| FIGURE 63 MICROGRAPHIES AU GRANDISSEMENT 800 DE FACIES DE RUPTURE D'UN ECHANTILLON DE LA FORMULATION DE REFERENCE FRITTEE, A CLICHE EN DETECTEUR D'ELECTRONS SECONDAIRES, B CARTOGRAPHIE SUPERPOSEE DES ELEMENTS Y, Ti ET O, C CARTOGRAPHIE DE L'ELEMENT Y, D CARTOGRAPHIE DE L'ELEMENT Ti.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 126 |
| FIGURE 64 MICROGRAPHIES AU GRANDISSEMENT 1500 DE FACIES DE RUPTURE D'UN ECHANTILLON DE LA FORMULATION DE REFERENCE FRITTEE, A CLICHE EN DETECTEUR D'ELECTRONS SECONDAIRES, B CARTOGRAPHIE DES ELEMENTS Y, Ti ET O, C CARTOGRAPHIE DE L'ELEMENT Y, D CARTOGRAPHIE DE L'ELEMENT Ti.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 127 |
| FIGURE 65 MICROGRAPHIES AU GRANDISSEMENT 1000 DE FACIES POLIS D'UN ECHANTILLON DE LA FORMULATION DE REFERENCE FRITTEE, A CLICHE EN DETECTEUR D'ELECTRONS RETRODIFFUSES, B CARTOGRAPHIE SUPERPOSEE DES ELEMENTS Y, Ti, C CARTOGRAPHIE DE L'ELEMENT Y, D CARTOGRAPHIE DE L'ELEMENT Ti.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 127 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| FIGURE 66 MICROGRAPHIES AU GRANDISSEMENT 2500 DE FACIES POLIS D'UN ECHANTILLON DE LA FORMULATION DE REFERENCE FRITTEE, A CLICHE EN DETECTEUR D'ELECTRONS RETRODIFFUSES, B CARTOGRAPHIE SUPERPOSEE DES ELEMENTS Y, Ti, C CARTOGRAPHIE DE L'ELEMENT Y, D CARTOGRAPHIE DE L'ELEMENT Ti.....                                                                                                                                                                                          | 128 |
| FIGURE 67 MICROGRAPHIES AU GRANDISSEMENT 5000 DE FACIES POLIS D'UN ECHANTILLON DE LA FORMULATION DE REFERENCE FRITTEE, A CLICHE EN DETECTEUR D'ELECTRONS RETRODIFFUSES, B CARTOGRAPHIE SUPERPOSEE DES ELEMENTS Y, Ti, Si ET C, C CARTOGRAPHIE DE L'ELEMENT Y, D CARTOGRAPHIE DE L'ELEMENT Ti.....                                                                                                                                                                                 | 128 |
| FIGURE 68 MICROGRAPHIES AU GRANDISSEMENT 500 DE FACIES POLIS D'UN ECHANTILLON DE LA FORMULATION DE REFERENCE NON FRITTEE, A CARTOGRAPHIE SUPERPOSEE DES ELEMENTS C, ET Si, B CARTOGRAPHIE SUPERPOSEE DES ELEMENTS Y, Ti ET O, C CARTOGRAPHIE DE L'ELEMENT Y, D CARTOGRAPHIE DE L'ELEMENT Ti.....                                                                                                                                                                                  | 129 |
| FIGURE 69 MICROGRAPHIES AU GRANDISSEMENT 2500 DE FACIES POLIS D'UN ECHANTILLON DE LA FORMULATION DE REFERENCE NON FRITTEE, A CARTOGRAPHIE SUPERPOSEE DES ELEMENTS C, ET Si, B CARTOGRAPHIE SUPERPOSEE DES ELEMENTS Y, Ti ET O, C CARTOGRAPHIE DE L'ELEMENT Y, D CARTOGRAPHIE DE L'ELEMENT Ti.....                                                                                                                                                                                 | 129 |
| FIGURE 70 STABILITE DIMENSIONNELLE DES BARREAUX SOUS ATMOSPHERE Ar/H <sub>2</sub> (95/5) LORS D'UN PALLIER DE 24h A 1500°C AVEC UNE RAMPE A 10°C.MIN <sup>-1</sup> .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 133 |
| FIGURE 71 PHASES DRX OBSERVEES DELIANTEES SOUS AIR PUIS FRITTEES SOUS ATMOSPHERE Ar/H <sub>2</sub> (95/5), EN ROUGE SONT REPERES LES PICS ASSOCIES A LA PHASE PYROCHLORE, ET EN VIOLET ET VERT SONT REPERES LES PICS ASSOCIES A DES OXYDES DE TITANE DE VALENCE INFÉRIEURE (+III, +IV) A L'OXYDE HABITUELLEMENT OBSERVE TiO <sub>2</sub> RUTILE (+IV) .....                                                                                                                       | 135 |
| FIGURE 72 SUIVI DES PERTES DE MASSE DES VITESSES RESPECTIVES SOUS ATMOSPHERE OXYDANTE (DEBIT O <sub>2</sub> 30ML.MIN <sup>-1</sup> ) A : CERAMIQUE DE REFERENCE DELIANTEE ET FRITTEE EN ATMOSPHERE OXYDANTE B : CERAMIQUE DE REFERENCE DELIANTEE EN ATMOSPHERE OXYDANTE PUIS FRITTEE SOUS Ar/H <sub>2</sub> (95/5).....                                                                                                                                                           | 135 |
| FIGURE 73 TRONÇON D'EXTRUDAT SEC OBTENU A UNE VITESSE DE SORTIE DE 9 MM.S <sup>-1</sup> CORRESPONDANT A UNE POUSSEE A 1 MM.S <sup>-1</sup> , 10 MM DE DIAMETRE ET 80 MM DE LONGUEUR .....                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 140 |
| FIGURE 74 PHOTOGRAPHIE AU MICROSCOPE (GRANDISSEMENT 50), D'UN SUCRE COMMERCIAL PRODUIT PAR ST-LOUIS ET TAMISE ENTRE 80 µM ET 100 µM.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 144 |
| FIGURE 75 VISCOSITES NORMALISEES ( $H_{HUILE}=1,15$ PA.S A 21°C) DE SUSPENSIONS DE SUCRE A PLUSIEURS TAUX DE CHARGE, EN FONCTION DE LA CONTRAINTE DE CISAILLEMENT APPLIQUEE EN A, ET DE LA VITESSE DE CISAILLEMENT RESULTANTE EN B. EN TRIANGLES MARRON FONCE LE TAUX DE SOLIDE DE 46%, MARRON CLAIR 44%, JAUNES 42%, VERTS 40%, BLEUS CLAIRS 37% ET BLEUS CIEL 32% .....                                                                                                         | 145 |
| FIGURE 76 EVOLUTION DES PARAMETRES $\Phi_{MAX}(T)$ ET $A_0(T)$ AVEC LA CONTRAINTE DE CISAILLEMENT APPLIQUEE.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 147 |
| FIGURE 77 REPRESENTATION DES VISCOSITES NORMALISEES DES SUSPENSIONS DE SUCRE EN FONCTION DU TAUX DE CHARGE ET DE LA FRACTION MAXIMALE POUR CHAQUE CONTRAINTE EN TRIANGLES PLEINS COLORES ET PREDICTIONS DU MODELE MARON-PIERCE DE T POUR LES LIGNES DE MEME COULEUR .....                                                                                                                                                                                                         | 148 |
| FIGURE 78 ESSAIS D'ECRASEMENT A VITESSE CONSTANTE EN CONDITIONS ADHERENTES, AVEC ENTREFER DE 50 MM, RAYON DE PLATEAUX DE 20 MM, EN TRIANGLES NOIRS LES VITESSES D'ECRASEMENT DE 0,1 MM.S <sup>-1</sup> , EN ROUGE 0,5 MM.S <sup>-1</sup> , EN BLEU 2 MM.S <sup>-1</sup> ET EN VERT 6 MM.S <sup>-1</sup> , A : TAUX DE CHARGE DE 45%VOL, B : 47%VOL, C : 49%VOL, D : 51%VOL .....                                                                                                  | 149 |
| FIGURE 79 PROFILS DE LA TACHE CENTRALE DE SUSPENSION ESSOREE AU CENTRE, A ET B POUR UN TAUX DE CHARGE DE 45%VOL ET VITESSE D'ECRASEMENT DE 0,5 MM.S <sup>-1</sup> ET 6 MM.S <sup>-1</sup> RESPECTIVEMENT, C ET D POUR UN TAUX DE CHARGE DE 47%VOL ET VITESSE D'ECRASEMENT DE 0,5 MM.S <sup>-1</sup> ET 2 MM.S <sup>-1</sup> RESPECTIVEMENT, E ET F POUR UN TAUX DE CHARGE DE 51%VOL ET VITESSE D'ECRASEMENT DE 0,1 MM.S <sup>-1</sup> ET 2 MM.S <sup>-1</sup> RESPECTIVEMENT..... | 150 |
| FIGURE 80 QUANTIFICATION DE LA SURFACE ESSOREE EN FONCTION DE LA VITESSE D'ECRASEMENT ET DU TAUX DE CHARGE .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 150 |
| FIGURE 81 RESULTATS DE SIMULATION A PLUSIEURS INSTANTS T DE L'ASPECT D'UNE SUSPENSION CHARGEE A 47%VOL LORS D'UN ECRASEMENT A 10 µM.S <sup>-1</sup> .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 153 |
| FIGURE 82 PROFILS DE VITESSE SELON Z SIMULES DANS LE CAS D'UN FLUIDE NEWTONIEN EN ROUGE ET DE LA SUSPENSION SUCRE SILICONE EN NOIR .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 153 |
| FIGURE 83 EVOLUTION DU CHAMP DE PRESSION SIMULE EN FONCTION DE L'ELOIGNEMENT DU CŒUR (R), CAS SIMULE EN CARRES NOIRS ET CAS NEWTONIEN EN ROUGE .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 154 |
| FIGURE 84 REPRESENTATION SCHEMATIQUE D'UNE EXTRUDEUSE A VIS [14] .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 166 |
| FIGURE 85 REPRESENTATION DES CONFIGURATIONS DE VIS POUR LES EXTRUDEUSES BI-VIS [123] .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 167 |
| FIGURE 86 PHOTOGRAPHIE DE L'EXTRUDEUSE PISTON DE LABORATOIRE CONÇUE ET SA REPRESENTATION SCHEMATIQUE .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 168 |
| FIGURE 87 PLAN, A DROITE, ET POSITIONNEMENT D'UNE GRILLE DE FLUIDIFICATION, A GAUCHE.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 169 |
| FIGURE 88 SCHEMATISATION DES INTERACTIONS SOLVANTS PARTICULES DANS LE CAS DES OXYDES CERAMIQUES, ME ATOME METALLIQUE, ME-O <sub>x</sub> OXYDE CERAMIQUE .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 171 |
| FIGURE 89 REPRESENTATION DES POTENTIELS ELECTROSTATIQUE DE REPULSION ET D'ATTRACTION: THEORIE DLVO .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 172 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| FIGURE 90 REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE LA STRUCTURE D'UN COPOLYMER EN PEIGNE .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 173 |
| FIGURE 91 PREDICTIONS DE LA PRESSION ASSOCIEE A LA DEFORMATION PLASTIQUE EN ENTREE DE FILIERE, COMPARAISON DES TERMES DE BENBOW-BRIDGWATER [40], MORTREUIL [136] ET AIT-MOKHTAR [137].....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 195 |
| FIGURE 92 VARIATION DU PARAMETRE A EN FONCTION DE LA VALEUR DE L'INDICE DE PSEUDOPLASTICITE N ET DE L'ANGLE FORME $\theta_{MAX}$ PAR LA PATE EN ENTREE DE FILIERE .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 178 |
| FIGURE 93 EVOLUTION DE LA MASSE D'ECHANTILLON, COURBE VERTE FONCEE, ET DE LA VITESSE DE PERTE DE MASSE, COURBE VERTE CLAIRE, POUR LE CERAVANCE 6350, SOUS BALAYAGE D'OXYGENE ( $30 \text{ mL} \cdot \text{MIN}^{-1}$ ), RESPECTIVEMENT BLEUE FONCEE ET BLEUE CLAIRE POUR LE BALAYAGE D'AZOTE ( $55 \text{ mL} \cdot \text{MIN}^{-1}$ ) .....                                                                                                                                                                         | 181 |
| FIGURE 94 EVOLUTION DE LA MASSE D'ECHANTILLON, COURBE VERTE FONCEE, ET DE LA VITESSE DE PERTE DE MASSE, COURBE VERTE CLAIRE, POUR LE MASTERGLENUM 51, SOUS BALAYAGE D'OXYGENE ( $30 \text{ mL} \cdot \text{MIN}^{-1}$ ), RESPECTIVEMENT BLEUE FONCEE ET BLEUE CLAIRE POUR LE BALAYAGE D'AZOTE ( $55 \text{ mL} \cdot \text{MIN}^{-1}$ ) .....                                                                                                                                                                        | 182 |
| FIGURE 95 EVOLUTION DE LA MASSE D'ECHANTILLON, COURBE VERTE FONCEE, ET DE LA VITESSE DE PERTE DE MASSE, COURBE VERTE CLAIRE, POUR LE DURAMAX D-3005, SOUS BALAYAGE D'OXYGENE ( $30 \text{ mL} \cdot \text{MIN}^{-1}$ ), RESPECTIVEMENT BLEUE FONCEE ET BLEUE CLAIRE POUR LE BALAYAGE D'AZOTE ( $55 \text{ mL} \cdot \text{MIN}^{-1}$ ) .....                                                                                                                                                                         | 182 |
| FIGURE 96 EVOLUTION DE LA MASSE D'ECHANTILLON, COURBE VERTE FONCEE, ET DE LA VITESSE DE PERTE DE MASSE, COURBE VERTE CLAIRE, POUR LE PEG6000, SOUS BALAYAGE D'OXYGENE ( $30 \text{ mL} \cdot \text{MIN}^{-1}$ ), RESPECTIVEMENT BLEUE FONCEE ET BLEUE CLAIRE POUR LE BALAYAGE D'AZOTE ( $55 \text{ mL} \cdot \text{MIN}^{-1}$ ) .....                                                                                                                                                                                | 183 |
| FIGURE 97 EVOLUTION DE LA TEMPERATURE PENDANT LE DELIANTAGE, AUGMENTATION DE $0,5^{\circ}\text{C} \cdot \text{MIN}^{-1}$ , PALIER DE 2H, RETOUR A $T_{AMBIANTE}$ AVEC L'INERTIE .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 185 |
| FIGURE 98 EVOLUTION DE LA TEMPERATURE PENDANT LE FRITTAGE, AUGMENTATION DE $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{MIN}^{-1}$ , PALIER DE 2H, RETOUR A $T_{AMBIANTE}$ AVEC L'INERTIE .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 185 |
| FIGURE 99 DETERMINATION DU COEFFICIENT W POUR LES CORRECTIONS DE WEISSENBERG-RABINOWITSCH POUR LES FILIERES DU RHEOMETRE CAPILLAIRE RHEOART, A) DIAMETRE 0,93 MM, LONGUEURS 3,72 MM, 7,44 MM ET 14,88 MM, B) DIAMETRE 1,39 MM, LONGUEURS 0 MM, 5,56 MM, 11,12 MM ET 22,24 MM, C) DIAMETRE 2 MM, LONGUEURS 8 MM, 16 MM, 32 MM ET 64 MM, D) DIAMETRE 3 MM, LONGUEURS 12 MM, 24 MM ET 48 MM, COURBE DE TENDANCE RESPECTIVE EN TRAIT PLEIN .....                                                                         | 186 |
| FIGURE 100 DETERMINATION DU COEFFICIENT W POUR LES CORRECTIONS DE WEISSENBERG-RABINOWITSCH POUR LES FILIERES DU RHEOMETRE CAPILLAIRE RH2000, A) DIAMETRE 1 MM, LONGUEURS 0,25 MM ET 8 MM, B) DIAMETRE 2 MM, LONGUEURS 0,25 MM ET 8 MM, C) DIAMETRE 4 MM, LONGUEURS 0,25 MM ET 8 MM, COURBE DE TENDANCE RESPECTIVE EN TRAIT PLEIN .....                                                                                                                                                                               | 187 |
| FIGURE 101 DETERMINATION DU COEFFICIENT W POUR LES CORRECTIONS DE WEISSENBERG-RABINOWITSCH POUR LES FILIERES DE L'EXTRUDEUSE PISTON DE LABORATOIRE A) LOT DE POUDRES N°1 DIAMETRE 10MM, LONGUEURS 10MM, 30MM ET 60MM, COURBE DE TENDANCE RESPECTIVE EN TRAIT PLEIN B) IDEM, LOT N°2.....                                                                                                                                                                                                                             | 187 |
| FIGURE 102 COMPILATIONS DES CONTRAINTES DE CISAILLEMENT EN FONCTION DE LA VITESSE DE CISAILLEMENT AVEC CORRECTIONS DE WEISSENBERG-RABINOWITSCH A) POUR CHAQUE RAPPORT D'ASPECT DE FILIERE B) AVEC LA PENTE N DU MODELE D'HERSCHEL-BULKLEY .....                                                                                                                                                                                                                                                                      | 189 |
| FIGURE 103 PRESSIONS EXPERIMENTALES SUR LA DROITE X=Y AVEC LEURS BARRES D'ERREURS SELON X ET Y EN CERCLES PLEINS; EN NOIR DIAMETRE DE FILIERE 0,93 MM, BLEU 1,39 MM, ROUGE 2 MM (RHEOART), VERT FONCE 3 MM, CYAN 1 MM, VIOLET 2 MM (RH2000), BLEU FONCE 4 MM, VERT CLAIR ET ORANGE 10 MM, RESPECTIVEMENT PREDICTION DU MODELE DE BENBOW-BRIDGWATER AVEC $\Sigma_0$ ET $T_0$ MOYENS, A, B, M ET P MINIMAUX EN ETOILE ET $\Sigma_0$ ET $T_0$ MOYENS, A, B, M ET P MAXIMAUX POUR LES TRIANGLES .....                    | 191 |
| FIGURE 104 PRESSIONS EXPERIMENTALES SUR LA DROITE X=Y AVEC LEURS BARRES D'ERREURS SELON X ET Y EN CERCLES PLEINS; EN NOIR DIAMETRE DE FILIERE 0,93 MM, BLEU 1,39 MM, ROUGE 2 MM (RHEOART), VERT FONCE 3 MM, CYAN 1 MM, VIOLET 2 MM (RH2000), BLEU FONCE 4 MM, VERT CLAIR ET ORANGE 10 MM, RESPECTIVEMENT PREDICTION DU MODELE DE BENBOW-BRIDGWATER AVEC $\Sigma_0$ ET $T_0$ MINIMAUX ET A, B, M ET P MOYENS EN ETOILE ET $\Sigma_0$ ET $T_0$ MAXIMAUX, A, B, M ET P MOYENS POUR LES TRIANGLES .....                  | 191 |
| FIGURE 105 PRESSIONS EXPERIMENTALES SUR LA DROITE X=Y AVEC LEURS BARRES D'ERREURS SELON X ET Y EN CERCLES PLEINS; EN NOIR DIAMETRE DE FILIERE 0,93 MM, BLEU 1,39 MM, ROUGE 2 MM (RHEOART), VERT FONCE 3 MM, CYAN 1 MM, VIOLET 2 MM (RH2000), BLEU FONCE 4 MM, VERT CLAIR ET ORANGE 10 MM, RESPECTIVEMENT PREDICTION DU MODELE DE BENBOW-BRIDGWATER AVEC A, B, M ET P MOYENS, $\Sigma_0$ MAXIMAL ET $T_0$ MINIMAL EN ETOILE, RESPECTIVEMENT $\Sigma_0$ MINIMAL, $T_0$ MAXIMAL ET A, B, M ET P MOYENS EN TRIANGLE..... | 193 |
| FIGURE 106 PRESSIONS EXPERIMENTALES SUR LA DROITE X=Y AVEC LEURS BARRES D'ERREURS SELON X ET Y EN CERCLES PLEINS; EN NOIR DIAMETRE DE FILIERE 0,93 MM, BLEU 1,39 MM, ROUGE 2 MM (RHEOART), VERT FONCE 3 MM, CYAN 1 MM, VIOLET 2                                                                                                                                                                                                                                                                                      |     |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| MM (RH2000), BLEU FONCE 4 MM, VERT CLAIR ET ORANGE 10 MM, RESPECTIVEMENT PREDICTION DU MODELE DE BENBOW-BRIDGWATER AFFINEMENT GLOBAL DES PARAMETRES EN ETOILE, $\Sigma_0$ ET $T_0$ MAXIMAUX ET A, B, M ET P MINIMAUX EN TRIANGLE .....                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 193 |
| FIGURE 107 SCHEMA DES CAPTEURS DU RHEOMETRE RH2000 ET ILLUSTRATION DE LA LONGUEUR CONSIDEREE POUR L'ECOLEMENT EN AMONT DE LA ZONE CONVERGENTE EN ENTREE DE FILIERE.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 197 |
| FIGURE 108 SCHEMA DES CAPTEURS DU RHEOMETRE RHEOART ET ILLUSTRATION DE LA LONGUEUR CONSIDEREE POUR L'ECOLEMENT EN AMONT DE LA ZONE CONVERGENTE EN ENTREE DE FILIERE.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 197 |
| FIGURE 109 ENERGIES VOLUMIQUES DISSIPÉES LORS DES ESSAIS D'ECRASEMENT ET EN CAPILLAIRE EN FONCTION DES VITESSES DE CISAILLEMENT MOYENNES ASSOCIÉES, CARRES COLORES POUR LES FILIERES DE DIAMETRES 4 MM, CERCLES COLORES POUR CELLES DE 1,39 MM DE DIAMETRE, LOSANGES POUR CELLES DE 0,93 MM ET ETOILES POUR CELLES DE 10 MM, CARRES ROUGES POUR UNE VITESSE D'ECRASEMENT DE 8 MM.S <sup>-1</sup> , CARRES BLEUS POUR UNE VITESSE DE 1 MM.S <sup>-1</sup> ET CARRES NOIRS POUR UNE VITESSE DE 0,1 MM.S <sup>-1</sup> ..... | 198 |
| FIGURE 110 A : INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE LA CONCENTRATION EN ZUSOPLAST 126/3 SUR LES FORCES D'ECRASEMENT POUR DES CONCENTRATIONS DE 2,0% <sub>M,C</sub> , 2,6% <sub>M,C</sub> REFERENCE BIS, 3,1% <sub>M,C</sub> ET A UNE VITESSE D'ECRASEMENT DE 8 MM.S <sup>-1</sup> , B : IDEM POUR LE ZUSOPLAST C92 .....                                                                                                                                                                                                      | 199 |
| FIGURE 111 A A E : INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE LA CONCENTRATION EN POLYETHYLENE GLYCOL 400 SUR LES FORCES D'ECRASEMENT POUR DES CONCENTRATIONS DE 4,1% <sub>M,C</sub> , 5.1% <sub>M,C</sub> REFERENCE BIS, 6,2% <sub>M,C</sub> ET A VITESSE DONNEE F A H : INFLUENCE DE LA VITESSE D'ECRASEMENT SUR LA FORCE A CONCENTRATION A 4,1% <sub>M,C</sub> , DE POLYETHYLENE GLYCOL 400 POUR LA F, 6,2% <sub>M,C</sub> POUR LA G, ET 5,1% <sub>M,C</sub> REFERENCE BIS POUR LA H .....                                       | 201 |
| FIGURE 112 EVOLUTION DES MODULES DE STOCKAGE ET DE DISSIPATION LORS D'UN ALLER-RETOUR POUR UN BALAYAGE EN DEFORMATION .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 202 |
| FIGURE 113 INFLUENCE DE L'ENTREFER SUR L'EVOLUTION DES MODULES DE STOCKAGE ET DE DISSIPATION LORS D'UN BALAYAGE EN DEFORMATION .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 202 |
| FIGURE 114 INFLUENCE DU GAP SUR LES VISCOSITES MESUREES LORS DE BALAYAGES ALLER-RETOUR EN VITESSE DE CISAILLEMENT..                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 203 |
| FIGURE 115 INFLUENCE DU GAP SUR LES CONTRAINTES DE CISAILLEMENT MESUREES LORS DE BALAYAGES ALLER-RETOUR EN VITESSE DE CISAILLEMENT .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 204 |
| FIGURE 116 INFLUENCE DE LA NATURE DU DISPERSANT SUR LA VISCOSITE D'UNE SUSPENSION CONTENANT 64,5% <sub>M</sub> DE TiO <sub>2</sub> ET 35,5% <sub>M</sub> DE Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> EN FONCTION DE LA VITESSE DE CISAILLEMENT ET DE CHARGE VOLUMIQUE EN CERAMIQUE 37% <sub>V,C</sub> POUR LA A, 31% <sub>V,C</sub> POUR LA B ET 20% <sub>V,C</sub> POUR LA C.....                                                                                                                                                   | 206 |
| FIGURE 117 MICROGRAPHIES AU GRANDISSEMENT 1000 DE FACIES DE DECOUPE A LA SCIE A FIL D'UN ECHANTILLON DE LA FORMULATION DE REFERENCE FRITTEE, A CLICHE EN DETECTEUR D'ELECTRONS SECONDAIRES, B CARTOGRAPHIE SUPERPOSEE DES ELEMENTS Y, Ti, C CARTOGRAPHIE DE L'ELEMENT Y, D CARTOGRAPHIE DE L'ELEMENT Ti .....                                                                                                                                                                                                             | 207 |
| FIGURE 118 MICROGRAPHIES AU GRANDISSEMENT 5000 DE FACIES DE DECOUPE A LA SCIE A FIL D'UN ECHANTILLON DE LA FORMULATION DE REFERENCE FRITTEE, A CLICHE EN DETECTEUR D'ELECTRONS RETRODIFFUSES, B CARTOGRAPHIE SUPERPOSEE DES ELEMENTS Y, Ti, C CARTOGRAPHIE DE L'ELEMENT Y, D CARTOGRAPHIE DE L'ELEMENT Ti.....                                                                                                                                                                                                            | 207 |
| FIGURE 119 MICROGRAPHIES AU GRANDISSEMENT 500 DE FACIES DE DECOUPE A LA SCIE A FIL D'UN ECHANTILLON DE LA FORMULATION DE REFERENCE NON FRITTEE, A CLICHE EN DETECTEUR D'ELECTRONS RETRODIFFUSES, B CARTOGRAPHIE SUPERPOSEE DES ELEMENTS Y, Ti, C CARTOGRAPHIE DE L'ELEMENT Y, D CARTOGRAPHIE DE L'ELEMENT Ti .....                                                                                                                                                                                                        | 208 |
| FIGURE 120 MICROGRAPHIES AU GRANDISSEMENT 2500 DE FACIES DE DECOUPE A LA SCIE A FIL D'UN ECHANTILLON DE LA FORMULATION DE REFERENCE NON FRITTEE, A CLICHE EN DETECTEUR D'ELECTRONS RETRODIFFUSES, B CARTOGRAPHIE SUPERPOSEE DES ELEMENTS Y, Ti, C CARTOGRAPHIE DE L'ELEMENT Y, D CARTOGRAPHIE DE L'ELEMENT Ti .....                                                                                                                                                                                                       | 208 |

# Sommaire des tableaux

|                                                                                                                                                                                                                                                                   |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| TABEAU 1 PROPRIETES PHYSIQUE DES POUDRES SIMULANTES DE $\text{TiO}_2$ ET $\text{Y}_2\text{O}_3$ ET LEUR EQUIVALENT RADIOACTIF $\text{UO}_2$ ET $\text{PuO}_2$ ....                                                                                                | 53  |
| TABEAU 2 PROTOCOLE DE SECHAGE .....                                                                                                                                                                                                                               | 75  |
| TABEAU 3 COMPILATION DES COUPLES DE PARAMETRES DU MODELE DE BENBOW-BRIDGWATER DETERMINES POUR CHAQUE<br>DIAMETRE DE FILIERE, EN BLEU CLAIR SUR LE RHEOART, EN BLEU TRES CLAIR SUR LE RH2000 ET EN BLEU PLUS FONCE SUR<br>L'EXTRUDEUSE PISTON DE LABORATOIRE ..... | 91  |
| TABEAU 4 REGROUPEMENT DES DIFFERENTES VALEURS DES PARAMETRES UTILISES DANS LES PREDICTIONS DE LA FIGURE 47 ET DES<br>ANNEXE VI.9 .....                                                                                                                            | 94  |
| TABEAU 5 OBSERVATIONS QUALITATIVES DE PLUSIEURS FORMULATIONS ET CHOIX DES SYSTEMES A OPTIMISER .....                                                                                                                                                              | 114 |
| TABEAU 6 MODIFICATION PROGRESSIVE DE LA FORMULATION, EN JUGEANT DE L'ASPECT DE LA PATE EN SORTIE DE MALAXAGE ET DE<br>SES DEFAUTS DE SURFACE LORS DE L'EXTRUSION .....                                                                                            | 117 |
| TABEAU 7 FORMULATIONS INTERMEDIAIRES AVANT L'OBTENTION DE LA FORMULATION DE REFERENCE .....                                                                                                                                                                       | 118 |
| TABEAU 8 RESISTANCE EN TRACTION ET EN COMPRESSION DES EXTRUDATS SEC ET FRITTE .....                                                                                                                                                                               | 131 |
| TABEAU 9 EVOLUTION DU DIAMETRE DES EXTRUDATS LORS DU TRAITEMENT THERMIQUE DE FRITTAGE .....                                                                                                                                                                       | 133 |
| TABEAU 10 EXPRESSIONS DES TAUX DE CISAILLEMENT ET DES CONTRAINTES ET DE CISAILLEMENT EN RHEOMETRIE ROTATIONNELLE<br>TRADITIONNELLE [24] .....                                                                                                                     | 180 |
| TABEAU 11 DIMENSIONS DES DIFFERENTES FILIERES DE CAPILLAIRE/EXTRUSION UTILISEES DANS LA THESE .....                                                                                                                                                               | 184 |
| TABEAU 12 REGROUPEMENT DES DIFFERENTES VALEURS DES PARAMETRES UTILISES DANS LES PREDICTIONS DE LA FIGURE 47 ET DE<br>CETTE SECTION .....                                                                                                                          | 190 |
| TABEAU 13 REGROUPEMENT DES LONGUEURS D'ECOULEMENT DU FOURREAU VERS LA ZONE CONVERGENTE EN ENTREE DE FILIERE<br>POUR CHACUNE DES FILIERES .....                                                                                                                    | 196 |
| TABEAU 14 PARAMETRES DE LA LOI D'OSTWALD $\eta = K \cdot \dot{\gamma}^n$ SUR LES SUSPENSIONS CERAMIQUES + DISPERSANT A DIFFERENTES<br>CHARGES VOLUMIQUES .....                                                                                                    | 206 |



## RÉSUMÉ

---

Les travaux de cette thèse portent sur la formulation et la rhéologie de pâtes de céramiques simulant le combustible nucléaire MOX (U,Pu)O<sub>2</sub>. Ils s'inscrivent dans le contexte de recherche de procédés innovants pour la mise en forme de ces combustibles, traditionnellement fabriqués par pressage de poudres.

Un système en base aqueuse représentant un combustible chargé à 30%<sub>at</sub> en PuO<sub>2</sub> et permettant une extrusion sans défauts a été formulé à l'aide d'additifs organiques. Cette formulation de référence a ensuite été caractérisée d'un point de vue rhéologique, puis sur les propriétés atteintes par les échantillons extrudés et frittés afin de valider la faisabilité du procédé.

La rhéologie capillaire conventionnelle, ainsi qu'un modèle empirique dérivé de l'extrusion de céramique ont été combinés pour permettre une prédiction fidèle des pressions expérimentales dans un large panel de conditions opératoires. En parallèle la rhéométrie par écrasement a été mise en place pour faciliter la formulation de pâtes au comportement adéquat. Ces essais permettent par ailleurs un meilleur contrôle des conditions de glissement ainsi que la mise en évidence d'éventuels phénomènes de filtration.

En conclusion de ces travaux, la mise en forme de combustible MOX par extrusion semble une alternative prometteuse qui mériterait d'être approfondie dans le futur.

## MOTS CLÉS

---

Rhéologie, Céramique, Extrusion, Combustible MOX, Nucléaire

## ABSTRACT

---

This work deals with the rheology of ceramic pastes, surrogate of MOX nuclear fuels (U,Pu)O<sub>2</sub>. The thesis falls in the scope of ongoing research towards innovative processing methods to produce nuclear fuels. Fuels that have been produced by powder pressing so far.

A water-based formulation yielding defectless extrudates and mimicking a 30%<sub>at</sub> PuO<sub>2</sub> fuel was engineered through the use of polymeric additives. The rheology of the paste was studied, followed by a characterization of the mechanical properties of extrudated and fired rods, in order to assess the feasibility of the process. Conventional capillary rheometry as well as an empirical model derived from ceramic extrusion, were combined to provide with satisfactory pressure predictions over wide operating conditions. Squeeze flow rheometry was also implemented to improve the formulation of pastes with adequate behaviour. Furthermore, it also enables a better control of the slipping conditions, as well as can enlighten liquid phase migration.

As a conclusion of this work, the production of nuclear MOX fuels by extrusion seems a promising alternative, which would be worthy of further studies in the future.

## KEYWORDS

---

Rheology, Ceramic, Extrusion, MOX fuel, Nuclear