**Proposition thèse « Synthèse d’oxydes d’actinides par combustion des nitrates»**

Le travail de thèse proposée, issu d’une collaboration entre l’ICSM et le DRCP, s’inscrit dans le cadre du traitement et du recyclage des combustibles usés pour les réacteurs de IVème génération. A l’issue des opérations de dissolution du combustible, l’opération de conversion consiste à fabriquer un nouveau combustible à partir des solutions nitriques obtenues. Différentes méthodes de conversion ont été mises en œuvre pour fabriquer des oxydes mixtes d’actinides [1] : des procédés de précipitation-calcination, des procédés d’imprégnation qui consistent à fixer les solutions contenant les actinides sur un support poreux ou organique en vue de leur conversion en une solution solide et enfin des procédés de dénitration thermique mettant en œuvre de nombreuses variantes, chauffage micro-ondes ou plasma, lit fluidisé, procédé Nitrox… Toutes ces méthodes permettent d’obtenir des poudres dont les caractéristiques physico-chimiques peuvent engendrer des difficultés pour la mise en forme ultérieure afin d’élaborer une pastille de combustible.

La voie dite de synthèse par combustion de solution, proposée dans ce travail, a pour avantage l’obtention directe d’une poudre dont les caractéristiques physico-chimiques peuvent être facilement modulées pour être compatible avec l’étape ultérieure de mise en forme par frittage. Par ailleurs, ce procédé a un faible coût énergétique, un temps de réaction très court du fait de l’exothermicité de la réaction mise en œuvre [2]. La synthèse par combustion de solution (scs) est une méthode de synthèse qui met en œuvre une réaction suffisamment exothermique, qui peut s’auto entretenir et se propager au sein des réactifs, comme une onde de combustion. Cette méthode permet d’obtenir des matériaux réfractaires de point de fusion élevés (céramiques oxydes ou carbure) dans des conditions relativement modérées de chauffage [2-3].

Dans le cadre de ce travail de thèse, il s’agira d’utiliser la chaleur produite par la réaction d’oxydo-réduction entre les sels de nitrate (comburant) et un combustible organique (glycine, urée…), pour faciliter la transformation des nitrates en composés oxydes.

Dans le cas de l’utilisation de la glycine en tant que combustible, la réaction mise en œuvre est la suivante :



On définit le paramètre richesse (), comme étant le rapport entre le comburant et le combustible. Pour une valeur de <1 la réaction est étouffée alors qu’elle est exacerbée pour des valeurs de >1. Dans le cadre d’un stage effectué au laboratoire [4], il a été observé qu’outre le paramètre , la présence de molécules d’eau de solvatation dans les précurseurs, la rampe de montée en température ainsi que l’atmosphère étaient des facteurs qui influençaient notablement la réactivité du système étudié. Dans le cadre de ce stage, les systèmes Gd2(NO3)3,6H20-glycine et UO2(NO3)2-glycine ont permis d’obtenir les oxydes correspondant à des températures inférieures à 300°C.

Le sujet de thèse proposé a donc un double objectif. D’un point de vue scientifique, l’objectif serait d’avoir une meilleure compréhension du mécanisme de propagation de la réaction de combustion. Ce travail sera entrepris sur des composés de type nitrate de lanthanides. Pour cela l’influence des paramètres cités précédemment sera étudiée de façon systématique pour définir une cartographie précise des conditions de propagation de la réaction de transformation des nitrates en oxydes. On s’attachera également à maîtriser la structure interne du gel issu du mélange comburant/combustible. La mise au point de gels qui présenteraient une architecture contrôlée par la taille des nanodomaines comburant/combustible, permettrait vraisemblablement d’avoir un meilleur contrôle de la réactivité du système. Les enseignements obtenus à partir de ces travaux seront transposés au système uranium + combustible (glycine, urée…) pour étudier la transformation du nitrate d’uranyle en oxyde. Le second objectif, à visée plus technologique, consistera à optimiser les conditions opératoires pour améliorer le rendement de transformation des nitrates en oxydes d’uranium. La possibilité d’obtenir des oxydes mixtes à base d’uranium et de plutonium, par cette réaction, sera également investiguée. Des essais exploratoires de transformation des poudres obtenues, vers un matériau densifié par frittage pourront également être investigués en fonction de l’avancée du travail.

L’ICSM dispose d’une batterie de techniques expérimentales (thermogravimétrie, microscopie environnementale, diffraction X en température, spectroscopies…) bien adaptée pour étudier la transformation des précurseurs en oxydes. Les travaux relatifs à l’étude des composés de lanthanides et d’uranium seront effectués à l’ICSM, les essais avec des composés du plutonium au DRCP.

[1] G. Peter Soldani, « Approche structurale et phénoménologique de la conversion directe ou modifiée de nitrates d’actinides (s) en oxyde » Thèse Université Lille 1 (2013).

[2] H. YI, J. Moore, “Self-propagating high-temperature (combustion) synthesis (SHS) of powder-compacted materials», Journal of Materials Science, 25-2b, pp. 1159-1168 (1990).

[3] S. Aruna, K. Rajam, “Mixture of fuels approach for the solution combustion synthesis of Al2O3-ZrO2 nanocomposite” Materials Resarch Bulletin, 39-2, pp.157-167 (2004)

[4] A. Songozoni, « Synthèse d’oxydes d’uranium par combustion thermique » stage Master 1 (2015)

[5] Deshpande K., Mukasyan A., Varma A., “Direct Synthesis of Iron Oxide Nanopowders by the Combustion Approach:  Reaction Mechanism and Properties” Chem. Mater., 16 (24), pp 4896–4904 (2004)

Directeur de thèse: Xavier Deschanels

Encadrants : C. Rey (ICSM), E. Welcomme (DRCP)