

# Soutenance de thèse

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

SOFIAN BENARIB

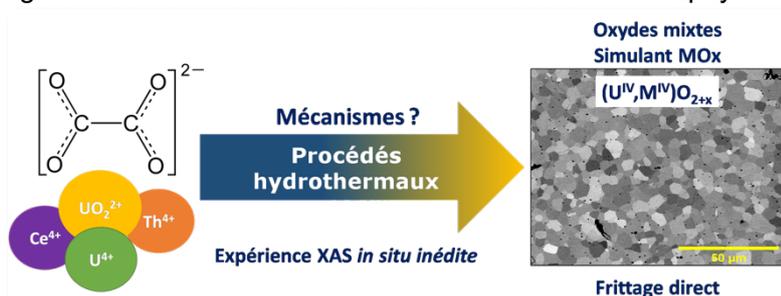
soutiendra publiquement ses travaux de thèse intitulés

## Apport des méthodes hydrothermales pour la préparation et le frittage direct d'oxydes mixtes à base d'uranium

Soutenance prévue le **mercredi 13 décembre 2023 à 13h30**

dans l'Auditorium du Visiatome

Le développement de nouvelles filières de réacteurs nucléaires, dites de génération III et IV, conduit à envisager des méthodes innovantes de fabrication des combustibles MOx (U,Pu)O<sub>2±δ</sub>. Des procédés par « voie humide » sont ainsi particulièrement examinés pour améliorer l'homogénéité cationique des poudres et contrôler leur morphologie. Ces méthodes sont généralement basées sur la précipitation de précurseurs à basse température, puis leur conversion par traitement thermique à haute température. Néanmoins, les oxydes résultants peuvent encore contenir des traces de carbone néfaste à la céramisation, et leur morphologie est souvent peu adaptée à la densification. Ce travail de thèse propose une voie de synthèse alternative des oxydes mixtes (U,Pu)O<sub>2</sub>, en considérant la conversion hydrothermale de précurseurs oxalates modèles basés sur les systèmes U(IV)-Ce(III) et U(VI)-Th(IV). Une étude multiparamétrique de la conversion hydrothermale d'oxalates mixtes d'uranium(IV) et cérium(III) en oxydes mixtes (U,Ce)O<sub>2+x</sub>, a tout d'abord été menée à 250°C. La conversion est ainsi quantitative entre pH = 2 et 10, l'acidité du milieu influençant la morphologie des oxydes. La conversion est par ailleurs congruente et totale dès 2h de traitement, l'homogénéité cationique des oxydes n'étant par la suite pas modifiée. La variation de la teneur en cérium modifie enfin la nature des précurseurs et la durée nécessaire pour convertir les oxalates. Les conditions optimales pour une conversion efficace sont donc un pH initial de 8 et une durée de 24h. Le mécanisme de conversion hydrothermale est en outre complexe, impliquant plusieurs réactions redox et induisant une évolution de la valence de l'uranium dans les oxydes, ce qui correspond à une dissolution oxydante suivie d'une précipitation réductrice. Le frittage des poudres d'oxydes mixtes d'uranium et de cérium obtenues par conversion hydrothermale a ensuite été étudié en trois étapes. L'étude dilatométrique a mis en évidence la possibilité de réaliser un frittage direct, avec des densités atteignant au moins 92%. Les oxydes conservent leur structure et leur homogénéité tout au long de la montée en température. Des phénomènes de dédensification ont néanmoins pu être observés à 1700°C, probablement causés par la présence de carbone résiduel. Des cartes de frittage ont enfin été construites afin de prévoir la microstructure et la densité des oxydes frittés. La conversion hydrothermale d'une solution contenant de l'uranium(VI) et des ions oxalate a enfin été entreprise comme modèle simplifié du système U(VI)-M(IV). Le pH a été identifié comme un facteur clé influençant la nature des phases uranifères précipitées. Des conditions optimales pour une conversion complète en UO<sub>2+δ</sub> ont ainsi été déterminées : un pH de 0,8 et une durée de 72h. Des analyses XANES *in situ* inédites, permettant de suivre le degré d'oxydation de l'uranium au sein du réacteur ont en outre été menées. La réduction quasi-totale de l'uranium(VI) en solution a tout d'abord été observée, préalablement à la précipitation de U(IV) sous la forme UO<sub>2+x</sub>·nH<sub>2</sub>O. Enfin, la cogestion d'un mélange réactionnel biphasique, constitué des ions uranyle en solution et d'oxalate de thorium, a permis, en présence d'une agitation magnétique au sein du réacteur, d'obtenir une solution solide d'oxyde mixte U(IV)-Th(IV). Les méthodes hydrothermales représentent ainsi une alternative crédible pour la synthèse de combustibles MOx, avec la possibilité de cogérer des actinides de différentes valences et formes physico-chimiques.



Mots-clés : Méthodes hydrothermales ; oxydes mixtes ; uranium ; frittage

