

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

J. Martinez ^{a,b}, N. Clavier ^a, F. Audubert ^b, N. Dacheux ^a, N. Vigier ^c

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

^b CEA, DEN, Cadarache, DEC/SPUA/LTEC, Bât 717, 13108 St Paul lez Durance, France,

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



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 PuO_2

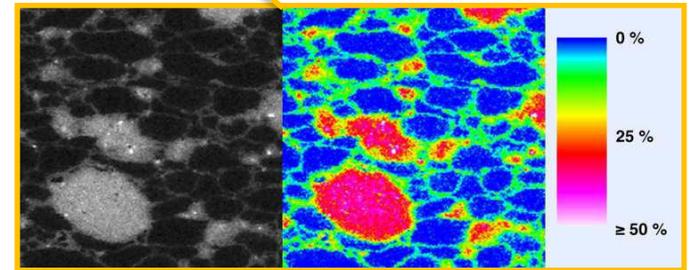


Combustibles MOX



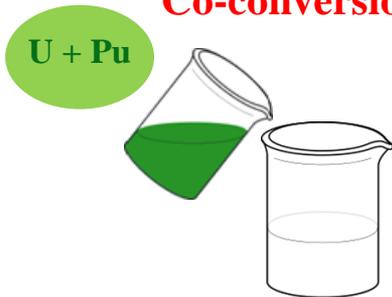
[1]

Composition hétérogène



Une des solutions à l'étude

Co-conversion U + Pu

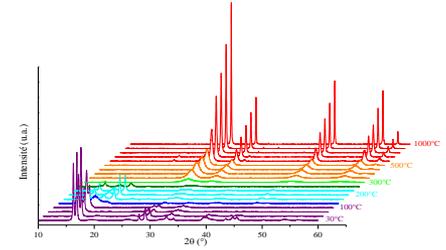
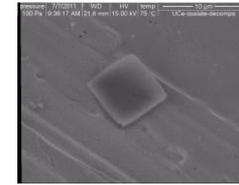
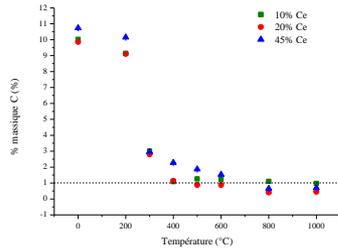


Co-précipitation : Précurseurs homogènes

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

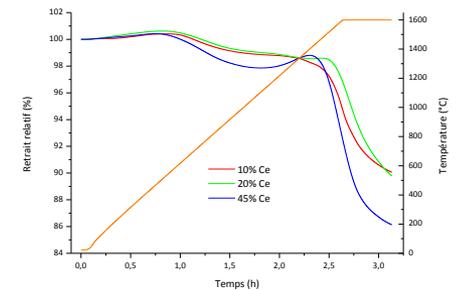
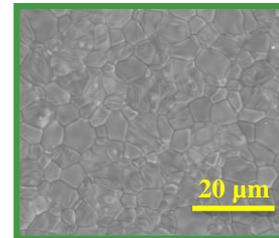


(Uranium, Cérium)
0, 10, 20, 45% en Ce

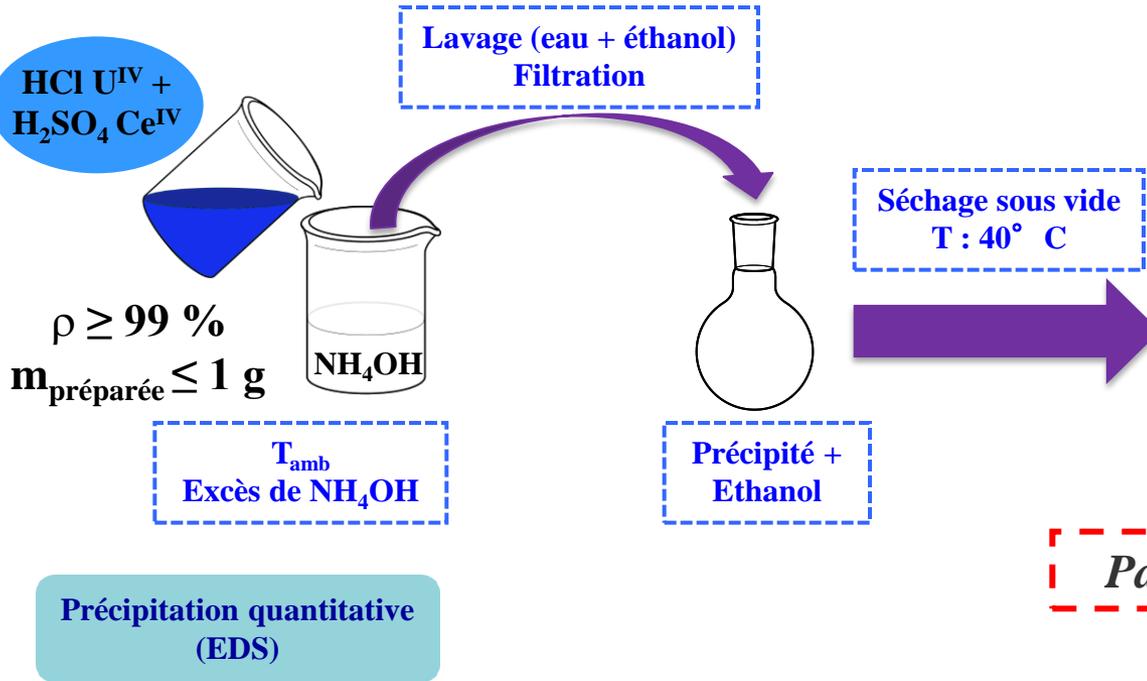


Précurseur hydroxyde U-Ce

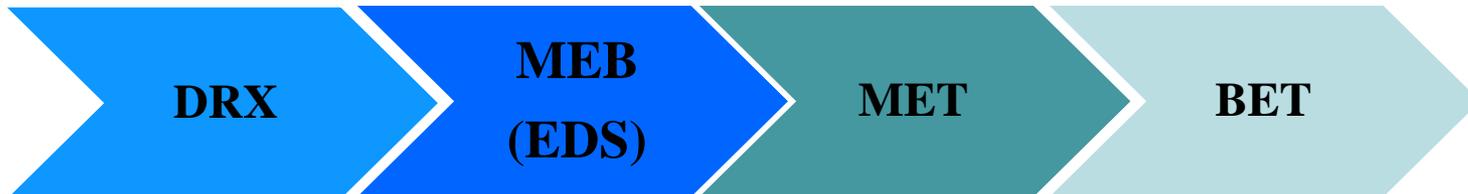
Précurseur avec espèces carbonées U-Ce

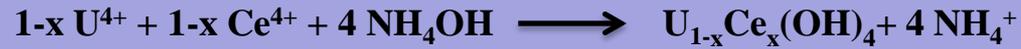


➤ Précipitation initiale d'un précurseur hydroxyde ($x = 0-0,1-0,2-0,45$)

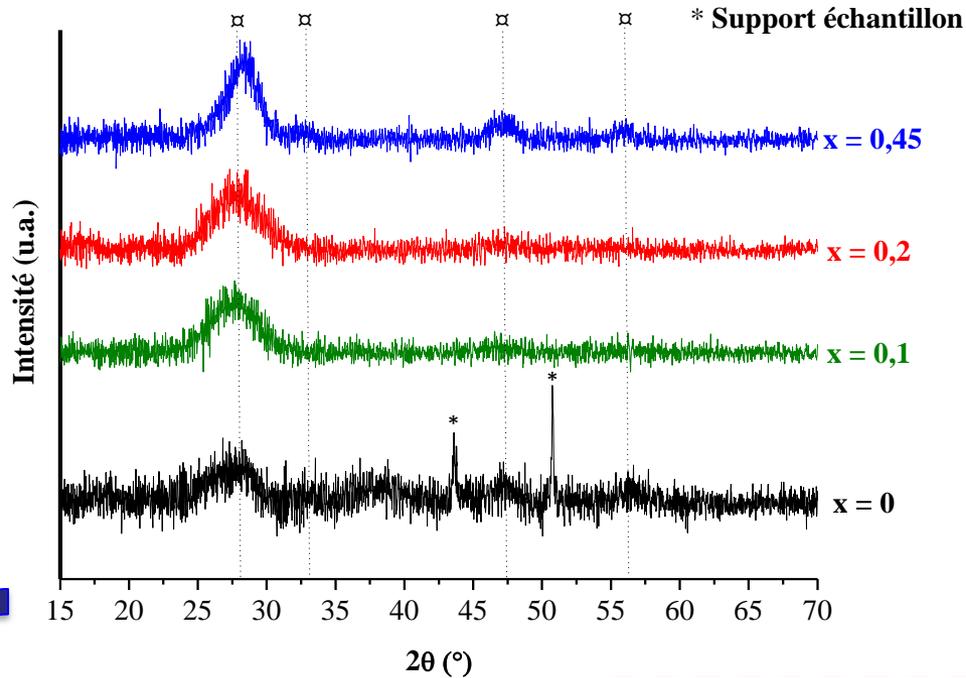


➤ Caractérisation du précurseur hydroxyde U-Ce





DRX



Précurseurs mal cristallisés
Caractère **nanométrique**

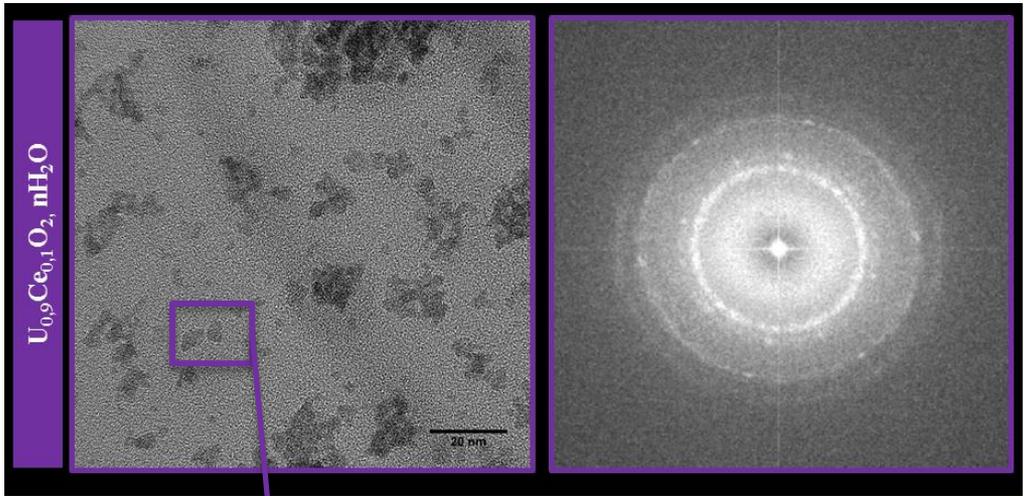
Structure Cubique Faces Centrées
(fluorine) :
Vieillessement de l'hydroxyde

Précipitation directe d'un oxyde hydraté



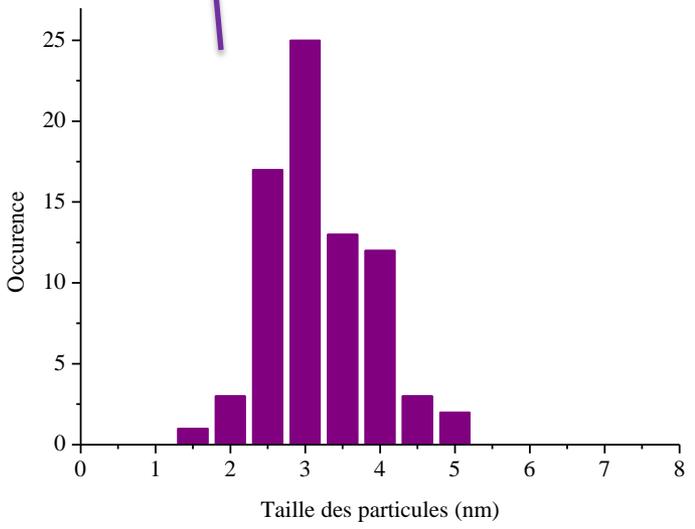
Taille des domaines cohérents = 1 à 2 nm (Affinement Rietveld)

MET (EDS)



*1 nanoparticule =
1 domaine cohérent*

**Structure Cubique Faces Centrées
(fluorine)**

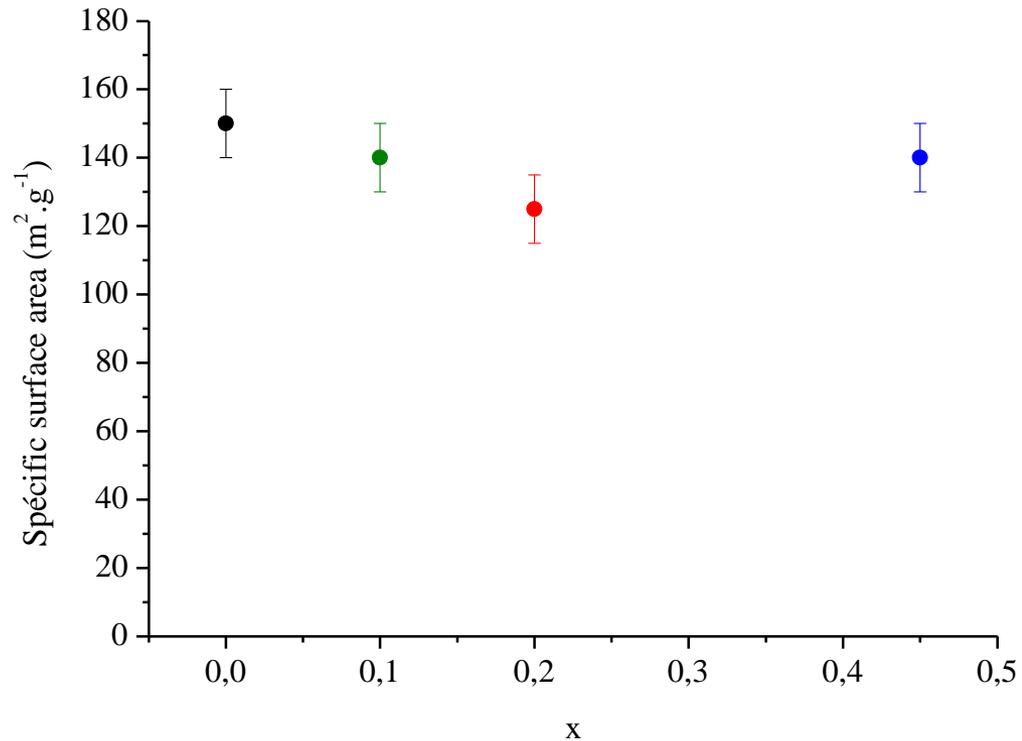


Taille moyenne des nanoparticules = 3 ± 1 nm

*X-EDS : Nanoparticules
mixtes U,Ce*

Surface spécifique
(méthode BET)

*Surface spécifique
100-150 m².g⁻¹
Forte réactivité*



Surface spécifique des oxydes (m².g⁻¹)

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.

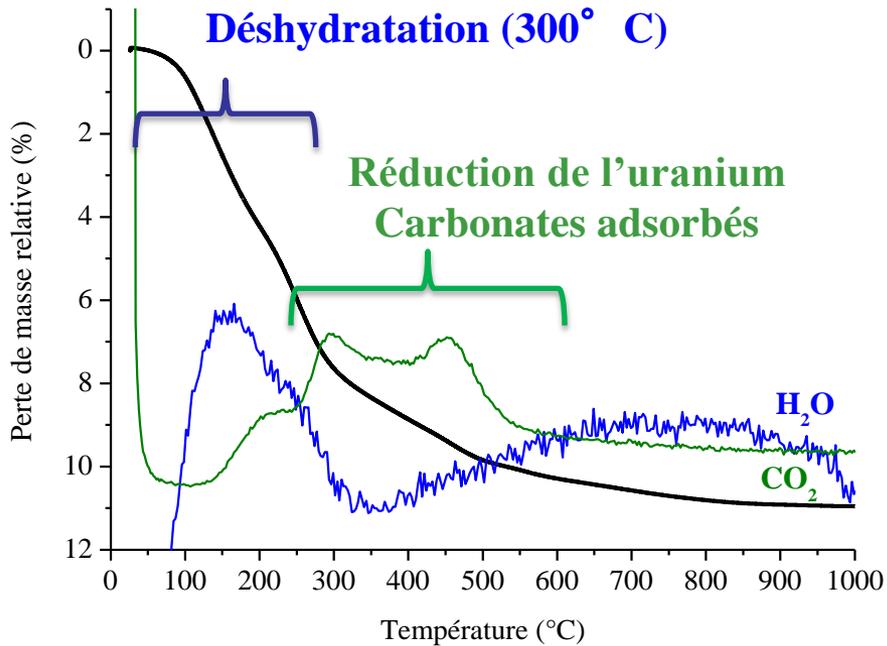
[2] N. Hingant, N. Clavier, N. Dacheux, S. Hubert, N. Barre, R. Podor, L. Aranda, *Powder Technol.*, **2011**, 208, 454.

Précurseur

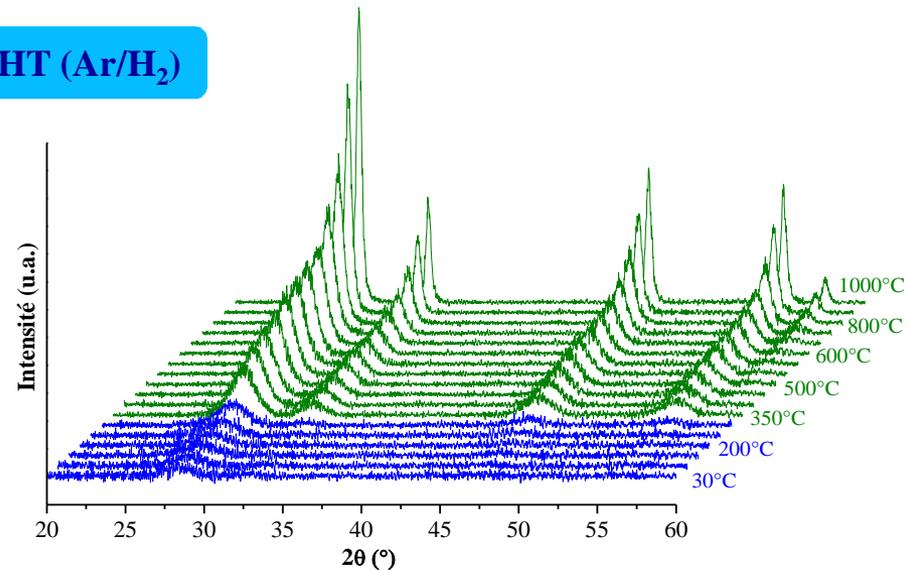
Traitement thermique : 4h -Ar+5% H_2



ATG/SM (Ar/ H_2)



DRX-HT (Ar/ H_2)



$x = 0,1$

Suivi de la transformation des précurseurs
Augmentation de la cristallinité

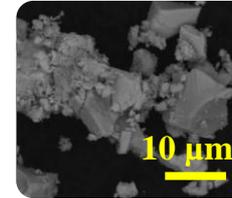
Précurseur



Traitement thermique : 4h -Ar+5% H₂

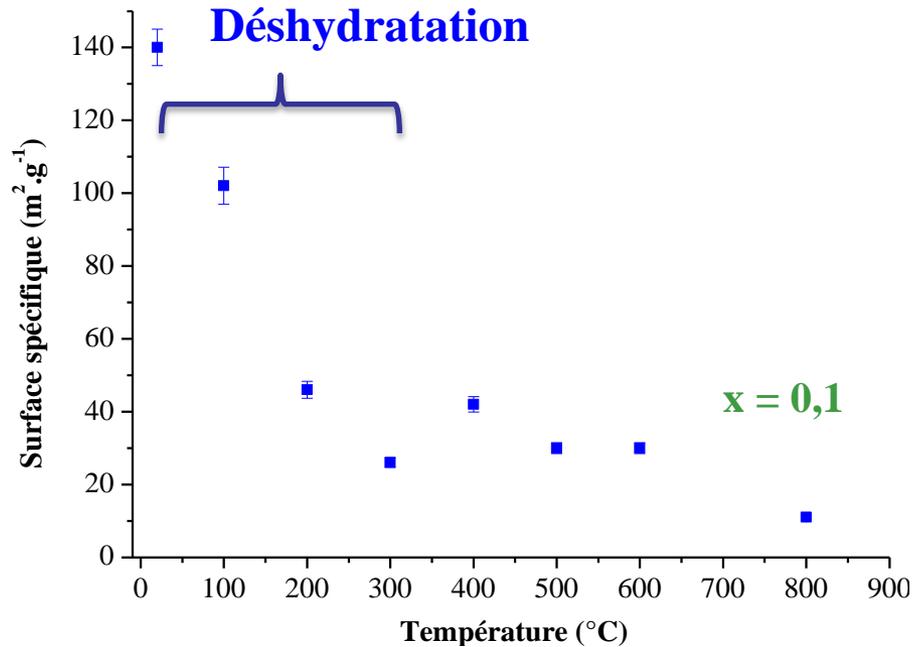


Poudre calcinée à 500°C



Formation
d'agglomérats

Méthode BET



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

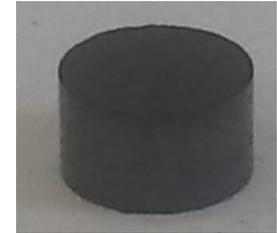
**Précurseur
Oxyde hydraté**



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

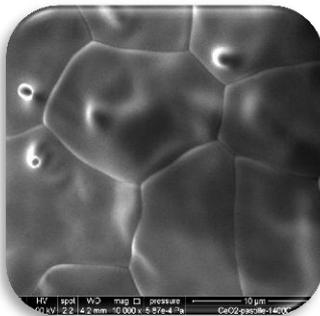


Pastille (5-8 mm de diamètre)



Dilatomètre

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



Echantillon fritté

Traitement thermique

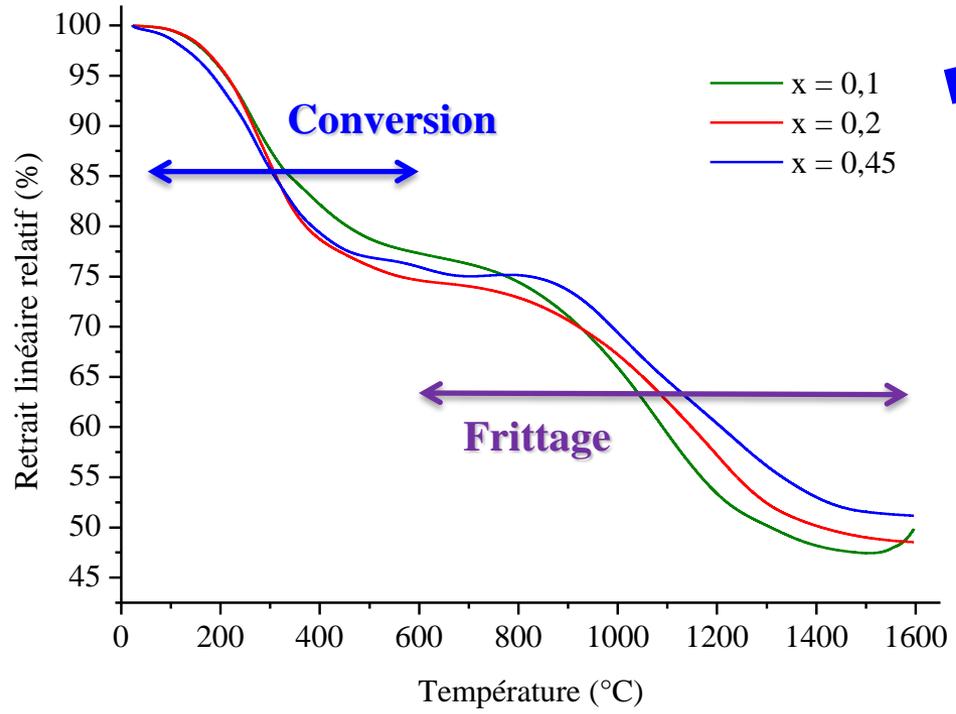
Four

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

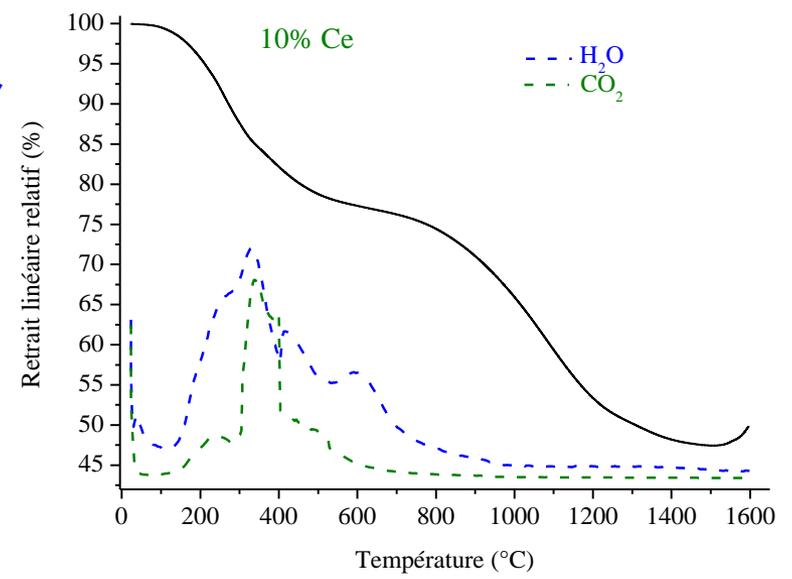


Frittage de particules d'oxyde hydraté

Dilatométrie : 1600°C (Ar + 5% H₂)



Dilatométrie – Spectrométrie masse



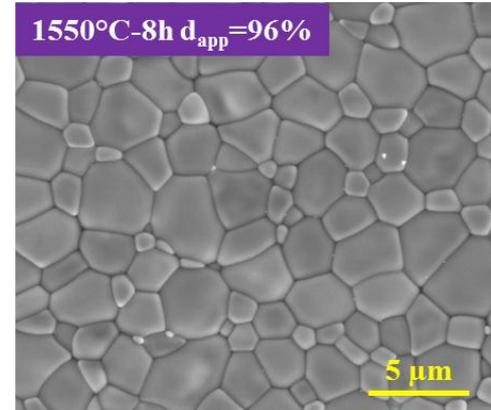
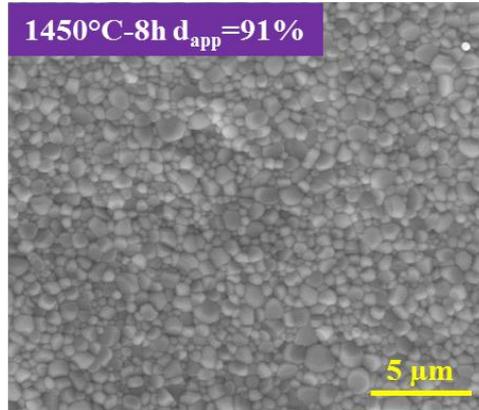
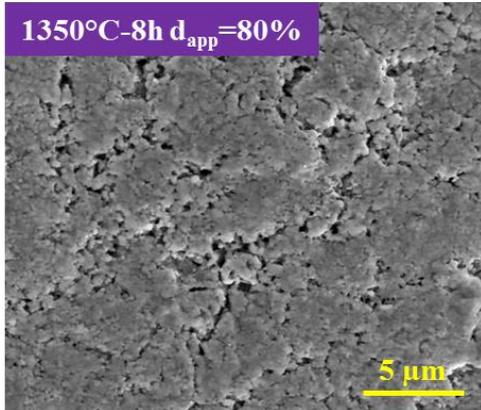
1^{ère} étape de frittage :
Elimination de H₂O et CO₂

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

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

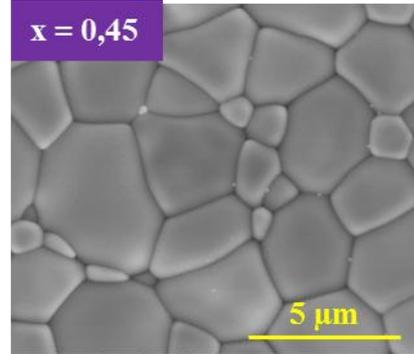
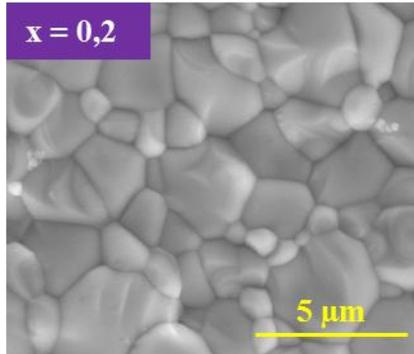
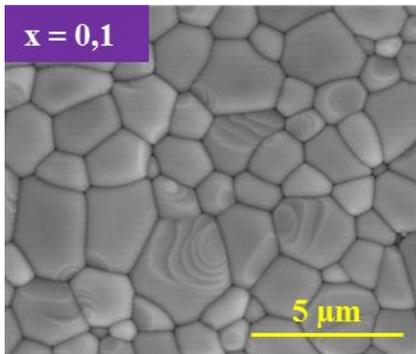
[1] N. Hingant *et al.*, *J. Nucl. Mater.*, **2009**, 385, 400.

Influence de la Température de frittage sur la densité finale



Possibilité d'obtenir une large gamme de microstructures

Four : 1550°C / 8h (Ar + 5% H₂)



Pas d'influence du % Ce sur la densité finale

Densité_{app} = 96%

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