



HAL
open science

**Etude de la synthèse et de la caractérisation de
microsphères d'oxydes d'actinides et de leur mise en
œuvre pour la fabrication de matériaux céramique à
microstructures contrôlées**

M. Caisso

► **To cite this version:**

M. Caisso. Etude de la synthèse et de la caractérisation de microsphères d'oxydes d'actinides et de leur mise en œuvre pour la fabrication de matériaux céramique à microstructures contrôlées. Journées Scientifiques de Marcoule 2015 (JSM), Jun 2015, Bagnols sur Cèze, France. cea-02491645

HAL Id: cea-02491645

<https://hal-cea.archives-ouvertes.fr/cea-02491645>

Submitted on 26 Feb 2020

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

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

Etude de la synthèse et de la caractérisation de microsphères d'oxydes d'actinides et de leur mise en œuvre pour la fabrication de matériaux céramique à microstructures contrôlées

Nom, Prénom : Caisso, Marie
Responsable CEA : Delahaye, Thibaud
Directeur universitaire : Ayrat, André
Laboratoire d'accueil : DTEC/SECA/LFC
Date de début de thèse : 1^{er} octobre 2013

Contrat : CTBU
Organisme co-financeur : -
Université d'inscription : UM2
Ecole doctorale : ED 459
Master : Matériaux Polytech Grenoble

I. Contexte général

La fermeture du cycle électronucléaire est aujourd'hui une des volontés françaises dans laquelle s'inscrit le recyclage des déchets nucléaires en sortie de réacteur. Contributeur majeur à leur radiotoxicité, le plutonium (Pu) est valorisé par la production de combustible MOx où il est mélangé à de l'uranium (U) appauvri, pour être à nouveau irradié. Aujourd'hui coulés dans des verres et stockés dans des sites dédiés, deux autres types de déchets restent à gérer : les produits de fission (PF), à demi-vie courte, et les actinides mineurs (AM) qui sont, malgré leur faible teneur (0,7% at. du combustible usé), les principaux contributeurs à la radiotoxicité et à la thermicité des déchets sur le long terme, après recyclage du Pu. Les AM sont représentés par les trois radioéléments suivants : l'américium (Am), le neptunium (Np) et le curium (Cm).

La nécessité d'une gestion à long terme des AM a été définie par la loi Bataille de 1991, complétée en 2006, qui définit les grands axes de recherche dans ce domaine avec, d'une part l'étude du stockage en grande profondeur, et d'autre part la démonstration de la faisabilité technique de la séparation et de la transmutation des AM en réacteurs à neutrons rapides (RNR). Dans ce dernier cas, deux modes de transmutation sont couramment considérés : la transmutation homogène pour laquelle les AM sont directement associés au combustible en quantités limitées (<3%) afin de ne pas modifier la neutronique du cœur et la transmutation hétérogène pour laquelle des composés dédiés de type (U,AM)O₂ (10 < AM < 15% at.) sont fabriqués et placés en périphérie du cœur et ainsi nommés couverture chargées en AM (CCAM). Ce dernier mode constitue la voie de référence. De par son abondance et sa très grande radiotoxicité, les études se concentrent actuellement sur la transmutation hétérogène de l'Am avec la fabrication et l'irradiation de pastilles d'U_{1-x}Am_xO₂.

II. Introduction

La fabrication des CCAM à l'échelle du laboratoire utilise des procédés de métallurgie des poudres (ex. procédé UMACS¹, Uranium Minor Actinide Conventional Sintering) dérivés de ceux employés pour la fabrication de MOx. Si de tels procédés sont adaptés à la fabrication de CCAM à l'échelle du laboratoire dans le cadre de l'étude du système U-Am-O, ou en vue de réaliser des irradiations analytiques, ils ne sont cependant pas transposables à l'échelle industrielle. En effet, ces procédés font intervenir de nombreuses étapes de broyage génératrices de fines particules hautement contaminantes. Combinées à la grande radiotoxicité de l'Am, ces fines particules sont responsables d'une hausse du terme source des installations, et augmentent considérablement le risque de contamination des travailleurs. Il est donc nécessaire d'envisager de nouveaux procédés limitant leur production. De nouvelles voies ont vu le jour, telle que la co-conversion², et, plus en rupture, le procédé CRMP³ (*Calcined Resin Microsphere Pelletization Process*). Ce dernier repose sur la mise en forme de précurseurs de pressage se présentant sous la forme de microsphères d'oxyde mixte (U,Am)O₂ issues de la conversion thermique de résines échangeuses d'ions

chargées préalablement en actinides. Ne comportant aucune étape de broyage, ce procédé est le plus favorable pour minimiser la génération de fines. La forte coulabilité des microsphères d'oxyde facilite également le remplissage des moules de presse, tout en présentant une grande aptitude au pressage de par leur structure poreuse, résultat d'un compromis entre forte cohésion électrostatique et faible tenue mécanique. La faisabilité de cette voie a été démontrée dans le cadre de précédents travaux³, et il est nécessaire aujourd'hui de l'optimiser à travers la compréhension des différentes étapes clés : la conversion thermique des microsphères de résine chargées en actinide, leur pressage sous forme de pastilles et leur densification, dans le but d'obtenir des pastilles céramiques denses. Si l'étude de compaction de microsphères oxyde obtenues par ce procédé est actuellement menée dans le cadre de la thèse de Paul Parant, ce travail de thèse s'attache à comprendre les différents mécanismes impliqués dans les étapes de conversion (transition résine-oxyde) et de densification post pressage des pastilles crues.

III. Description de la thèse

La première partie du procédé CRMP consiste à charger en milieux aqueux des microsphères de résine échangeuse d'ions avec des cations actinides UO_2^{2+} et Am^{3+} pour un ratio atomique U/Am fixé. Une fois la fixation réalisée, deux étapes de conversion thermique sont requises pour former la solution solide $(\text{U},\text{Am})\text{O}_2$. Le premier traitement thermique est effectué sous air jusqu'à 700°C , afin de permettre l'élimination du squelette carboné et la formation d'un premier oxyde intermédiaire de type M_3O_8 ($\text{M} = \text{U}, \text{Am}$). Une seconde calcination est ensuite requise à la même température mais sous atmosphère réductrice, pour la synthèse de l'oxyde mixte final $\text{U}_{1-x}\text{Am}_x\text{O}_{2\pm\delta}$. Afin de comprendre les mécanismes impliqués lors de cette minéralisation en deux étapes, une première étude a été réalisée sur simulants avec la synthèse de microsphères d'oxydes mixtes $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$. Différentes méthodes de caractérisation *in-situ* ont ainsi pu être couplées : diffraction des rayons X haute température, spectroscopie d'absorption X *in-situ*, Raman *in-situ* et analyse thermogravimétrique. Cette première étude⁴ a permis de valider les différentes méthodes de caractérisation en température avant leur adaptation à l'actif pour le suivi de la synthèse des microsphères de type $\text{U}_{1-x}\text{Am}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ ⁵. Ce travail a permis de comprendre en détail cette synthèse et autorise aujourd'hui l'approfondissement de certains points clés, telle que l'étude de l'oxyde intermédiaire M_3O_8 . Ainsi l'association des cations U et Am dans cette structure présente aujourd'hui une nouveauté, à la vue des grandes différences de valence entre U et Am au sein d'un oxyde monophasé de type M_3O_8 . La compensation de charges induite et son influence sur les distorsions provoquées dans la structure cristalline sont les points actuellement étudiés en détail. La seconde partie de cette thèse repose sur l'étude de la densification via le frittage des pastilles obtenues après compaction des microsphères d'oxyde mixte. Des mesures de dilatométrie, couplées à des techniques de caractérisation des pastilles crues et frittées (porosimétrie mercure, MEB, BET, etc.) alimentent cette partie de la thèse. Une étude sur simulants est réalisée à ce jour dans le but de comprendre les différents mécanismes de frittage mis en jeu dans la densification des pastilles. Si l'influence de l'organisation multiéchelle propre à l'emploi de microsphères oxyde est visible, il s'avère que plusieurs autres phénomènes sont également mis en évidence et peuvent influencer la densification des pastilles. Ainsi, la présence de carbone résiduel, de particules nanométriques, la présence d'un oxyde simple ou mixte et les phénomènes rédox associés sont autant d'éléments à investiguer afin d'expliquer totalement les mécanismes de frittage. L'ensemble de ces résultats permettra d'acquérir une vision globale du comportement au cours du frittage, de pastilles d'oxyde à base de lanthanides/actinides.

1 T. Delahaye, F. Lebreton, D. Horlait, N. Herlet and P. Dehaut, *J. Nucl. Mater.*, 2013, **432**, 305–312.

2 D. Horlait, F. Lebreton, A. Gauthé, M. Caisso, B. Arab-Chapelet, S. Picart and T. Delahaye, *J. Nucl. Mater.*, 2014, **444**, 181–185.

3 E. Remy, S. Picart, S. Grandjean, T. Delahaye, N. Herlet, P. Allegri, O. Dugne, R. Podor, N. Clavier, P. Blanchart and A. Ayrat, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2012, **32**, 3199–3209.

4 M. Caisso, F. Lebreton, D. Horlait, S. Picart, P. M. Martin, R. Bès, C. Renard, P. Roussel, D. R. Neuville, K. Dardenne, J. Rothe, T. Delahaye and A. Ayrat, *J. Solid State Chem.*, 2014, **218**, 155–163.

5 M. Caisso, S. Picart, R. C. Belin, F. Lebreton, P. M. Martin, K. Dardenne, J. Rothe, D. R. Neuville, T. Delahaye and A. Ayrat, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 6391–6399.