



## **Influence de paramètres physico-chimiques et microstructuraux sur la dissolution d'oxydes mixtes $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$ , $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ et $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-x/2}$**

**Vendredi 16 décembre 2011 à 10h00**  
**Amphithéâtre de l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule**

Rapporteur : **Pr. Francis Abraham** – *Université Lille 1 / ENSC-Lille*

Rapporteur : **Dr. Sylvie Delpech** – *Institut de Physique Nucléaire d'Orsay*

Directeur de thèse : **Pr. Nicolas Dacheux** – *Université Montpellier 2 / ICSM*

Directeur de thèse : **Dr. Philippe Moisy** – *CEA Marcoule*

Examineur : **Pr. Andre Ayrat** – *Université Montpellier 2/IEM*

Examineur : **Dr. Nicolas Clavier** – *Institut de Chimie Séparative de Marcoule*

Examineur : **Dr. Philippe Le Coustumer** – *Université bordeaux 1*

### *Résumé :*

Les oxydes mixtes d'actinides constituent des combustibles potentiels pour les réacteurs nucléaires de 3<sup>ème</sup> et 4<sup>ème</sup> générations. Dans ce contexte, des solutions solides de formules générales  $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ ,  $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$  et  $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-x}$  ont été étudiées en tant que composés modèles afin d'évaluer l'influence de paramètres physico-chimiques et microstructuraux sur leur durabilité chimique. Ainsi, les différentes solutions solides ont été préparées par conversion thermique de précurseurs oxalate en faisant varier plusieurs paramètres, tels que la composition chimique, l'état de cristallisation, la morphologie et l'état de densification. Une étude multiparamétrique de la dissolution de ces différents solides a été entreprise en milieu nitrique. Les valeurs d'ordres partiels relatifs à l'activité en protons ( $0,5 \leq n \leq 1,1$ ) et d'énergies d'activation ( $37 \leq E_a \text{ (kJ.mol}^{-1}) \leq 57$ ) suggèrent que la dissolution est contrôlée par des réactions de surface intervenant à l'interface solide/solution. Par ailleurs, tandis que la composition chimique des solutions solides  $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$  n'induit pas de modification sur la vitesse de dissolution normalisée, cette dernière est fortement modifiée dans le cas des solutions solides  $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$  (oxydation de l'uranium IV) et  $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-x}$  (présence de lacunes en oxygène). En revanche, quel que soit le solide étudié, la vitesse de dissolution normalisée apparaît faiblement dépendante de la présence de défauts cristallins et totalement indépendante de la taille des cristallites. Enfin les paramètres morphologiques, tels que le taux de densification semblent présenter une influence très limitée.