

# Soutenance de thèse

Institut de Chimie Séparative de Marcoule / CEA Marcoule  
(UMR 5257, CEA, CNRS, Université Montpellier, ENSCM)

## ANNA HAUTECOUVERTURE

soutiendra publiquement ses travaux de thèse intitulés

### Synthèse de solution solide d'oxydes mixtes d'actinides par Combustion en Solution

Soutenance prévue le **mardi 19 décembre 2023 à 9h00**

dans l'Amphithéâtre n°3, IUT Nîmes

Ces travaux s'inscrivent dans le cadre des recherches sur le traitement et le recyclage des combustibles usés. A l'issue de la dissolution, 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 : des procédés de précipitation-calcination, des procédés d'imprégnation et enfin des procédés de dénitrification thermique mettant en œuvre différents modes de chauffage. 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 réaction de Synthèse par Combustion en Solution (SCS) qui consiste à faire réagir un composé organique réducteur appelé combustible avec un nitrate métallique oxydant conduisant à une réaction très exothermique (ignition) à basse température, typiquement 200-250°C, apparaît comme un procédé prometteur pour obtenir un oxyde mixte d'uranium et du plutonium présentant une bonne homogénéité chimique et une bonne aptitude au frittage. De manière générale, il a été montré que la SCS conduit à la formation de particules d'oxydes avec une taille déterminée par le processus d'ignition et de combustion. Les caractéristiques des poudres, telles que la cristallinité, l'agglomération, la surface spécifique et la taille des cristallites dépendent fortement de la température de flamme atteinte pendant la combustion. Cette température est gouvernée par la nature des réactifs et la richesse (ratio oxydant/réducteur) du mélange. Cette thèse s'articule autour de deux axes : obtenir une meilleure compréhension des mécanismes réactionnels à l'origine de la réaction de SCS et déterminer les conditions optimales permettant d'obtenir des oxydes d'uranium, de plutonium et des oxydes mixtes (U,Pu)O<sub>2</sub> ayant les propriétés désirées.

En premier lieu, une étude a été menée sur deux éléments simulants des actinides, le gadolinium puis le cérium. L'étude sur le nitrate de gadolinium avec différents combustibles présentant une teneur en carbone variable, à richesse variable a permis de mettre en évidence que même pour la richesse optimale (conditions stœchiométriques), la longueur de la chaîne carbonée avait une influence importante sur la température de flamme et en conséquence sur les caractéristiques de l'oxyde formé. L'étude sur le nitrate de cérium a montré la faisabilité de conversion en oxyde sur une large gamme de richesse, induisant des différences de cristallinité. Une étude de la SCS d'oxydes d'actinides a été menée sur l'uranium puis le plutonium avec l'acide citrique et la glycine, afin d'identifier les conditions optimales de conversion avec ces deux combustibles, identifiés dans l'étude sur les simulants. Préalablement, des études spectroscopiques des solutions et des gels mettent en évidence des différences de spéciation de ces éléments en fonction du combustible utilisé. Les résultats obtenus sur la conversion du nitrate d'uranyle, du nitrate de cérium ou du nitrate de plutonium ont servi de base à une étude sur la synthèse d'oxydes mixtes (U,Ce)O<sub>2</sub> puis (U,Pu)O<sub>2</sub>. L'acide citrique a été utilisé afin de synthétiser des oxydes mixtes (U,Pu)O<sub>2+x</sub>, à différentes teneurs en plutonium d'intérêt industriel. Les étapes de mise en forme puis de frittage en atmosphère réductrice ont été étudiées sur des poudres d'UO<sub>2+x</sub> obtenues par SCS. Plusieurs paramètres ont été étudiés (combustible utilisé pour la synthèse, post-calcination de la poudre avant mise en forme, pression de pastillage) afin d'optimiser le procédé pour fabriquer une pastille d'oxyde mixte U<sub>0,89</sub>Pu<sub>0,11</sub>O<sub>2</sub>, atteignant 88% de la densité théorique.

**Mots-clés :** Synthèse ; combustion ; actinides ; recyclage ; conversion

