HAL
open science

Des systèmes simplifiés aux combustibles modèles: étude in situ du frittage d'oxydes d'actinides et de lanthanides

V. Trillaud, Nicolas Clavier, Renaud Podor

To cite this version:

V. Trillaud, Nicolas Clavier, Renaud Podor. Des systèmes simplifiés aux combustibles modèles: étude in situ du frittage d'oxydes d'actinides et de lanthanides. 18emes Journees Scientifiques de Marcoule (JSM - 2018), Jun 2018, Bagnols Sur Cèze, France. cea-02338558

HAL Id: cea-02338558

https://cea.hal.science/cea-02338558v1

Submitted on 24 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.

Des systèmes simplifiés aux combustibles modèles : Étude *in situ* du frittage d'oxydes d'actinides et de lanthanides

Nom, Prénom : Trillaud Victor
Responsable CEA :
Directeur universitaire : Nicolas Clavier
Renaud Podor
Laboratoire d'accueil : LIME/L2ME
Date de début de thèse : 14 Octobre 2016

Contrat : CEA/CFR
Organisme co-financeur :
Université d'inscription : Université de Montpellier
Ecole doctorale : ED459
Master : Chimie séparative, Matériaux et Procédés

I. Contexte de l'étude

Dans le cadre des études menées pour le développement des réacteurs électronucléaires de génération future (Gen IV), des modifications de la teneur en plutonium du combustible ainsi qu'une augmentation du flux de neutrons rapides sont envisagées. Le procédé de frittage de la céramique oxyde qu'est le combustible, étape essentielle de sa fabrication, doit donc être optimisé. Il est ainsi nécessaire d'approfondir la compréhension des différents stades gouvernant ce procédé conduisant d'une poudre à un matériau dense par le biais d'un traitement thermique.

Le frittage est généralement décrit comme la succession de trois étapes (1) successivement caractérisées par la formation de ponts entre les grains, l'élimination de la porosité ouverte et l'élimination de la porosité fermée. Les étapes intermédiaire et finale sont connues et décrites dans la littérature, à la fois par des approches expérimentales et numériques. Le premier stade est quant à lui principalement décrit par modélisation, des premiers travaux sur les oxydes de cérium et de thorium n'ayant été reportés que récemment (2,3).

L'objectif de ce travail de thèse concerne donc la compréhension du premier stade du frittage du dioxyde d'uranium UO_2 et de solutions solides associées (UO_2-CeO_2 par exemple). Pour cela des études *in situ* par MEBE-HT[1] et MET-HT[2] ont été réalisées, conduisant à des observations permettant de caractériser quantitativement les phénomènes régissant le 1er stade du frittage. La variation des conditions opératoires a en outre permis de mettre en évidence le rôle de différents paramètres tels que la taille et la morphologie des particules étudiées, ainsi que la température et l'atmosphère de frittage.

II. Étude expérimentale

1. Synthèse

Afin de réaliser des comparaisons entre les résultats expérimentaux et les modèles généralement développés dans la littérature, il a tout d'abord été nécessaire de synthétiser des oxydes présentant une morphologie sphérique contrôlée. La préparation de microsphères d'oxyde d'uranium a donc été entreprise en adaptant le procédé de Yang *et al.* (4) développé sur CeO_2. Celui-ci repose sur la complexation de l'uranium (IV) par de l'acide aspartique, suivi d'un traitement hydrothermal permettant d'obtenir directement un oxyde d'uranium hydraté ($UO_2.nH_2O$). En outre, la vitesse d'agitation lors du traitement hydrothermal permet de contrôler la taille des particules sphériques obtenues, allant de 200 nm jusqu'à 1200 nm.

[1] Microscopie Électronique à Balayage en mode Environnemental à Haute Température
[2] Microscopie Électronique en Transmission à Haute Température

Document propriété du CEA – Reproduction et diffusion externes au CEA soumises à l'autorisation de l'émetteur

2. Expériences *in situ*

Le suivi du stade initial du frittage a par la suite été réalisé *in situ* à l'aide d'un MEBE-HT (Figure.1

Figure 1.a) permettant de réaliser des observations jusqu'à 1300°C dans des conditions d'atmosphère et de pression variables (2). Des observations complémentaires ont également été réalisées à l'aide d'un MET-HT (Figure.1. .b), permettant alors d'observer à l'échelle atomique les phénomènes se déroulant lors du stade initial du frittage. À la suite de chaque essai, un traitement numérique des images obtenues a permis de suivre différents paramètres tels que : l'évolution du pont entre deux sphères (x), la distance centre à centre entre les deux objets et la variation de diamètres des microsphères (r). Dans la littérature le frittage est généralement décrit par l'avancement du frittage $\lambda = x/r$. Les données expérimentales ainsi obtenues ont donc été ajustées avec une loi cinétique du 1er ordre puis l'ensemble des constantes cinétiques ont été placées dans un diagramme d'Arrhenius (Figure.1 .c). Ce dernier permet alors la détermination de l'énergie d'activation du frittage de microsphères d'UO_2 sous deux atmosphères. Celle-ci atteint environ 260 kJ/mol sous air, correspondant au frittage d'U_3O_8, et environ 100 kJ/mol dans un mélange gazeux humidifié entrainant la formation d'un dioxyde faiblement sur-stœchiométrique.

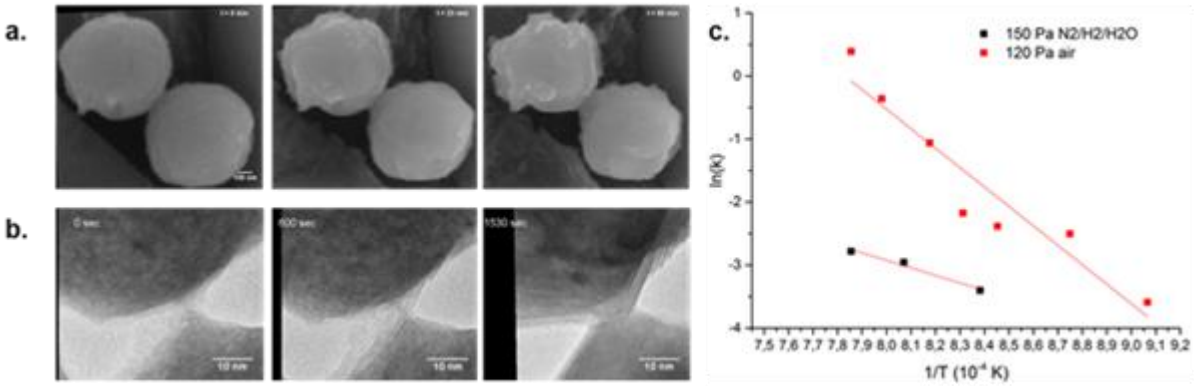

Figure 1 : observation du frittage de microsphères de UO_2 par MEBE-HT à 940°C sous 120 Pa d'air (a) et par MET-HT à 1000°C sous vide (b, collaboration Univ. Diderot Paris VII) et c. diagramme d'Arrhenius pour deux atmosphères de frittage (rouge) sous air et (noir) mélange gazeux humidifié.

III. Perspectives

Afin de compléter les expériences menées sur les microsphères d'UO_2, des essais sur des ensembles de sphères, en allant jusqu'à l'observation du comportement d'une pastille lors du frittage sont en cours. Ces études seront poursuivies en microscopie, mais aussi appuyées par des méthodes de caractérisation complémentaires telles que la dilatométrie et la diffraction des rayons X.

En outre, l'impact de la composition chimique sera également examiné. Pour cela, des essais seront réalisés sur des assemblages mixtes (U/Ce, U/Th …) et viseront à déterminer les coefficients de diffusion entre les particules mais aussi les éventuelles modifications cinétiques et mécanistiques engendrées.

Références bibliographiques

(1) D. Bernache-Assolant, J.P. Bonnet, Techniques de l'ingénieur (2005).
(2) G.I. Nkou Bouala, N. Clavier, S. Martin, J. Léchelle, J. Favrichon, H.P. Brau, N. Dacheux, R. Podor, *Journal of Physical Chemistry C* 120 (2016) 386.
(3) G.I. Nkou Bouala, N. Clavier, J. Léchelle, J. Monnier, C. Ricolleau, N. Dacheux, R. Podor, *Journal of the European Ceramic Society* 37 (2017) 426.
(4) Z. Yang, L. Liu, H. Liang, H. Yang, Y. Yang, One-pot hydrothermal synthesis of CeO_2 hollow microspheres, *Journal Of Crystal Growth* 312 (2010) 426-430.

Document propriété du CEA – Reproduction et diffusion externes au CEA soumises à l'autorisation de l'émetteur