



« **Caractérisation structurale d'oxydes mixtes  $M^{IV}_{1-x}Ln^{III}_xO_{2-x/2}$  ( $M = Ce, Th$ ) préparés par voie oxalique.**

**Etude multiparamétrique de la dissolution et évolution microstructurale.»**

**Mardi 6 décembre 2011 à 14h00**

Amphithéâtre de l'**Institut de Chimie Séparative de Marcoule**

Rapporteur : **Dr Nathalie Moncoffre**, *IPN Lyon*

Rapporteur : **Dr Thierry Loiseau**, *ENSC Lille*

Directeur de thèse : **Pr Nicolas Dacheux**, *Université Montpellier II / ICSM*

Examineur : **Dr Nicolas Clavier**, *ICSM*

Examineur : **Dr Claire le Naour**, *IPN Orsay*

Examineur : **Pr Jerzy Zajac**, *Université Montpellier II*

**Résumé :**

Dans le cadre du programme GenIV, les propriétés physico-chimiques d'intérêts des combustibles envisagés, telles que la durabilité chimique, doivent être évaluées.

Ainsi, une étude préliminaire a été entreprise sur les composés modèles  $M^{IV}_{1-x}Ln^{III}_xO_2$  ( $M=Ce,Th$ ) préparés à partir de précurseurs oxalate. La structure fluorine caractéristique des oxydes  $CeO_2$  et  $ThO_2$  demeure stable jusqu'à  $x \approx 0,4$ , la substitution d'ions  $M^{IV}$  par  $Ln^{III}$  étant accompagnée par la formation de lacunes en oxygène. Pour des valeurs de  $x$  plus importantes, une surstructure cubique est formée suite à l'ordonnement des lacunes en oxygène.

Par la suite, les tests de dissolution réalisés en milieu acide ont montré que la vitesse de dissolution normalisée dépend très fortement de la fraction en élément lanthanide incorporé. A l'opposé, la nature des éléments  $M^{IV}$  et  $Ln^{III}$  constitutifs du solide ne semble que peu modifier la vitesse de dissolution normalisée. Par ailleurs, les effets de paramètres plus « conventionnels » tels que la température ou la concentration en acide ont également été évalués, et ont permis de conclure à une dissolution contrôlée par des réactions de surface.

Parallèlement à cette étude, l'évolution microstructurale de composés pulvérulents et frittés a montré d'importantes modifications de la surface réactive durant la dissolution. A partir des observations par MEBE, les joints de grains et les défauts cristallins sont apparus comme des zones préférentielles de dissolution. Par ailleurs, la formation de phases gélatineuses à la surface des solides, agissant comme une barrière de diffusion et ralentissant ainsi la dissolution du matériau a été démontrée.