

# Synthèse et frittage d'oxydes d'actinides et de lanthanides de forte réactivité

*J. Martinez <sup>a,b</sup>, N. Clavier <sup>a</sup>, F. Audubert <sup>b</sup>, N. Dacheux <sup>a</sup>, N. Vigier <sup>c</sup>*

*<sup>a</sup> ICSM, UMR 5257 CEA/CNRS/UM2/ENSCM, Site de Marcoule Bât. 426, BP 17171, 30207 Bagnols/Cèze cedex, France,*

*<sup>b</sup> CEA, DEN, Cadarache, DEC/SPUA/LTEC, Bât 717, 13108 St Paul lez Durance, France,*

*<sup>c</sup> AREVA NC / BUR / DIRP / RDP, Boîte à lettre 406B, 1 Place Jean Millier, 92084 Paris La Défense*



[julien.martinez@cea.fr](mailto:julien.martinez@cea.fr)



Institut de Chimie Séparative de Marcoule

## Fabrication des combustibles nucléaires pour les réacteurs de gen IV

Après recyclage du plutonium

Conversion de  $\text{PuO}_2$

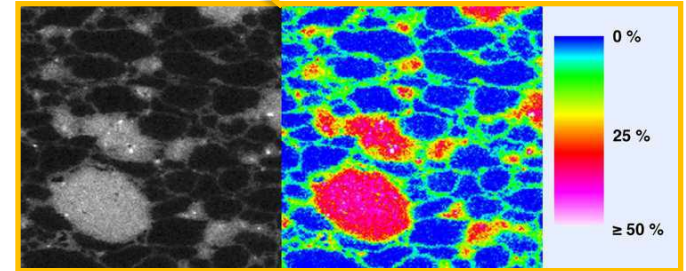


Combustibles MOX



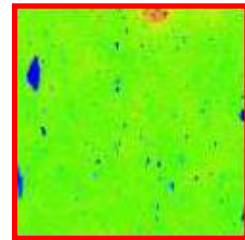
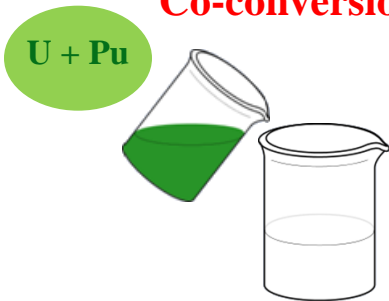
[1]

Composition hétérogène



## Une des solutions à l'étude

Co-conversion U + Pu

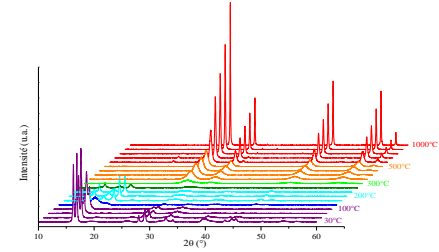
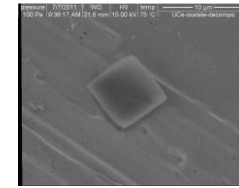
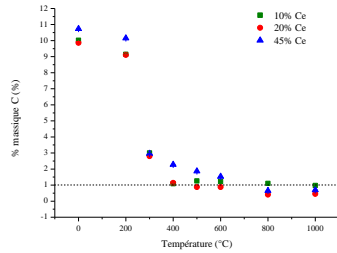


Co-précipitation : Précurseurs homogènes

Augmentation de la teneur en Pu  
 ⇒ importance de maîtriser  
 la microstructure du MOX :  
 Limitation de la taille  
 des zones enrichies en Pu

Elaboration d'oxydes d'actinides et/ou de lanthanides  
 à partir de précurseurs cristallisés

Système modèle  
 U, Ce

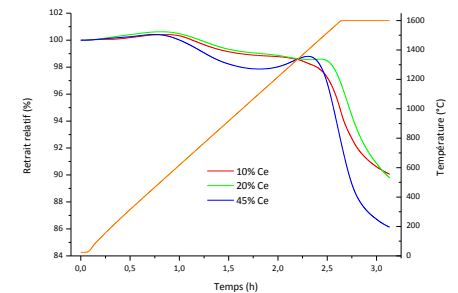
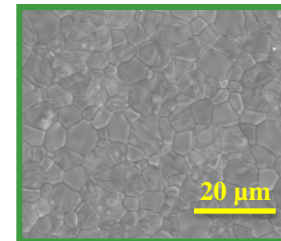


(Uranium, Cérium)  
0, 10, 20, 45% en Ce

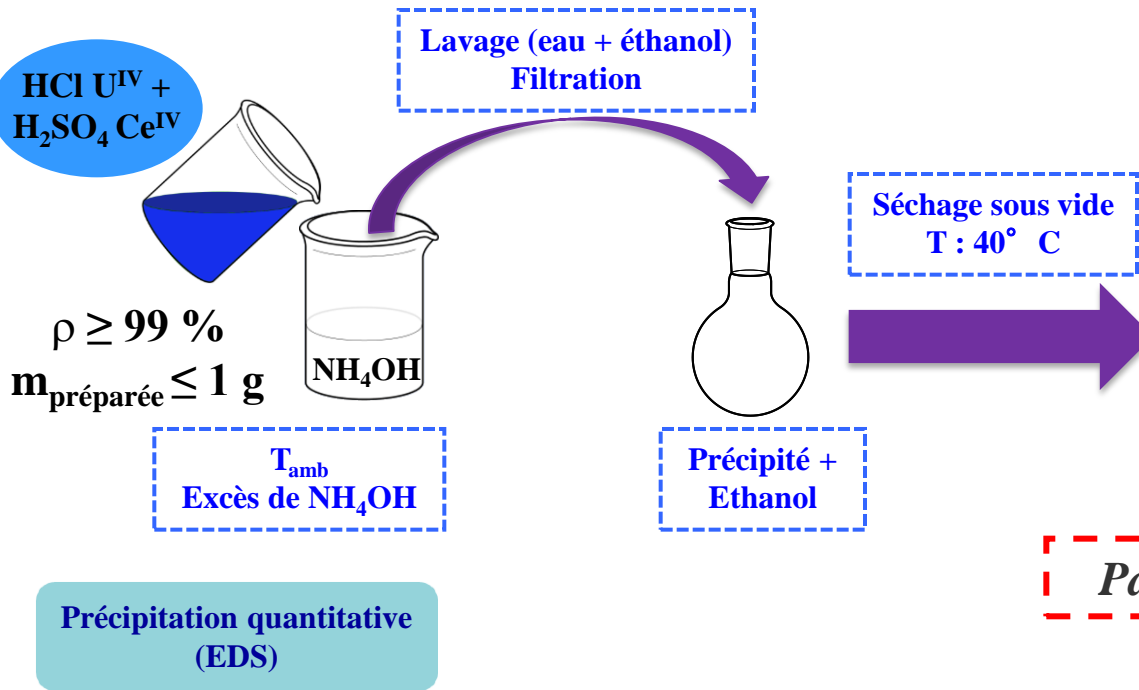


Précurseur hydroxyde U-Ce

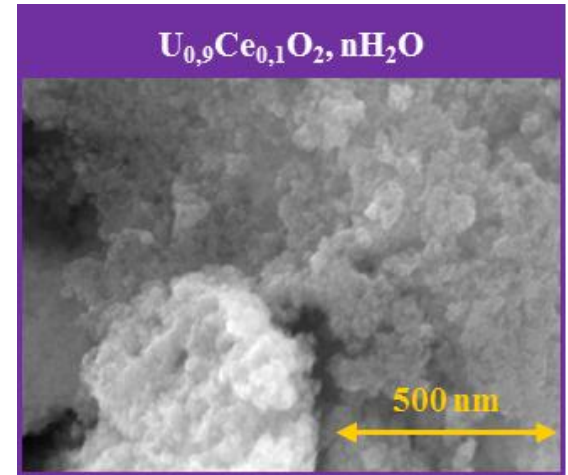
Précurseur avec espèces carbonées U-Ce



## ➤ Précipitation initiale d'un précurseur hydroxyde ( $x = 0-0,1-0,2-0,45$ )



**MEB**

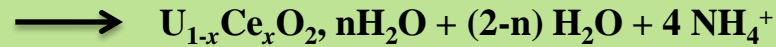
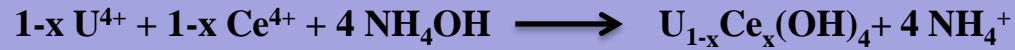


*Particules de taille nanométrique*

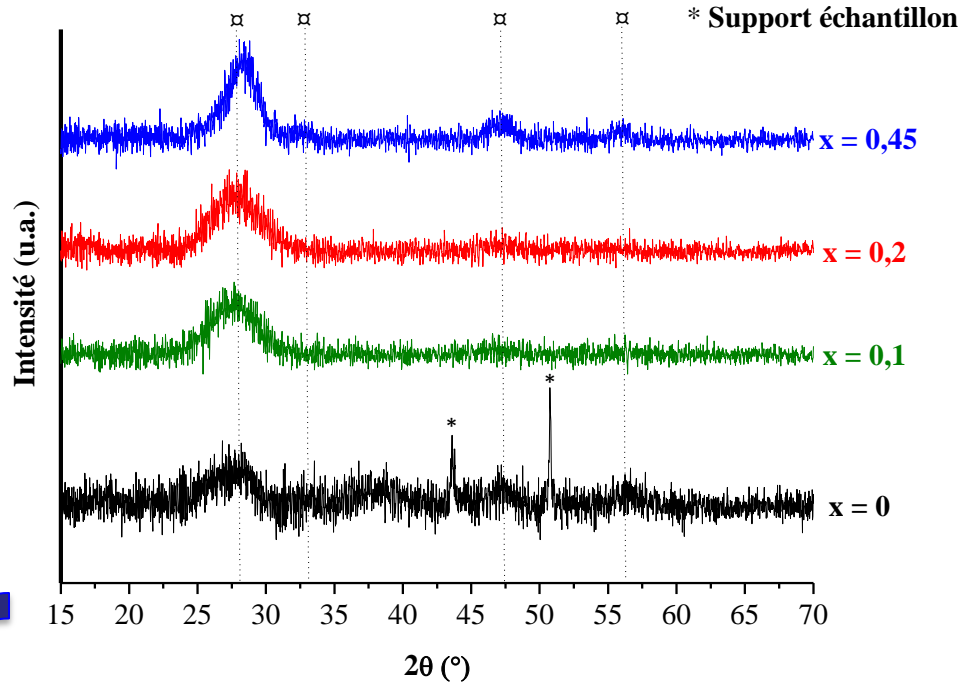
Pas d'influence de %Ce (x) sur la morphologie

## ➤ Caractérisation du précurseur hydroxyde U-Ce





DRX



Précurseurs mal cristallisés  
Caractère **nanométrique**

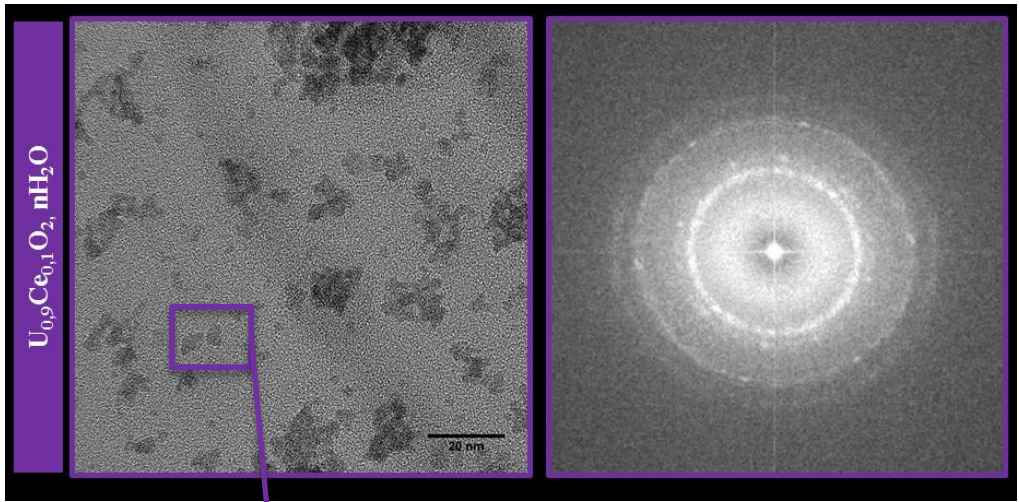
Structure Cubique Faces Centrées  
(fluorine) :  
**Vieillessement de l'hydroxyde**

**Précipitation directe d'un oxyde hydraté**



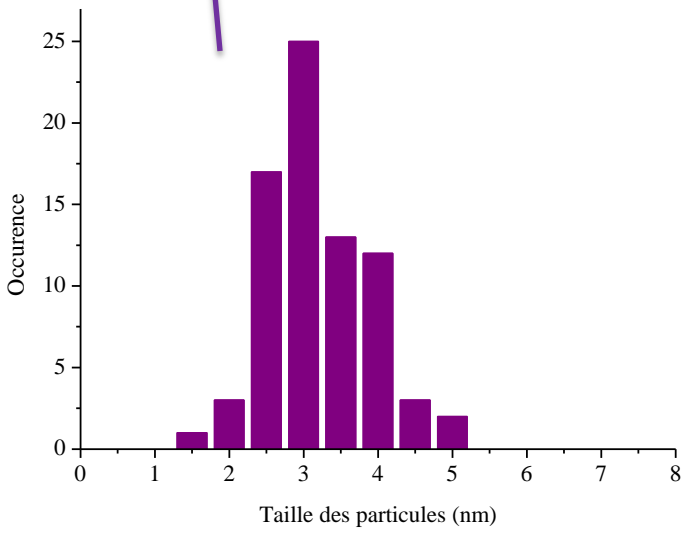
*Taille des domaines cohérents = 1 à 2 nm (Affinement Rietveld)*

## MET (EDS)



*1 nanoparticule =  
1 domaine cohérent*

**Structure Cubique Faces Centrées  
(fluorine)**

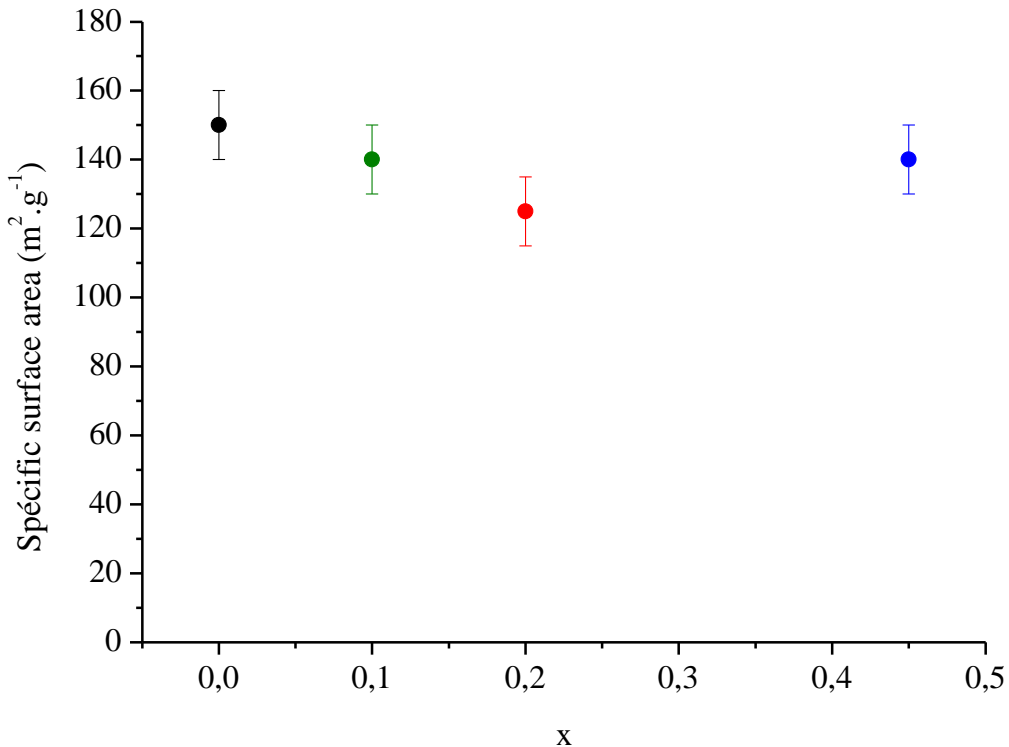


*Taille moyenne des nanoparticules =  $3 \pm 1$  nm*

*X-EDS : Nanoparticules  
mixtes U,Ce*



Surface spécifique  
(méthode BET)



*Surface spécifique  
100-150 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>  
Forte réactivité*

*Surface spécifique des oxydes (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)*

Autres précurseurs (1-60) [1-2]

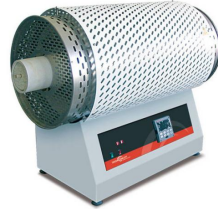
Hydroxyde (100-150)

[1] S. Hubert, K. Barthelet, B. Fourest, G. Lagarde, N. Dacheux, N. Baglan, *J. Nucl. Mater.*, **2001**, 297, 206.

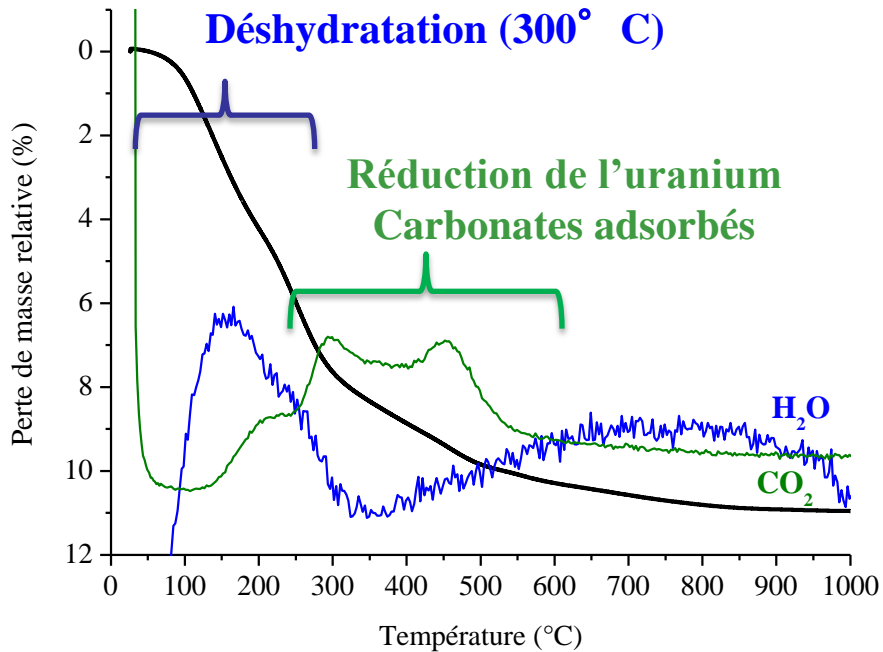
[2] N. Hingant, N. Clavier, N. Dacheux, S. Hubert, N. Barre, R. Podor, L. Aranda, *Powder Technol.*, **2011**, 208, 454.

Précurseur

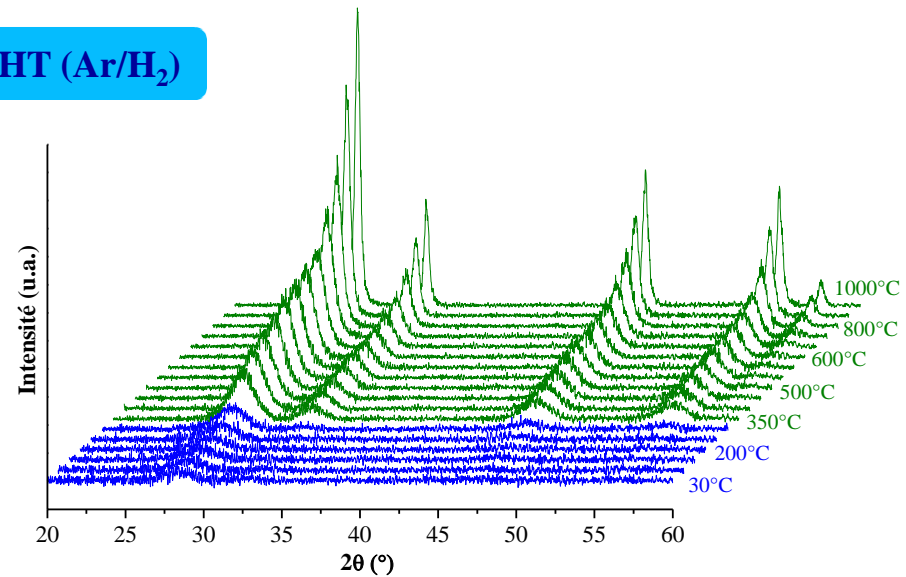
Traitement thermique : 4h -Ar+5% $H_2$



ATG/SM (Ar/ $H_2$ )



DRX-HT (Ar/ $H_2$ )



$x = 0,1$

Suivi de la transformation des précurseurs  
Augmentation de la cristallinité



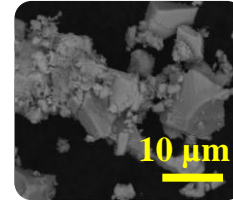
Précurseur



Traitement thermique : 4h -Ar+5% H<sub>2</sub>

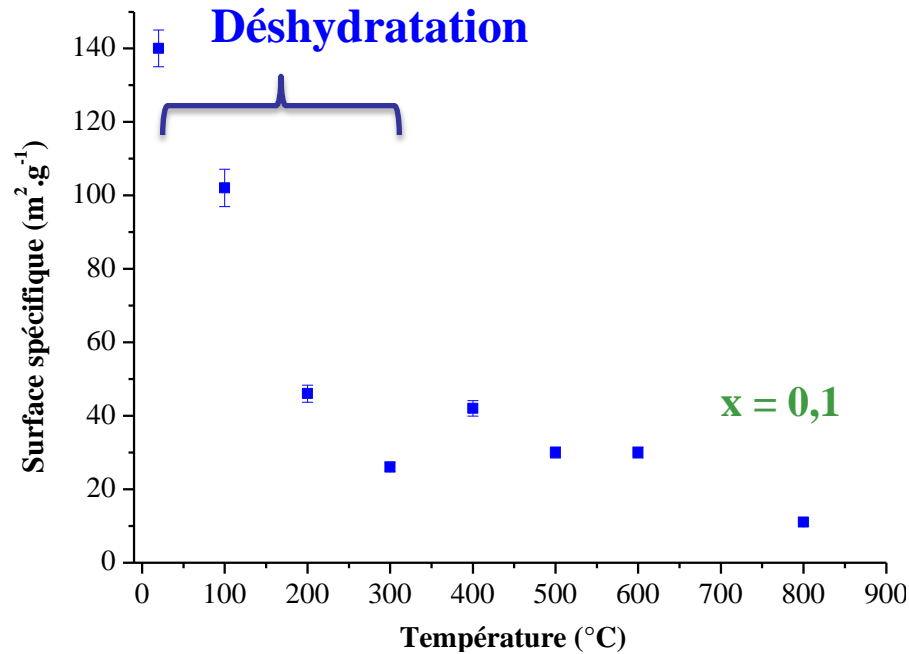


Poudre calcinée à 500°C



Formation  
d'agglomérats

Méthode BET



*Frittage direct des précurseurs:  
Pas de pré-calcination  
Pas de broyage*

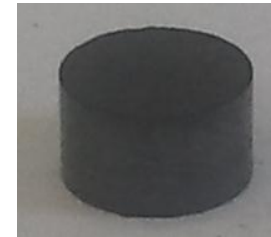
**Précurseur  
Oxyde hydraté**



**Pastillage uniaxial  
(200-500 MPa)**

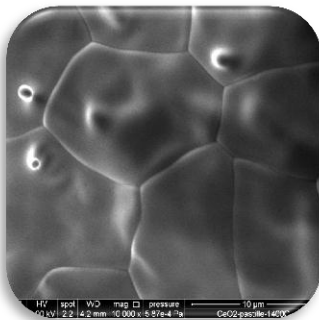


**Pastille (5-8 mm de diamètre)**



***Dilatomètre***

$(T_{max}: 1600^{\circ} C, Ar + 5\% H_2)$



**Echantillon fritté**

**Traitement thermique**

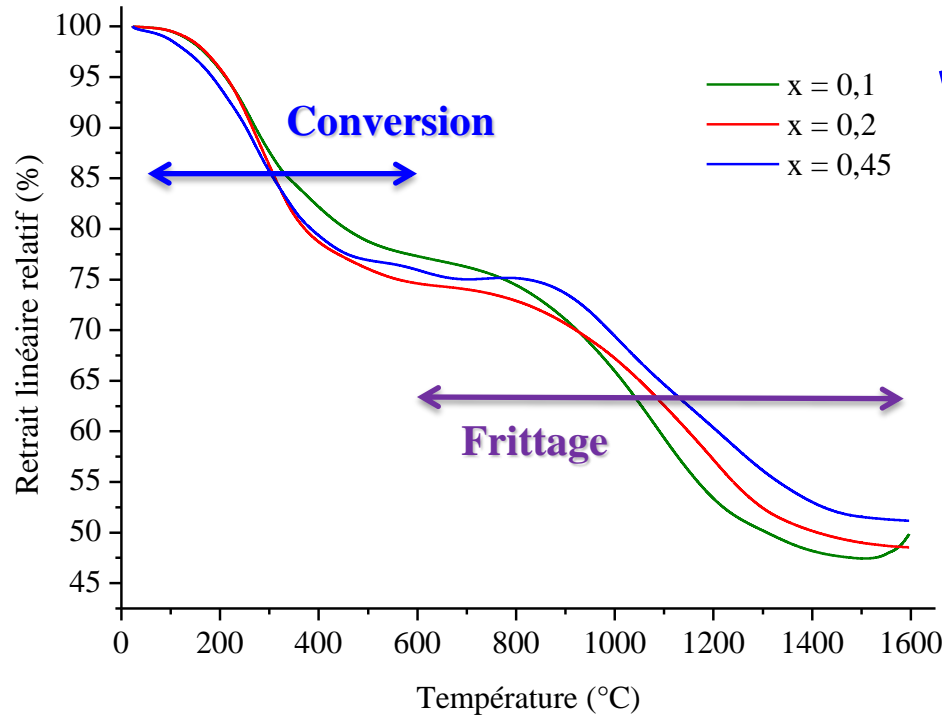
***Four***

$(T_{max}: 1600^{\circ} C, Ar + 5\% H_2)$

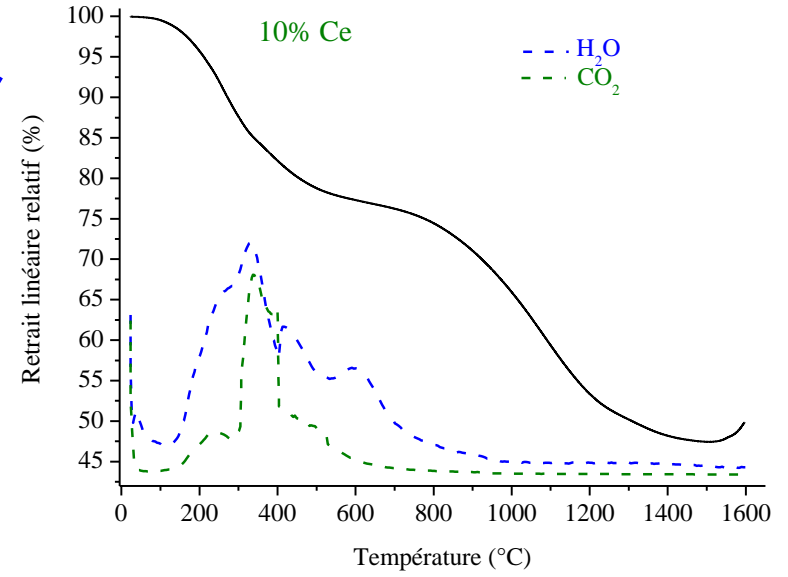


## Frittage de particules d'oxyde hydraté

**Dilatométrie : 1600°C (Ar + 5% H<sub>2</sub>)**



*Dilatométrie – Spectrométrie masse*



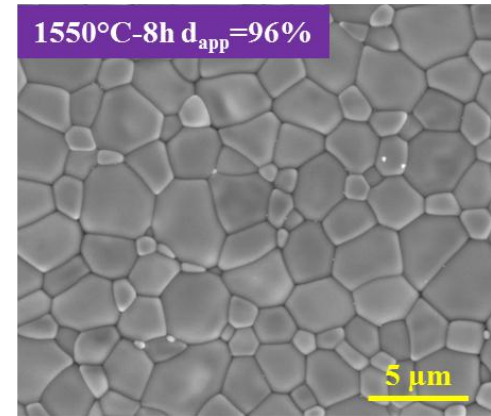
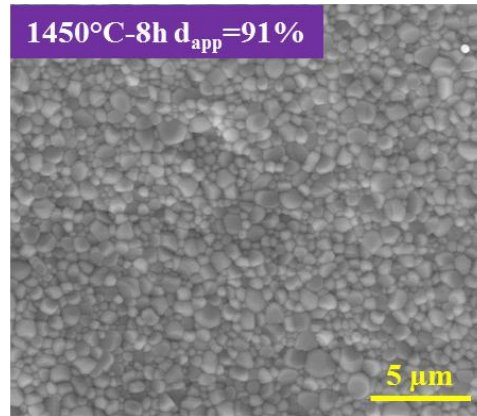
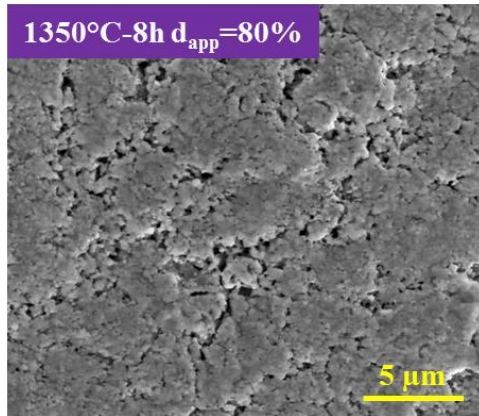
1<sup>ère</sup> étape de frittage :  
Élimination de H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>

Vitesse de retrait maximale ~ 1100° C  
Fin de retrait ~ 1500° C

$T_{\text{frittage}} \text{ hydroxyde} < T_{\text{frittage}} \text{ autres précurseurs}$  [1]

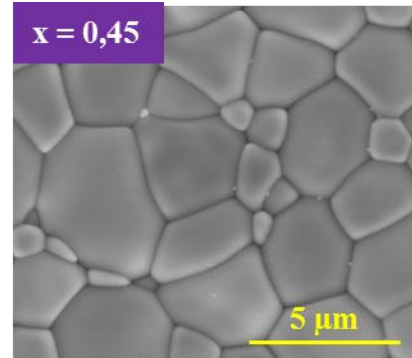
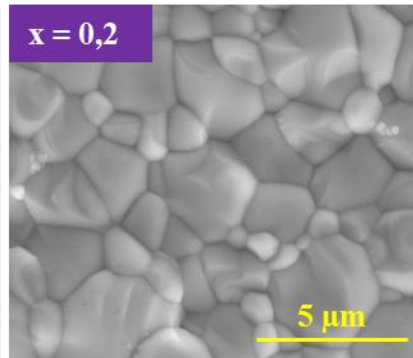
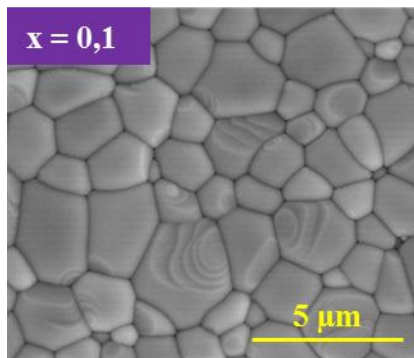
[1] N. Hingant *et al.*, *J. Nucl. Mater.*, **2009**, 385, 400.

## Influence de la Température de frittage sur la densité finale



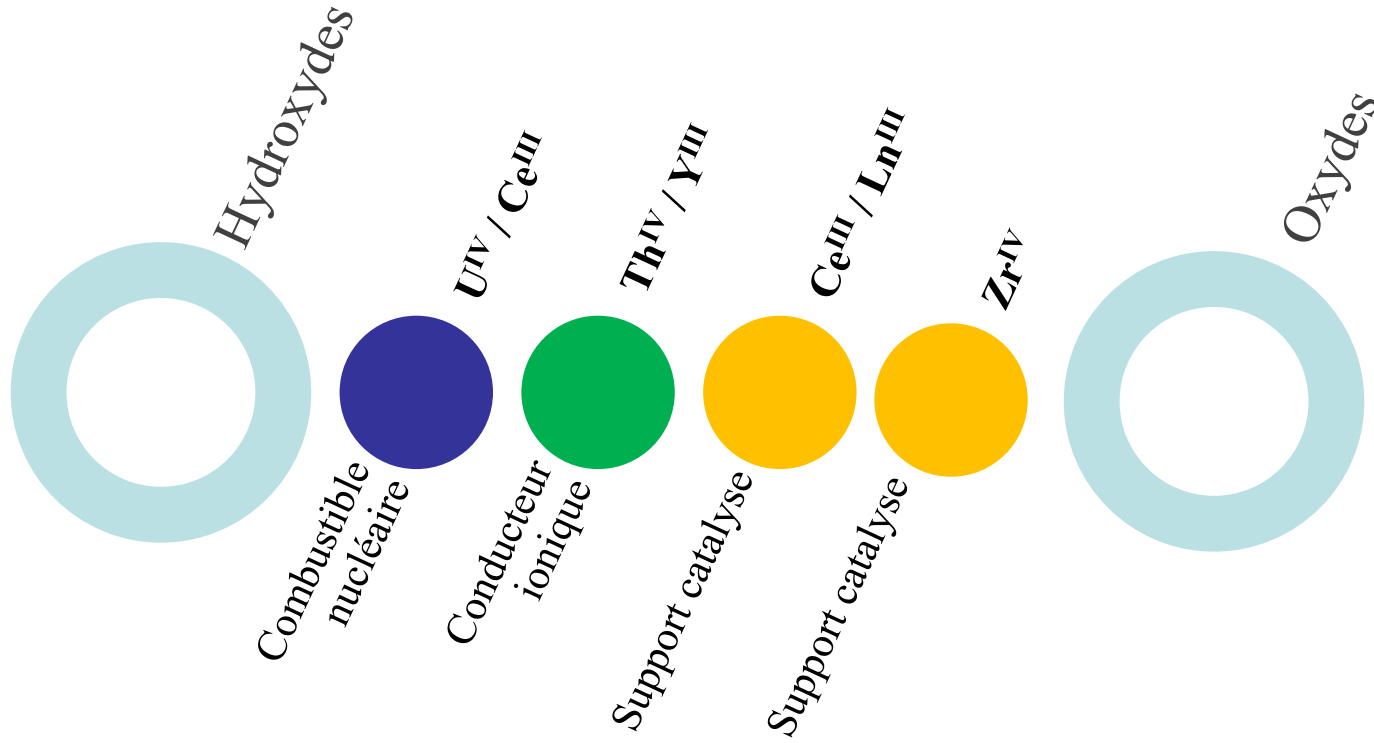
Possibilité d'obtenir une large gamme de microstructures

Four : 1550°C / 8h (Ar + 5% H<sub>2</sub>)

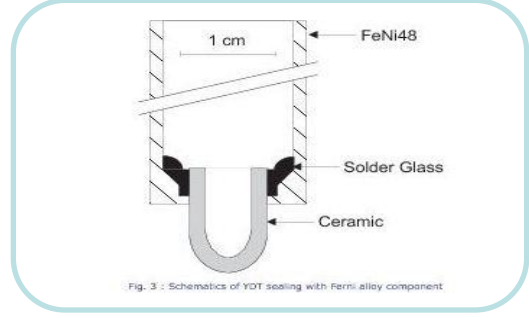
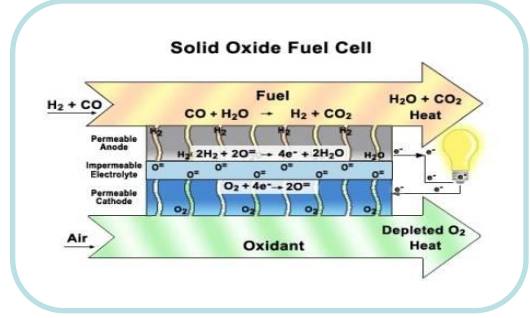
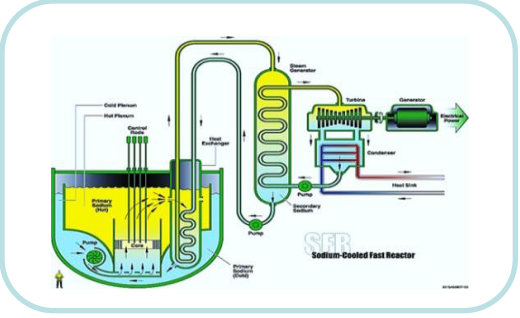


Pas d'influence du % Ce sur la densité finale

Densité<sub>app</sub> = 96%



## Matériaux pour l'énergie





Un grand merci à :



ICSM / LIME →



Plus particulièrement :

J. Ravaux et R. Podor (MEB), H-P. Brau et X. Legoff (MET), B. Corso (DRX), C. Rey (ATG).

*Merci de votre attention*