

## Soutenance de thèse

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

**FLORENT TOCINO**

soutiendra publiquement ses travaux de thèse intitulés

### **Contrôle microstructural des réactions rédox à l'interface solide/solution lors de la dissolution d'oxydes mixtes à base d'uranium (IV)**

Soutenance prévue le **lundi 14 décembre 2015 à 14h00**

dans l'Auditorium du Visiatome

Dans le cadre de l'utilisation potentielle d'oxydes mixtes d'actinides au sein des réacteurs nucléaires de 3<sup>ème</sup> et 4<sup>ème</sup> générations, des solutions solides de formules générales  $U_{1-x}Th_xO_2$ ,  $U_{1-x}Ce_xO_{2-y}$ ,  $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$ ,  $U_{0,75}Gd_{0,25}O_{1,875}$  et  $Th_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  ont été préparées par conversion thermique de précurseurs oxalate. Préalablement à l'évaluation de la durabilité chimique des matériaux, une étape de frittage a été entreprise afin d'obtenir des pastilles denses présentant diverses propriétés physico-chimiques et microstructurales d'intérêt (composition, homogénéité, taux de densification, ...) L'étude multiparamétrique de la dissolution, conduite en milieux nitrique, sulfurique et chlorhydrique a souligné l'impact important de la composition chimique au sein du matériau sur la durabilité chimique des échantillons. En effet, plusieurs paramètres (ordres partiels par rapport à l'activité en protons, énergie d'activation apparente, ...) ont confirmé une modification significative du mécanisme de dissolution prépondérant pour les échantillons enrichis en uranium. Par ailleurs, le rôle important joué par certaines espèces azotées à l'interface solide/solution a également été démontré. L'évolution de l'interface solide/solution (surface réactive, composition) en cours de dissolution a également été suivie à travers une étude operando par Microscopie Electronique à Balayage en mode Environnemental. Cette étude a souligné l'existence de zones préférentielles de dissolution (jonctions triples, joints de grains, porosités inter- et intragranulaires) pour les échantillons les moins riches en uranium ; laquelle s'accompagne d'une forte augmentation de la surface réactive. En raison d'un phénomène prépondérant d'oxydation de l'uranium(IV) à l'interface, la dissolution des échantillons enrichis en uranium apparaît nettement plus homogène.

Mots clés : Dissolution ; Oxydes ; Rédox ; Interfaces ; Microstructure.

