



**HAL**  
open science

# Etude structurale de la synthèse de microsphères d' $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ dédiées à la fabrication de couvertures chargées en américium

Marie Caisso

► **To cite this version:**

Marie Caisso. Etude structurale de la synthèse de microsphères d' $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$  dédiées à la fabrication de couvertures chargées en américium. Chimie inorganique. Université Montpellier, 2016. Français. NNT : 2016MONTT204 . tel-01758936

**HAL Id: tel-01758936**

**<https://theses.hal.science/tel-01758936>**

Submitted on 5 Apr 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THÈSE

Pour obtenir le grade de  
**Docteur**

**Délivré par l'UNIVERSITE DE MONTPELLIER**

**Préparée au sein de l'école doctorale Sciences  
Chimiques Balard – ED459  
Et de l'unité de recherche UMR 5635 – Institut  
Européen des Membranes**

**Spécialité : Sciences chimiques**

**Présentée par Marie CAISSO**

***Etude structurale de la synthèse de  
microsphères d' $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$  dédiées à la  
fabrication de couvertures chargées en  
américium***

**Soutenue le 28 octobre 2016 devant le jury composé de**

M. Philippe BARBOUX, Professeur, Chimie-Paris Tech	Rapporteur
M. Thierry BROUSSE, Professeur, IMN, Nantes	Rapporteur
M. Daniel CHATEIGNER, Professeur, CRISMAT, Caen	Examineur
M. Pierre RABU, Directeur de recherche, IPCMS, Strasbourg	Examineur
M. Stéphane GRANDJEAN, D.R., CEA, Marcoule	Examineur
M. Sébastien PICART, Docteur, CEA, Marcoule	Examineur
M. Thibaud DELAHAYE, Docteur, CEA, Marcoule	Examineur
M. André AYRAL, Professeur, IEM, Montpellier	Examineur
M. Daniel URFFER, Expert en R&D industrielle - matériaux minéraux	Invité





*À Grand-Père Jo qui a certainement un peu inspiré ce travail de là-haut,*

*À Baba qui l'inspire encore,*

*« Un chemin que nombre d'Hommes s'attachent à suivre n'est pas forcément le tien. N'aie pas peur de t'engager sur la petite sente bordée de cèpes et de myrtilliers qui te révélera ta voie. » Roland Cloutier*



# REMERCIEMENTS

Ce travail de doctorat s'est déroulé au sein du SECA/LFC du DTEC, en collaboration avec le SERA/LCAR du DRCP, au CEA Marcoule. Je remercie ainsi Cécile Ferry et Meryl Brothier, chefs de service respectifs du SDTC et du SECA, ainsi que Sylvie Pillon, ma chef de laboratoire, pour m'avoir accueillie au sein du LEMA devenu aujourd'hui LFC. Merci de m'avoir donné l'occasion d'y faire mon stage de fin d'études puis ma thèse, et de m'avoir permis de réaliser tous ces travaux passionnants. Dans ce contexte, je tiens également à remercier Frédéric Jorion et Vincent Royet, responsables du projet PACFA pour le soutien qu'ils ont apporté à l'ensemble de mon doctorat.

J'adresse toute ma gratitude à Philippe Barboux et Thierry Brousse pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse, ainsi qu'à Daniel Chateigner, Stéphane Grandjean, Pierre Rabu et Daniel Urffer pour leur participation à mon jury de thèse et pour leurs précieux conseils sur mon travail et sur mon avenir.

J'exprime toute ma reconnaissance à André Ayral pour avoir accepté de diriger ce travail de thèse. Merci pour tes conseils, pour ta sagesse et pour le calme dont tu ne te départissais jamais. J'ai énormément appris à tes côtés, et nos réunions sur Marcoule ou à Montpellier ont toujours été pour moi source d'apprentissage. Tu m'as appris à prendre du recul au fil de ces trois années et tu m'as toujours soutenue lorsque j'avais des doutes. J'espère avoir le plaisir de te recroiser au cours de riches collaborations dans le futur.

Un grand merci également à Sébastien Picart, qui a accepté de co-encadrer cette thèse, originellement depuis le LCAR. A nouveau, je tiens à t'exprimer toute ma gratitude pour tout ce que tu m'as appris sur les résines et de manière plus générale sur la chimie en solution. Grâce à toi, j'ai pu pénétrer dans le cercle très fermé de l'Ordre de la Sphérule, et ces petites billes sont devenues mes amies. Je garderai d'excellents souvenirs de nos expériences ensemble au Li2 ou au L15 et de ta bonne humeur perpétuelle en réunion ou au quotidien. Je te souhaite une très bonne continuation dans ton nouveau domaine.

Maintenant vient le tour de Thibaud, qui a accepté d'encadrer ma thèse au quotidien. Ah la la, 6 ans que je te connais depuis que j'ai effectué mon premier stage de fin d'IUT à tes côtés. A l'époque, je découvrais les travaux en laboratoire, je manipulais assez mal, je tremblais à chaque pesée de poudres, je me recouvrais d'encre de sérigraphie à chaque fois que je la passais au broyeur tri-cylindre et je n'avais surtout pas pour habitude de mettre le nom des axes sur mes premiers graphiques... Bref, une calamité ! Pourtant sans te départir de ton calme mais non sans ton ironie légendaire, criant « Caisso » dans les couloirs du labo pour m'appeler et me regardant patouiller avec mes échantillons d'un air goguenard, tu m'as appris à devenir plus autonome et beaucoup plus performante en seulement deux mois. J'ai alors pu voir que derrière le clown se cachait un homme

sincèrement bienveillant et qu'il fallait absolument que je retravaille avec toi parce que tu étais quelqu'un de bien, tant humainement que professionnellement. Et nous voilà au stage de master puis à la thèse. Avec toi, pas de repos, place à l'autonomie et au travail mais à une condition, que je le veuille. Pour toi, la thèse, c'est à l'étudiant de la construire à chaque instant. Toi, tu donnes des conseils, tu écoutes, tu recadres et tu nous défends toujours, mais le moteur c'est nous et ça restera toujours nous. Alors oui, il y a des jours où ça a été dur, et je suis passée par plusieurs stades et beaucoup d'états émotionnels !! Mais ces trois années ont été géniales ! En trois ans, il s'en passe, et je ne peux pas compter tout ce que j'ai appris à tes côtés. Le comparatif entre mes capacités au début et à la fin de ma thèse est sans appel : je suis toujours aussi barrée mais je sais faire et entreprendre beaucoup plus de choses ! Aujourd'hui, je te dois beaucoup de ce que je suis devenue car tu as le don de nous faire puiser en nous-même des ressources inconnues. Autre point admirable chez toi, tu t'effaces toujours devant les travaux de tes thésards et tu sais toujours nous mettre en valeur. Bref, tu as été un encadrant au top ! Je terminerai en passant à l'ami. Si j'espère que nous collaborerons professionnellement dans le futur, je suis surtout très heureuse de compter aujourd'hui parmi tes amis, car outre le chercheur exceptionnel, tu es aussi une personne douée d'une grande humanité et d'une rare sensibilité. Tous nos fous-rires communs, nos missions ensemble, les restos et balades accompagnant, les dérapages de pneus crissant sur les parkings ou au péage, les coups de klaxon intempestifs, les photos nulles pendant les runs synchrotron, les bibelots stupides, cette manière de polluer systématiquement mes plateaux repas et de crier dans le combiné quand je reçois un coup de fil important, tous ces enfantillages, tous nos coups de folie et nos blagues resteront toujours des moments géniaux passés en ta compagnie. Alors pour tout ce que tu as fait pour moi, pour tes encouragements et pour avoir supporté mon caractère pas facile tous les jours, pour tout ce que j'ai dit, et tout le reste, qui serait trop long à raconter, je te dis merci !

Je tiens maintenant à remercier très chaleureusement Pascal Roussel de l'UCCS à Lille, sans qui je n'aurais pas autant appris en diffraction des rayons X et diffraction de neutrons. Merci pour ta gentillesse et pour le temps passé à Lille, au téléphone ou sur Teamviewer pour m'expliquer Fullprof, Jana, et me faire progresser dans mes affinements. Je serais honorée de continuer à collaborer avec toi dans le futur. Merci également à Catherine Renard et Laurence Burylo qui m'ont chaleureusement accueillie à Lille et ont activement participé à mes mesures de DRX-HT.

Je tiens également à exprimer toute ma reconnaissance à Christophe Den Auwer pour sa grande aide et ses conseils avisés en spectroscopie d'absorption des rayons X. Merci pour la gentillesse qui te caractérise et pour tout le temps que tu m'as accordé à Nice, où nous avons pu traiter mes résultats ensemble et où tu m'as également appris à devenir autonome. ☺ J'espère ainsi que nous continuerons à collaborer ensemble. De Nice encore, je tiens à remercier Melody Maloubier pour ses accueils chaleureux et ses petits coups de pouce en XAS. Je te souhaite tout le meilleur pour la suite.

Je tiens maintenant à remercier chaleureusement Dominique Guillaumont du LILA qui a réalisé les calculs permettant de simuler mes arrangements moléculaires dans la résine et de confirmer mes hypothèses. Sans ton investissement, je n'aurais pu clore si joliment mon chapitre II.

De Limoges, je remercie sincèrement Alexandre Maître et Rémy Boulesteix pour leur grande aide sur la partie frittage de mon travail de thèse. Merci également à Fabien Devoize et ses travaux de stage de master qui ont contribué à cette partie de mon travail. Je retiendrai de Limoges des réunions mouvementées, de précieux conseils pour mon travail mais toujours dans la bonne humeur, de bons restaurants et quelques moqueries à mon égard quant à mes goûts pour Indochine. Sans rancune, mais j'attends toujours mon T-shirt à leur effigie. ☺

Je tiens à remercier Florence Porcher du LLB pour son accueil chaleureux au CEA Saclay et son investissement dans notre expérience de diffraction neutronique sur un échantillon américié. Merci pour le temps passé ensemble et le travail commun qui a permis d'obtenir nos premiers résultats, et merci pour ta sympathie. Seule requête, la prochaine fois que je passerai sur Orphée, j'insiste pour réserver la chambre « Chambord » plutôt que la « Chenonceau » dans votre agréable maison d'hôtes. ☺

De l'ancien LEFCA du CEA Cadarache, je remercie sincèrement Renaud Belin, Romain Vauchy, Jean-Christophe Richaud, Christophe Valot et Michal Strach pour avoir permis la réalisation de mes mesures de diffraction des rayons X haute température. Ces missions furent toujours pour moi source de bons moments passés en votre compagnie, et toujours dans la bonne humeur.

Dans le cadre des mesures de XANES *in-situ* développées au LEMA lors de mon arrivée, je tiens à remercier Philippe Martin, Florent Lebreton et Daniel Neuville pour leur aide précieuse et leurs conseils avisés. Ce projet était déjà bien avancé quand je l'ai rejoint, et vous êtes les acteurs principaux du succès de l'expérience portant sur mes échantillons. Merci également à Kathy Dardenne, Jörg Rothe et l'équipe SPR « Papa Noël » du synchrotron ANKA de Karlsruhe et de l'installation INE pour leur aide et leur accueil pendant ces deux semaines intenses de manips.

De la ligne ROBL de l'ESRF, j'adresse un grand merci à Christoph Hennig, André Rossberg, Randolph Butzbach et Andreas Scheinost. Merci pour votre accueil et le temps de travail largement dépassé certains soirs où l'échantillon mettait sa cape d'invisibilité. De la ligne MARS sur SOLEIL, je remercie également Pier Lorenzo Solari pour son accueil et son investissement dans mes manips... et merci d'avoir supporté ma grippe et mes mouchoirs pendant 8 jours. ☺

Du bâtiment 208, je tiens maintenant à remercier Bruno Pénélon, Nicolas Massoni, Lionel Campayo et Théodore Cozzika pour le prêt généreux de matériel dans le cadre de mon étude de frittage. Merci également à Virginie Lemaître pour les clichés MEB et pour ta sympathie, ton écoute et les quelques repas et moment partagés ensemble. Du LMAC, merci à Emmanuelle Brackx pour la réalisation d'une autre partie des clichés MEB réalisés au cours de ma thèse.

J'adresse maintenant mes plus sincères remerciements à Marc Bataille et Philippe Coste, techniciens du LFC, pour m'avoir solidement épaulée dans mes manips en actif tout au long de ma thèse. Au-delà de votre aide quotidienne sans laquelle ces travaux n'auraient pu être réalisés, j'ai énormément apprécié nos échanges pendant ces trois ans, dont je me rappelle tous les bons moments. Marc, on peut toujours compter sur toi en cas de problème ! Tu as été THE binôme à ANKA

quand on s'occupait ensemble de nos échantillons américains « en sorbonne » avec ce super masque en caoutchouc et cette tenue orange prison ☺ ! Philippe, discuter avec toi c'est toujours très riche, intéressant et vivant (surtout qu'on n'est pas souvent d'accord...☺) ! Pour terminer, je garderai d'excellents souvenirs des barbecues « anniversaire » pour notre 27 juin commun ! Je vous souhaite le meilleur à tous les deux !!

Du LCAR, je tiens à remercier Isabelle Jobelin pour son aide lors de mes débuts et sa participation active à mes synthèses de résine et autres travaux réalisés au L15, mais aussi pour les discussions de cinéophile et pour ta sympathie. Merci également à Virginie Brethenoux, Arnaud Leclerc, Mireille Guigue et Jackie Vermeulen (et le talc dans les cheveux...) pour leur aide précieuse lors de la préparation de ma dernière campagne d'échantillons XAS réalisée au L18. Du Li1-Li2, je remercie sincèrement Jacques Dauby et Corinne Dumont pour leur accueil et leur aide dans le cadre de mes manip inactives tout au long de ces trois années.

Plus généralement, merci à toutes les personnes que j'ai eu le plaisir de côtoyer sur l'installation ATALANTE. Du DRCP, je remercie ainsi Thomas Dumas pour la réalisation de mes expériences de spectroscopie IR au Ln1 et pour nos échanges sympathiques. Merci également à Laetitia Guérin et à Nathalie Boubals pour le suivi de mes échantillons. Du DTCD, merci à Sylvain Peugeot, Julien Delrieu et Christophe Jegou pour les essais de Raman menés sur mes oxydes et pour leur sympathie. Un grand merci à Lionel Bruguière, Christian Marcillat, Erick Sempéré et Pierre Vigneron pour la campagne de soudage de mon échantillon pour la diffraction neutronique. Je n'oublie pas non plus Arnaud Peyrière, Thierry Plet, Patricia Givry et Christiane Guihard pour votre aide dans l'organisation de mes transports de matière. J'aurai enfin une chaleureuse pensée pour toutes les personnes côtoyées sur l'installation, tant professionnellement qu'amicalement, telles qu'Isabelle Olivier, Isabelle Solinhac, Béatrice Mathieu, Caroline Léorier, Sarah Mougnaud, Andrea Salvatorès, Gauthier Jouan, Lydie Berardo et tous les autres.

Je remercie sincèrement l'ensemble des membres des laboratoires LCAR et LFC pour avoir égayé mon quotidien pendant trois ans. Plus particulièrement, j'ai une pensée pour Bénédicte et ses nombreux conseils et encouragements amicaux. Merci également pour avoir attendu bien longtemps cette pizza sous la pluie de Saclay par 3 degrés !! ☺ Pour votre sympathie, les bons moments partagés pendant trois ans, et votre participation à certains de mes runs synchrotrons, un grand merci à Yannis et Paul, doctorants au CEA. Tout le meilleur pour le futur ! Jérémy, merci à toi pour les discussions de l'extrême en phase finale de rédaction, quand je commençais à fumer mon bureau !! Je pense également à Sarah, dernière arrivée au printemps dernier. Ta douceur et ta gentillesse sont les gages d'une belle humanité. Je n'oublie également pas que tu es la première à avoir écouté mon oral de soutenance alors que la fluidité de mon discours ne régnait pas en maître et que je tenais plus d'1 h... ☺

Merci également à mes quatre compagnons de bureau ! Je nomme d'abord Denis Denis, compère du trio de mes débuts ! Tout le meilleur pour toi et ta petite famille. Floflo à ton tour ! Tu as été mon premier repère dans le CEA et un modèle pendant un bon moment. Je ne compte pas le nombre d'expériences, de confs et de missions partagées ensemble... autant de bons souvenirs donc !!! Me

concernant tu es au moins sûre d'une chose aujourd'hui, je suis très mauvaise pour rester éveillée pendant les manip de nuit, la fatigue me rend ronchon et, je sais, mes polaires et survets de combat, ce n'est pas la classe !! ☺ Laure, les missions et les fous-rires avec toi c'était super ! Et le concours de dessin improvisé pendant la formation XAS, un grand moment !! Eléonore enfin, tu as été la dernière avec qui j'ai eu le plaisir de partager mon quotidien. Tu es une personne très généreuse et toujours à l'écoute. Je suis ravie que nos discussions se prolongent encore après ma thèse, à l'extérieur du bureau !! ☺

J'ai maintenant une petite pensée pour Gillou, compagnon de repas, d'apéro et autres aventures avec Thibaud !! Tu es une personne d'une grande humanité, empathique, à l'écoute, et un hôte génial ! Ta bière est vraiment excellente (et je te promets de ne plus en renverser à l'avenir) !! ☺ Seule ombre au tableau, Thibaud et toi méritez de savoir monter une tente un peu plus convenablement que ce que j'ai eu le loisir d'observer et alors, vous serez véritablement des aventuriers de l'extrême !! ☺ (sans rancune)

Je remercierai finalement les amis de longue date qui ont toujours été là pour moi : Adeline, Manon, Brice, Alban, K-Di, Vanessa et Anne... la vie sans vous est beaucoup moins belle. Merci également pour votre présence en grande majorité à ma soutenance ! Vous êtes au top ! Et je n'oublie pas les rencontres fantastiques que j'ai faites au cours de ces trois années : Emilie, de la danse au CEA il n'y a qu'un pas, dont je me réjouis chaque jour car tu es une personne géniale ; Audrey, tu es aussi douce que forte, et j'espère que notre binôme de choc fonctionnera encore pour de nombreuses aventures avec ou sans Marius ; enfin Claire J et Claire B, sages parmi les sages, la danse et l'esprit m'auront été indispensables ces derniers mois, et si bénéfiques grâce à vous.

Pour terminer cette aventure, j'adresse tous mes remerciements à l'ensemble de ma famille ! En particulier, Caro, car tu as été un soutien inconditionnel pour moi ces derniers temps. Enfin mes parents, à qui je dois tant, et qui ont toujours été là pour moi depuis le début. Merci pour tout, pour n'avoir jamais douté de moi, même depuis le jour où, à deux ans, j'ai voulu choisir mes premières chaussures et que mon regard s'est arrêté sur cette magnifique paire bicolore, orange et bleu pétant. ☺



# SOMMAIRE

REMERCIEMENTS .....	5
SOMMAIRE .....	11
INTRODUCTION .....	15
AVANT-PROPOS .....	19
Chapitre I : BIBLIOGRAPHIE .....	21
1. Introduction sur le cycle du combustible nucléaire .....	21
2. Les différents modes de fabrication des CCAm .....	30
3. Le procédé CRMP : voie innovante pour la fabrication des CCAm .....	38
4. Densification des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ ( $0,10 \leq x \leq 0,20$ ) issus du procédé CRMP .....	49
5. Les oxydes à base d'actinides .....	55
6. Conclusion du chapitre I .....	65
Chapitre II : ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES DE LA RESINE ECHANGEUSE D'IONS CARBOXYLIQUE CHARGEE EN CATIONS ACTINIDES	67
1. Caractérisation de la résine uniquement chargée en cations uranyles .....	67
2. Caractérisation de la résine mixte chargée en cations uranyles et américium .....	85
3. Conclusion du chapitre II .....	100
Chapitre III : CONVERSION THERMIQUE DES RESINES CHARGÉES SOUS ATMOSPHERE OXYDANTE .....	103
1. Caractérisation structurale en température de la conversion thermique sous air .....	103
2. Oxyde $(U_{1-x}Am_x)_3O_8$ formé à l'issue de la conversion thermique sous air .....	112
3. Conclusion du chapitre III .....	133
Chapitre IV : FORMATION DE LA SOLUTION SOLIDE $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ ( $0,10 \leq x \leq 0,20$ ) SOUS ATMOSPHERE REDUCTRICE .....	137
1. Caractérisation structurale en température de la réduction du composé $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$ .....	137

2. Caractérisation du composé $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$ .....	146
3. Suivi de la ré-oxydation du composé $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$ par DRX-HT .....	161
4. Conclusion du chapitre IV .....	168
<b>Chapitre V : IDENTIFICATION DES MECANISMES DE FRITTAGE IMPLIQUES DANS LA DENSIFICATION DE PASTILLES D'<math>U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}</math> (<math>0,10 \leq x \leq 0,20</math>) ELABOREES PAR LE PROCEDE CRMP .....</b>	<b>171</b>
1. Densification d'une pastille d' $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$ obtenue via le procédé CRMP .....	171
2. Choix de l'oxyde $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$ utilisé comme simulant .....	176
3. Etude microstructurale de la densification d'une pastille issue de la compaction de microsphères de $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$ .....	184
4. Conclusion du chapitre V .....	206
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>209</b>
<b>ANNEXES .....</b>	<b>217</b>
1. Préparations des synthèses à base de résine carboxylique protonée.....	217
2. Techniques expérimentales et caractérisations .....	219
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>231</b>
<b>TABLE DES MATIERES.....</b>	<b>245</b>
<b>TABLE DES ILLUSTRATIONS.....</b>	<b>253</b>
<b>TABLE DES TABLEAUX.....</b>	<b>263</b>
<b>RESUME/ABSTRACT .....</b>	<b>266</b>





# INTRODUCTION

Suite à l'accident de Tchernobyl, l'énergie nucléaire française est devenue, depuis la fin des années 80, un sujet soumis à controverse dans l'opinion publique. Les décisions et orientations réalisées dans ce domaine sont souvent dépendantes d'un double avis, celui de la communauté scientifique et celui des citoyens français via le gouvernement. Le point de vue social est donc un élément majeur dans l'acceptation de cette énergie, influant sur la définition et la validation de nouveaux axes de recherche et d'investissements futurs. Dans ce contexte, la gestion des déchets devient un enjeu primordial tant sociétal pour l'adhésion du public à une énergie nucléaire, que scientifique avec la résolution des problématiques scientifiques associées.

Après son irradiation en réacteur, le combustible, initialement composé de dioxyde d'uranium (UOX : *Uranium OXide*) ou d'un mélange d'oxydes d'uranium et de plutonium (MOX : *Mixed OXides*), possède une grande diversité de nouvelles espèces chimiques minoritaires, issues des réactions nucléaires de fission et de capture neutronique des espèces fissiles ( $^{235}\text{U}$  ou  $^{239}\text{Pu}$ ). La première réaction conduit ainsi à la création de produits de fission dits PF, tandis que la seconde génère des éléments transuraniens de numéro atomique plus élevé que l'isotope fissile considéré. Si la radioactivité persistante du combustible irradié au cours des premiers siècles est principalement attribuée à la décroissance progressive des PF, la contribution de la seconde catégorie devient majoritaire au-delà et peut rester, selon les isotopes considérés, très importante pendant des milliers d'années [1]. Il est également nécessaire de tenir compte de la puissance thermique résiduelle des déchets, qui limite leurs modes de conditionnement [2–4]. Ainsi, au-delà du premier siècle suivant l'irradiation, une partie des éléments transuraniens devient contributrice principale de la puissance thermique induite et du dégagement de chaleur associé, plus particulièrement le plutonium et les trois éléments composant la famille des actinides mineurs (AM) : l'américium (Am), le neptunium (Np) et le curium (Cm) [5]. Limiter ou savoir dissiper la chaleur produite par ces éléments dans les déchets est donc primordial pour éviter une altération dans le temps des matrices de confinement. Ces dernières se présentent sous la forme de colis de verres spéciaux où sont confinés les déchets, et sont entreposées sur les sites de production (La Hague, Marcoule) [6]. Ces éléments mettent en évidence l'importante responsabilité d'un petit nombre de radioéléments (Pu, AM) dans la difficulté de gestion et de stockage des déchets nucléaires issus du combustible irradié.

La volonté exprimée par le gouvernement français de fermer le cycle du combustible conduit progressivement à une optimisation de la gestion de ces déchets. Un double enjeu est à la base de cette prise de position, un impact environnemental réduit pour une énergie nucléaire qui limite et maîtrise sa production de déchets, et un enjeu géopolitique important : devenir moins dépendant des mines d'uranium étrangères pour fonctionner sur un système de ressources auto-entretenues. La séparation des différents composants du combustible irradié devient ainsi un élément clé, afin de pouvoir valoriser les matières recyclables et conditionner le reste en colis de verres, dédiés sur le long terme à un stockage spécifique [7]. Dans ce cadre, le retraitement du plutonium issu du combustible usé, et son intégration dans un nouveau combustible appelé MOX s'inscrit comme une première

réponse à la fermeture du cycle. En retirant la contribution du plutonium au spectre des déchets ultimes, ces derniers sont exemptés de l'activité et de la puissance thermique associées. Afin d'optimiser au mieux la nature et le conditionnement des déchets de haute activité dédiés au stockage futur, la nécessité de savoir désormais gérer les AM en plus du plutonium hors des colis de verre devient une priorité [8]. Cet enjeu a été considéré pour la première fois par l'état français en 1991 via la promulgation de la loi Bataille [9], complétée par celle du 28 juin 2006 [10], qui définit un cadre de recherche pour une gestion poussée des déchets nucléaires, requérant par extension une prise en charge des AM. Trois axes d'étude dédiés ont ainsi été définis et fait l'objet d'études en France. Les deux premières options se concentrent sur l'entreposage en surface et le stockage des colis de déchets ultimes en couches géologiques profondes (enfouissement dans le cadre du projet Cigéo – centre industriel de stockage géologique [11]), tandis que la troisième option s'attache à maîtriser la séparation des AM du combustible irradié et leur transmutation, afin de réduire l'activité et la puissance thermique des déchets ultimes. La séparation des actinides mineurs s'inspire des procédés utilisés pour celle de l'uranium et du plutonium (procédé PUREX [12]), à travers la mise au point des deux procédés combinés DIAMEX/SANEX [13] permettant l'extraction conjointe des AM et des lanthanides, avant leur séparation. La transmutation des AM est quant à elle rendue possible via l'irradiation en réacteurs à neutrons rapides (RNR) ou en réacteurs hybrides de type ADS (*Accelerator Driven System*), de combustibles ou cibles dédiés intégrant ces éléments et permettant la production d'éléments à demi-vie plus courte, voire non radioactifs.

Deux modes de transmutation, définis dans le cadre de la loi Bataille, sont à l'étude en France depuis le début des années 90 [14]. La première est dite homogène, et consiste en l'intégration d'actinides mineurs dans des combustibles MOX, à de faibles teneurs pour limiter la perturbation de la neutronique du cœur. La seconde, hétérogène, se fonde sur l'irradiation de composés dédiés, intégrant de l'uranium appauvri et des AM en quantités plus importantes, disposés en périphérie du cœur du réacteur et appelés de ce fait, couvertures chargées en actinides mineurs (CCAM). Cette dernière option est aujourd'hui la référence après la réalisation de plusieurs irradiations expérimentales analytiques [15–18] s'attachant à démontrer successivement, la possibilité de transmuter les AM en RNR, et la faisabilité technique de la transmutation selon les deux modes définis, hétérogène ou homogène, des composés associés [19–21]. Un des objectifs finals de cette large étude de R&D serait, à l'horizon 2050, la transmutation d'AM à une échelle pré-industrielle dans le réacteur ASTRID (*Advanced Sodium Technological Reactor for Industrial Demonstration*), prototype de RNR de quatrième génération [22].

Parmi les AM, l'américium est considéré comme le contributeur majoritaire à la radiotoxicité et à la puissance thermique des déchets, après recyclage du plutonium, en raison de sa contribution massique importante, de sa très haute activité ( $1,3 \cdot 10^{11}$  Bq.g<sup>-1</sup> pour l'<sup>241</sup>Am) et de sa puissance thermique élevée. De plus, ces deux dernières composantes apparaissent actuellement comme trop élevées dans le cas du curium pour qu'il puisse être géré à l'échelle industrielle. Quant au neptunium, sa faible activité rend sa transmutation en mode hétérogène moins avantageuse, lui préférant le mode homogène. Ces points renforcent ainsi l'intérêt de gérer l'américium indépendamment. Un effort particulier est donc mené pour isoler l'américium, s'illustrant par la mise au point du procédé dit EXAM

(Extraction de l'américium) [23]. Ce dernier met en œuvre la séparation liquide-liquide de l'américium des AM et PF contenus dans une solution de récupération issue du procédé PUREX. L'extraction seule de l'américium permettrait ainsi de travailler sur une transmutation hétérogène ciblée de cet élément, dans des composés dédiés irradiés en périphérie d'un cœur RNR [24]. Les cibles de transmutation se présentent sous la forme de pastilles céramiques d'oxyde mixte d' $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ , plus communément appelées Couvertures Chargées en Américium (CCAm). La teneur atomique en américium est comprise entre 10 et 20 % dans ces composés, pour les conditions d'irradiation actuellement définies. Aujourd'hui, la fabrication de ces pastilles est maîtrisée à l'échelle du laboratoire, via l'utilisation de procédés utilisant la métallurgie des poudres, similaires à ceux développés pour la fabrication de combustible classique UOX ou du MOX [25,26]. Néanmoins, ces voies de fabrication sont génératrices d'une grande quantité de particules fines, problématique dans le cas de la manipulation de l'américium, et se traduisant par une augmentation trop importante du terme source des installations, décuplant les risques de contamination et d'irradiation des travailleurs.

En considérant le déploiement de la fabrication des CCAm à une échelle industrielle pour répondre aux besoins d'irradiations futures en lien avec le développement du parc de RNR, il devient nécessaire de mettre au point des procédés de synthèse et de fabrication des pastilles d' $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$  ( $0,10 \leq x \leq 0,20$ ) limitant la dissémination de particules fines à base d'Am. Envisagé comme un des meilleurs candidats pour répondre à ce besoin, le procédé CRMP (*Calcined Resin Microsphere Pelletization*) se fonde sur le frittage de pastilles obtenues par compaction de microsphères d'oxyde de composition  $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$  ( $0,10 \leq x \leq 0,20$ ), issues de la conversion thermique de résines échangeuses d'ions chargées au préalable en cations  $UO_2^{2+}$  et  $Am^{3+}$  (procédé WAR : *Weak Acid Resin*) [27]. Si la faisabilité de ce procédé a été démontrée dans le cadre de précédents travaux (thèses de Mokhtari [28] et Remy [29]), il devient nécessaire de comprendre avec précision les différentes étapes de cette voie de synthèse afin de conduire à une maîtrise et une optimisation du procédé CRMP.

C'est dans ce contexte que s'inscrivent ces travaux de thèse qui se sont attachés à comprendre et expliquer, d'une part les différentes étapes et différents composés conduisant à la synthèse de microsphères d' $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$  ( $0,10 \leq x \leq 0,20$ ) à partir du procédé WAR, et d'autre part la densification de pastilles issues du pressage de ces précurseurs. Le travail présenté dans ce manuscrit est ainsi divisé en cinq chapitres, un premier chapitre bibliographique et les quatre suivants correspondant chacun à une phase clé du procédé CRMP.

Le chapitre I rassemble les données bibliographiques en lien avec ce travail de thèse. Les caractéristiques du cycle du combustible définissant le contexte de cette étude sont détaillées dans cette partie. Ainsi, les deux modes de transmutation envisagés en France et les matériaux associés sont décrits, permettant l'introduction de la fabrication de pastilles d'oxyde  $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$  ( $0,10 \leq x \leq 0,20$ ) pour la transmutation hétérogène de l'Am. Le procédé WAR, mis au point via l'utilisation de résines échangeuses d'ions en solution, est ensuite expliqué, conduisant à la synthèse de microsphères d'oxyde mixte  $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$  ( $0,10 \leq x \leq 0,20$ ). Les études antérieures de frittage de pastilles à base d'uranium et d'américium sont rapportées, dans ce cadre, introduisant le frittage de

pastilles issues du procédé CRMP. Finalement, les structures cristallines caractéristiques d'oxydes à base d'actinides sont décrites, bases nécessaires des études structurales présentes dans les chapitres III et IV.

Le chapitre II se concentre sur l'étude de la structure de la résine après échange cationique. Deux résines chargées respectivement en cations  $\text{UO}_2^{2+}$  seuls et  $\text{UO}_2^{2+}$  avec 15 %at d' $\text{Am}^{3+}$  sont caractérisées et comparées par spectroscopies infra-rouge (IR) et d'absorption des rayons X (XAS : *X-Ray Absorption Spectroscopy*). La détermination de la structure du pôle pur a permis de s'affranchir dans un premier temps des dégâts d'auto-irradiation provoqués par la présence de l'américium, pour déterminer précisément l'environnement de l'U et le comparer ensuite au cas du composé américié.

Le chapitre III est divisé en deux grands axes. Dans un premier temps, une étude de caractérisation *in-situ* par diffraction des rayons X sur poudre (DRX) et XAS permet d'identifier les mécanismes réactionnels intervenant pendant la conversion thermique sous air des résines échangeuses d'ions chargées et présentées au cours du chapitre II, en une solution solide de composition  $(\text{U}_{1-x}\text{Am}_x)_3\text{O}_8$  ( $0,10 \leq x \leq 0,15$ ). Cette approche en température conduit, dans un second temps, à caractériser avec précision l'oxyde mixte formé à l'issue de cette première étape de conversion thermique en conditions oxydantes, grâce à plusieurs caractérisations structurales complémentaires (DRX, EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*), diffraction de neutrons).

Comme le chapitre III, le chapitre IV comporte deux sous-parties. La première est dédiée à l'étude *in-situ* de la réduction sous atmosphère réductrice, de l'oxyde mixte  $(\text{U}_{1-x}\text{Am}_x)_3\text{O}_8$  en solution solide  $\text{U}_{1-x}\text{Am}_x\text{O}_{2\pm\delta}$  pour des teneurs en Am comprises entre 10 et 15 %at, par DRX et XAS. La seconde partie, quant à elle, se focalise sur la caractérisation structurale par DRX et spectroscopie EXAFS de la solution solide formée.

Le chapitre V est dédié au frittage des pastilles d' $\text{U}_{1-x}\text{Am}_x\text{O}_{2\pm\delta}$  ( $0,10 \leq x \leq 0,20$ ), après compaction sous forme de pastilles des microsphères d'oxyde mixte de même composition. Cette partie s'attache donc à identifier et comprendre les différents mécanismes de frittage responsables de la densification de la pastille, des points de vue chimique et microstructural.

# AVANT-PROPOS

L'ensemble des travaux présentés dans cette thèse a été réalisé sur des échantillons radioactifs à base d'uranium et d'américium. La manipulation de ce dernier élément est rendue très complexe de par sa très forte activité (utilisation de l'isotope  $^{241}\text{Am}$ ) et requiert l'utilisation de boîtes à gants ou de boîtes blindées dans des laboratoires dédiés. Seuls des équipements spécifiques nucléarisés ont pu être ainsi utilisés pour réaliser les synthèses et les caractérisations présentés dans le cadre de ce travail de doctorat. De plus, l'américium étant un élément très contraignant et cher, le nombre d'échantillons préparé a dû être restreint. Cela justifie ainsi les différentes compositions étudiées (oxydes mixtes à base d'U et d'Am, possédant une teneur en Am comprise entre 10 et 15 %at) selon les chapitres, illustrant le peu d'échantillons disponibles tout au long de ces trois années.



# CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE

## 1. Introduction sur le cycle du combustible nucléaire

### 1.1. Le cycle nucléaire français [30–32]

Les réacteurs constituant le parc électronucléaire français sont des réacteurs à eau pressurisée (REP), dits de seconde génération. Ils ont été construits entre 1970 et 2000 et remplacent la première génération de réacteurs appelés uranium naturel graphite gaz (UNGG), utilisée initialement pour produire du plutonium dédié à la fabrication de l'arme atomique, et abandonnée à la fin des années 70 pour des raisons de rentabilité énergétique et de sûreté. Les REP, contrairement aux UNGG, fonctionnent à partir d'uranium enrichi en isotope  $^{235}\text{U}$  et non d'uranium naturel (cf. section 1.2), compliquant le cycle du combustible en amont. Dans le cas des combustibles REP, il convient donc d'enrichir l'uranium initialement composé à 0,7 %atomique (%at) d'isotope  $^{235}\text{U}$ , seul fissile, en un uranium composé de 3 à 5 %at d' $^{235}\text{U}$ . Considérant les applications militaires en lien avec la production de plutonium, celui généré dans cette seconde génération de réacteurs nucléaires est de moins bonne qualité isotopique que le plutonium généré dans les UNGG, du fait de l'augmentation du nombre de captures neutroniques augmentant la part en isotopes plus lourds que le  $^{239}\text{Pu}$ . L'intérêt premier de ces réacteurs reste, en conséquence, la production d'électricité grâce à l'énergie générée par les fissions, et non pas leur caractère plutonigène pour des fins militaires.

La politique nucléaire française se positionne aujourd'hui sur une fermeture progressive du cycle du combustible. Les premières décennies de l'ère du nucléaire ont, en effet, fonctionné en cycle ouvert, avec une absence de retraitement du combustible usé et en se fondant sur une alimentation perpétuelle des centrales en combustible issu de minerais d'uranium nouvellement extraits. Depuis les années 90, la France intègre dans sa politique énergétique le retraitement du combustible usé et la gestion poussée des déchets nucléaires à long terme. Aujourd'hui, l'industrie du nucléaire sait valoriser certains éléments du combustible irradié, à savoir l'uranium et le plutonium, en les réintroduisant dans le cycle sous forme de nouveaux combustibles oxydes mixtes uranium-plutonium, dits MOX (*Mixed OXides*). La recherche, quant à elle, se focalise sur une gestion poussée du reste des déchets, incluant les produits de fission (PF) et les actinides mineurs (AM). Elle se divise en deux axes, d'une part l'étude de moyens de confinement et d'enfouissement à l'épreuve de la radiolyse et de l'hydrolyse, et d'autre part, la transmutation d'une partie des déchets dits à vie longue dans des réacteurs de nouvelle génération.

### 1.2. Le combustible nucléaire - Fabrication du combustible UOX

Le combustible nucléaire utilisé en France dans les centrales est aujourd'hui composé de dioxyde d'uranium (*Uranium OXide*) ou de combustible MOX fondé sur le retraitement du plutonium issu du combustible irradié. Dans les deux cas, le constituant majoritaire est l'uranium.

Dans le cadre de la fabrication de combustible UOX, plusieurs étapes de transformation de l'U sont requises pour permettre son obtention. Ainsi, l'uranium naturel n'est pas présent sous forme métallique pure, mais est un constituant de minerais dits uranifères. L'amont du cycle du combustible consiste en la transformation du minerai uranifère en  $\text{UO}_2$ , allant de l'extraction à la mine jusqu'à la fabrication de pastilles de combustible oxyde prêtes à être irradiées [31]. Le minerai premièrement extrait est généralement appelé pechblende. C'est une roche composée essentiellement d'uraninite ( $\text{UO}_2$ ) partiellement suroxydé en  $\text{UO}_3$  et renfermant des traces de radium, de thorium et de terres rares. La pechblende est très souvent disséminée dans d'autres matériaux, gréseux par exemple (silicates divers), requérant sa purification via le passage en *yellowcake* ( $\text{U}_3\text{O}_8$ ). Ce dernier composé purifié est ensuite converti en hexafluorure d'uranium,  $\text{UF}_6$ , sous forme gazeuse, nécessaire pour l'étape d'enrichissement à suivre.

Comme précédemment introduit, sous forme naturelle, le minerai d'uranium contient 0,7 %at de son isotope  $^{235}\text{U}$ , le reste étant majoritairement constitué d' $^{238}\text{U}$ . Le premier isotope cité est dit fissile, pouvant être divisé sous l'effet d'une collision avec un neutron et produire de nouveaux isotopes plus légers, dits produits de fission, ainsi que de nouveaux neutrons, associés à un fort dégagement de chaleur. L'isotope fissile, par sa capacité à libérer des neutrons par fission, permet d'alimenter une réaction en chaîne dans le combustible des réacteurs nucléaires et devient l'acteur principal dans la production d'énergie nucléaire en centrale. Le second isotope cité, l' $^{238}\text{U}$ , est dit fertile. Il ne participe pas directement à la réaction en chaîne car il ne peut pas être fissionné sous l'effet d'un bombardement de neutrons. En revanche, il peut donner lieu à la création d'isotopes fissiles à numéro atomique plus élevé par capture neutronique. Les Réacteurs à Eau Pressurisée (REP) composant le parc électronucléaire français nécessitent l'emploi d'uranium contenant entre 3 et 5 %at d' $^{235}\text{U}$ , rendant nécessaire une étape dite d'enrichissement de l'U. Celle-ci est principalement réalisée par diffusion gazeuse ou ultracentrifugation de l' $\text{UF}_6$  gazeux, techniques fondées sur la différence de masse entre les deux isotopes  $^{235}\text{U}$  et  $^{238}\text{U}$ . La séparation des différents isotopes de l'U permet ensuite de faire varier les rapports massiques entre chacun et d'augmenter le pourcentage d' $^{235}\text{U}$ , afin d'atteindre le taux requis pour l'uranium enrichi [30].

L'obtention de dioxyde d'uranium ( $\text{UO}_2$ ) enrichi est possible à partir du composé  $\text{UF}_6$  enrichi. La conversion par voie sèche est la plus utilisée et se fonde sur l'hydrolyse de l' $\text{UF}_6$  autour de 500 K ( $\text{UF}_6 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{UO}_2\text{F}_2 + 4\text{HF}$ ), puis par sa réduction entre 1000 et 1100 K ( $\text{UO}_2\text{F}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{UO}_2 + 2\text{HF}$ ), produisant l' $\text{UO}_2$  sous forme pulvérulente. L'oxyde obtenu est finalement utilisé pour la fabrication de pastilles par pressage uniaxial, puis frittage sous atmosphère réductrice pour obtenir des comprimés denses. Ces pastilles sont alors gainées dans des tubes en alliage de zirconium, appelés crayons, eux-mêmes réunis en assemblages pour être introduits en réacteur et y être irradiés.

### 1.3. Irradiation et retraitement du combustible nucléaire [33–35]

Une fois introduits dans les réacteurs REP, le combustible oxyde est irradié pour une durée de 3 à 5 ans au cours de laquelle vont se produire les réactions en chaîne contrôlées de fission de l' $^{235}\text{U}$ . La génération des produits de fission, éléments chimiques au numéro atomique plus petit, induit une

libération d'énergie cinétique, qui est dissipée sous forme de chaleur et convertie en électricité par l'action mécanique de turbines. Les autres éléments présents dans le combustible, principalement  $^{238}\text{U}$ , sont également impactés par l'irradiation du flux de neutrons. Les réactions de capture neutronique conduisent à la création d'espèces chimiques à numéro atomique plus élevé, fissiles ou non, qui, associées aux désintégrations successives des radio-isotopes formés (production de poisons neutroniques : xénon, gadolinium, samarium) participent progressivement à la modification de la composition chimique et isotopique du combustible. Ces réactions secondaires limitent ainsi la durée d'irradiation en réacteur par la diminution de la quantité de neutrons participant aux réactions de fission, et donc du rendement de fission.

En sortie de réacteur, le combustible UOX usagé se divise donc en trois grandes catégories d'éléments : les actinides majeurs, les PF et les AM. La première catégorie regroupe les isotopes de l'uranium et du plutonium, tandis que la seconde englobe les différents isotopes chimiques plus légers obtenus après fission de l'uranium. Ainsi, après une irradiation en REP en conditions standard ( $33 \text{ GW.j.t}^{-1}$ ), l'U restant (principalement  $^{238}\text{U}$ ) représente 95 %mas (% massique) du combustible irradié et le Pu, 1 %mas. Les PF, quant à eux, sont estimés à 3,9 %mas de l'ensemble. Le dernier groupe, représentant moins de 0,1 %mas du combustible utilisé est ainsi celui des actinides dits mineurs (AM). Il comprend trois éléments transuraniens (en dehors du plutonium) formés par les captures neutroniques successives lors de l'irradiation du combustible UOX, à savoir : l'américium (Am), le neptunium (Np) et le curium (Cm). La répartition massique et l'activité massique des trois AM sont détaillées dans le Tableau I-1.

*Tableau I-1. Caractéristiques des isotopes formés pour les trois actinides mineurs présents dans un combustible UOX irradié en REP à  $33 \text{ GW.j.t}^{-1}$ .*

Isotope	$^{237}\text{Np}$	$^{241}\text{Am}$	$^{242}\text{Am}$	$^{243}\text{Am}$	$^{244}\text{Cm}$	$^{245}\text{Cm}$	$^{246}\text{Cm}$
g/t(U)	430		321			40	
Demi-vie (années)	$2,14 \cdot 10^6$	458	152	7370	17,6	9300	5500
Activité ( $\text{Bq} \cdot \text{g}^{-1}$ )	$2,6 \cdot 10^7$	$1,3 \cdot 10^{11}$	$3,6 \cdot 10^{11}$	$7,4 \cdot 10^9$	$3,0 \cdot 10^{12}$	$1,1 \cdot 10^9$	$1,1 \cdot 10^{10}$

La pluralité des isotopes constituant le combustible post irradiation rend sa radiotoxicité importante et de nature diversifiée. Si elle est majoritairement induite par la contribution du plutonium, les PF y participent également de manière importante pendant les cent premières années. Leur demi-vie est généralement inférieure à 30 ans, ce qui implique que leur inventaire diminue significativement au-delà d'un siècle. Parallèlement, malgré leur présence en très faible quantité, les AM deviennent les principaux contributeurs à la radiotoxicité à long terme, après le recyclage du Pu, comme en témoigne la Figure I-1. Parmi eux, l'américium (Am) constitue le contributeur majoritaire à l'activité des AM de par sa relative abondance et l'activité élevée de plusieurs de ses radio-isotopes.

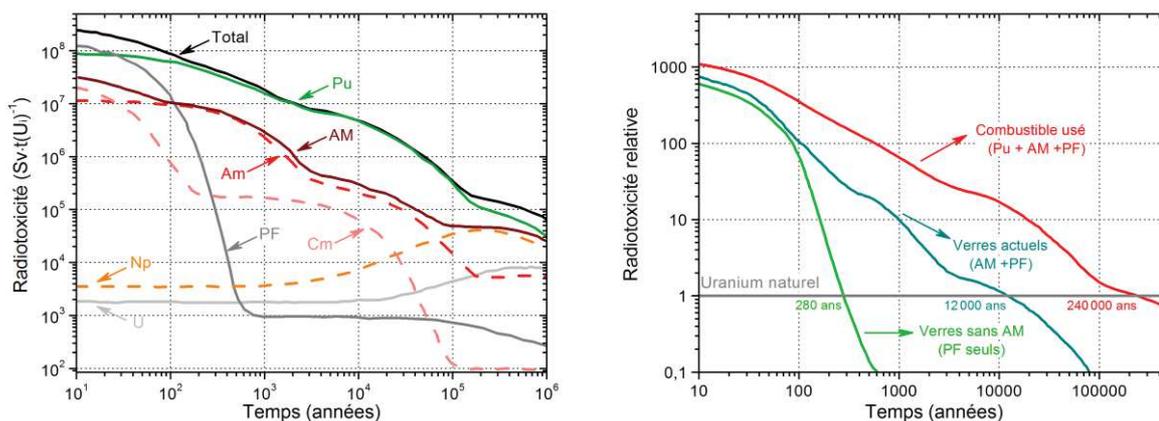


Figure I-1. Contributions à la radiotoxicité (exprimée en Sv par tonne initiale d'uranium) d'un combustible utilisé [34], à gauche, et radiotoxicité relative de colis ultimes de déchets en fonction des composants incorporés, à droite [35].

## 1.4. La séparation/transmutation des actinides mineurs

### 1.4.1. Contexte

Dans le contexte de fermeture du cycle du combustible, intégrant donc le recyclage du combustible utilisé, la séparation et la réutilisation des éléments considérés comme valorisables est d'une grande importance. Actuellement, après dissolution en milieu nitrique du combustible utilisé, les isotopes du plutonium et de l'uranium sont extraits grâce au procédé d'extraction liquide-liquide PUREX, exploité industriellement à l'usine de retraitement du combustible utilisé AREVA de la Hague [12]. Ces deux éléments chimiques peuvent ensuite être réemployés : le Pu mélangé à de l'U appauvri, pour une irradiation en REP sous forme de combustibles MOX dédiés aux réacteurs du même type, adaptés pour ce type de combustible, et l'U après ré-enrichissement pour la fabrication de nouveau combustible UOX. Ce recyclage permet ainsi de soustraire la contribution majoritaire du Pu à la radiotoxicité du combustible utilisé. A partir de cette étape, ne restent que les produits de fission et les actinides mineurs en solution. En raison de la durée de vie limitée des PF, leur vitrification et entreposage sous forme de colis de verre est actuellement la meilleure solution pour leur gestion à long terme. Le retraitement du reste des déchets à vie plus longue, quelques PF et l'ensemble des AM, est quant à lui encadré par deux lois : la loi Bataille du 30 décembre 1991 [9] et celle du 28 juin 2006 [10]. Trois grands axes de recherche sont ainsi définis par cette dernière :

- la séparation et la transmutation des éléments radioactifs à vie longue ;
- leur stockage réversible en couche géologique profonde ;
- leur entreposage en surface.

Les travaux de recherche présentés dans ce manuscrit s'inscrivent ainsi dans le contexte du premier item définissant la séparation et la transmutation des AM comme axe de recherche de

première importance pour leur gestion à long terme. Plus particulièrement, il répond au projet ASTRID qui définit la conception d'un réacteur expérimental de génération IV permettant l'irradiation expérimentale de combustibles de nouvelle génération et, par la même occasion, d'assemblages spécifiques dédiés à la transmutation des actinides mineurs dans le cœur ou en périphérie de ce dernier [36].

#### **1.4.2. Le principe de séparation-transmutation**

La gestion des actinides mineurs selon ce mode repose sur deux étapes successives. Dans un premier temps, il convient de les séparer des autres composants du combustible usé. Dans un second temps, ces éléments doivent être transmutés via leur intégration dans des combustibles spécifiques ou dans des cibles dédiées, destinés à une irradiation sous flux neutronique. Cette dernière étape permettrait de produire des éléments chimiques à demi-vie plus courtes, voire inertes, et donc de diminuer la quantité d'AM engagée. La contribution des AM à la radiotoxicité et à la puissance thermique totale des déchets serait ainsi réduite, autorisant la diminution du volume requis pour le stockage des déchets ultimes, et minimisant leur empreinte écologique [37,38]. Dans l'hypothèse où tous les actinides mineurs pourraient être séparés du combustible irradié puis transmutés, cela permettrait de diminuer d'un facteur 10 l'activité résiduelle des sites dédiés au stockage des déchets nucléaires ultimes à long terme [39].

Le rapport fission sur capture neutronique des AM, définissant le rapport des espèces générées plus légères sur plus lourdes, est optimal (plus d'espèces légères que d'espèces plus lourdes pour plus de fission) grâce à une irradiation sous flux de neutrons rapides, plus énergétiques que les neutrons thermiques employés en REP [40]. Ce type d'irradiation peut être réalisé dans un réacteur à Réacteur à Neutrons Rapides (RNR), dit de génération IV [41,42], développé dans le cadre du Forum International Génération IV [43], ou dans un *Accelerator-driven system* (ADS), réacteur sous-critique associé à un accélérateur de particules fonctionnant avec une cible de spallation pour permettre la production de neutrons [44]. Les deux sortes de réacteur sont actuellement à l'étude. La faisabilité du premier cas s'illustre par la réalisation du projet européen ASTRID, RNR expérimental et premier prototype menant vers une industrialisation de cette technologie de réacteur. Le second cas est également à l'étude avec l'actuelle construction du réacteur MYRRHA en Belgique, dans le cadre d'un consortium européen, qui permettrait d'ici 2025 d'étudier la faisabilité de la transmutation des AM en ADS (projet MYRTHE [45]). En accord avec le développement de ces deux réacteurs, différents modes de transmutation sont envisagés [46]. Deux catégories principales sont aujourd'hui retenues : le mode homogène et le mode hétérogène, dont les caractéristiques sont détaillées dans les paragraphes suivants.

#### **1.4.3. La transmutation en mode homogène**

Le recyclage des AM en mode homogène se fonde sur leur intégration dans des combustibles MOX dédiés à une irradiation en RNR. Dans ce cas, les AM sont intégrés en très faible proportion (< 5 %at) afin de minimiser leur influence sur la neutronique du cœur. L'étude de la transmutation homogène a donné lieu à plusieurs irradiations expérimentales analytiques, sur du combustible

contenant de l'Am ou du Np dans le cas des expériences *Superfact* [47,48] et AM1 [49], ou les deux éléments conjoints dans le cas de AM-1 et AFC-2C/AFC-2D [49,50]. Des combustibles MOX incluant du Np, de l'Am et du Cm ont également été fabriqués [51], mais n'ont pas pu être irradiés jusqu'à présent, ceci s'expliquant principalement par la fermeture du RNR expérimental PHENIX, situé sur Marcoule, et le non-redémarrage des réacteurs japonais similaires.

L'inconvénient majeur du recyclage en mode homogène réside dans la nécessité de devoir adapter l'ensemble de la chaîne de fabrication du combustible MOX pour autoriser l'ajout d'AM. Il devient alors nécessaire de savoir parer au risque accru d'irradiation et de contamination lié à leur emploi. Alors que la fabrication du combustible MOX est aujourd'hui réalisée en boîtes à gants, la manipulation d'AM, notamment d'Am et de Cm, impose l'utilisation de caissons blindés due à la très forte activité de ces deux éléments. Cela entraînerait donc la modification complète des chaînes de fabrication déjà existantes à l'échelle industrielle (usine MELOX d'AREVA), voire la conception de nouvelles chaînes [25,26]. L'impact majeur sur le volet économique d'une transmutation en mode homogène est bien visible, associé à la contrainte de mise à niveau de l'équipement de production du combustible MOX. Seule une application avec le Np isolé pourrait être rentable économiquement, mais ne permettrait pas d'obtenir un gain suffisant sur la diminution de radiotoxicité et de la puissance thermique des déchets ultimes [13,27,28].

#### **1.4.4. La transmutation en mode hétérogène en matrices inertes**

Une autre voie de transmutation des AM repose sur leur intégration dans des matrices inertes métalliques ou céramiques, pour des taux d'AM compris entre 40 et 60 %at. Les matériaux composites ainsi obtenus seraient l'objet d'un multi-recyclage en RNR ou en ADS, par le biais de leur irradiation en tant que cibles. Des matrices de différentes natures ont fait l'objet d'études, et plus particulièrement celles à base de molybdène, d'oxyde de zirconium stabilisé à l'yttrium, ou d'oxyde de magnésium [26,29]. Les premiers composites à avoir été irradiés expérimentalement étaient de type cerceur (céramique-céramique) à base de  $MgAl_2O_4$  (structure spinelle) et d' $AmO_2$  et ont constitué l'expérience EFTTRA [30,31]. Afin de s'affranchir du risque d'amorphisation de la structure spinelle, d'autres sortes de composites cerceur ont été étudiées, utilisant l'oxyde cubique MgO comme matrice inerte résistante à l'amorphisation [32,33]. Une irradiation a également été menée sur ces composés dans le cadre des expériences ECRIX [61]. Les expériences COCHIX-CAMIX [61], FUTURIX-FTA [62] et HELIOS [63] ont quant à elles été réalisées sur des composites de natures suivantes, respectivement  $(Am,Zr,Y)O_2-MgO$ ,  $(Pu,Am)O_{2-\delta}-MgO$  et  $Am_2Zr_2O_7-MgO$ . Les deux dernières irradiations analytiques mentionnées ont également permis l'étude de cermets (céramique-métal) composés de molybdène et d'oxydes d'actinides. En plus de ces composites, des solutions solides à base de nitrure et d'oxydes d'actinides et de zirconium, voire d'yttrium ont été fabriquées [35,36].

Les nombreuses expériences menées pour évaluer la stabilité de ces matrices inertes incluant des AM ont permis une optimisation de leur résistance mécanique à d'éventuels problèmes de gonflement, d'amorphisation ou de rétention d'hélium (PF produit...), liés aux phénomènes d'auto-irradiations des éléments considérés. Néanmoins, les taux d'AM incorporés et donc transmutés ne sont pas encore suffisants pour permettre un bon rendement d'élimination de ces derniers, et de

nouvelles données expérimentales doivent être acquises avec les teneurs visées pour un éventuel développement industriel [55]. Le développement de ces matrices inertes reste, dans tous les cas, problématique dans le cadre d'un multi-recyclage, après la mise en évidence de la quantité importante de déchets générés lors d'un cycle de retraitement, à laquelle s'ajoute l'impossibilité de dissoudre certaines des matrices post-irradiation [64], étape nécessaire pour un retraitement par séparation/extraction liquide-liquide.

#### 1.4.5. La transmutation en mode hétérogène en CCAM

Les recherches françaises, notamment conduites au CEA, se focalisent actuellement sur ce mode de transmutation, à travers l'irradiation future en RNR de couvertures chargées en actinides mineurs (CCAM). Ces composés sont des oxydes mixtes d'uranium appauvri et d'actinides mineurs, qui sont gainés dans des aiguilles métalliques d'acier inoxydable. Ils sont introduits en remplacement d'une partie des couvertures fertiles d' $UO_2$  appauvri, disposés en périphérie d'un cœur MOX, justifiant l'emploi du nom de couverture. Contrairement au mode homogène, où les AM sont directement intégrés au combustible, le mode de transmutation hétérogène a peu d'influence sur la neutronique du cœur, ne modifiant que très peu les coefficients de sûreté [65]. Cela permet ainsi l'intégration d'AM en quantité plus importante dans les couvertures (entre 10 et 20 %at, avec une valeur référence à 10 %at actuellement). Concernant la problématique de retraitement post-irradiation, les compositions des CCAM présentant les mêmes caractéristiques chimiques que les combustibles UOX ou MOX, elles ne sont pas un frein à un multi-recyclage à l'inverse des matrices inertes.

Du fait de sa contribution majeure à la radiotoxicité et à la puissance thermique du combustible usé, associées à une très longue durée de vie, l'Am est aujourd'hui le principal élément dont le recyclage est étudié en mode hétérogène. Si le Np est présent en plus grande quantité dans les déchets, sa plus faible activité rend sa transmutation moins bénéfique que dans le cas de l'Am et peut être plus favorablement envisagée en mode homogène. Concernant le recyclage du Cm, sa très grande activité neutronique associée à sa très forte puissance thermique le rendent difficilement recyclable, notamment dans le cadre d'une industrialisation des procédés. Il est actuellement destiné à être vitrifié au même titre que les PF.

Les composés mixtes à base d'U et d'Am élaborés pour la transmutation hétérogène de l'Am, aussi appelés CCAM, sont des oxydes de formule  $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$  ( $0,10 \leq x \leq 0,20$ ). Initialement, par analogie aux propriétés des combustibles UOX et MOX, des pastilles denses de ces composés ont été étudiées, possédant une densité supérieure à 93 % de la densité théorique (%DT). Plus récemment, compte-tenu de la grande quantité de gaz émise sous irradiation, particulièrement d'He [30,31], la recherche se focalise sur des pastilles possédant une microstructure plus optimisée présentant une porosité ouverte. Les microstructures envisagées favoriseraient le relâchement des gaz produits et se caractérisent par un réseau important de pores interconnectés, induisant une densité comprise entre 86 et 90 %DT et un taux de porosité ouverte supérieur à 8 % volumique (%vol) [39,40]. Outre l'évacuation des gaz grâce au réseau de porosité ouverte, la microstructure poreuse se révèle également nécessaire pour accommoder une partie des déformations et du gonflement structural liés aux espèces gazeuses et aux produits de désintégration piégés dans la structure

pendant l'irradiation [68]. La diminution de la densité des pastilles induisant une diminution de la quantité d'actinides et donc d'Am intégré, cette microstructure doit également prendre en compte le facteur de rendement correspondant au pourcentage d'élimination de l'Am, amenant à un compromis nécessaire entre la capacité de transmutation d'Am et l'optimisation de la microstructure. Des études sont toujours en cours suivant ces deux axes afin d'obtenir, à terme, des oxydes  $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$  ( $0,10 \leq x \leq 0,20$ ) permettant la transmutation d'une quantité suffisante d'Am pour considérer ces microstructures rentables.

Jusqu'en 2013, notamment dans le cadre des thèses de doctorat de Prieur [66] et Lebreton [69], les recherches menées sur l'élaboration des CCAM ont visé l'optimisation des procédés de fabrication [40,43–48], ainsi que la détermination couplée des propriétés structurales et thermodynamiques des oxydes mixtes  $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$  ( $0,075 \leq x \leq 0,70$ ) [76–82]. Deux campagnes d'irradiation analytiques ont également pu être menées sur des CCAM. La première, MARIOS [68,70], a été réalisée dans le cadre d'une collaboration européenne entre le CEA, JRC-ITU (*Joint Research Center, Institute for Transuranium Elements*: Institut des TransUranien, Centre de Recherche Commun de la Commission Européenne, Karlsruhe, Allemagne) et NRG (*Nuclear Research and Consultancy Group*, Pays Bas). Dans le cadre de cette irradiation, des composés  $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$  ont été fabriqués sous forme de disques denses ou poreux et ont été irradiés dans le réacteur HFR (*High Flux Reactor*, Petten, Pays Bas) à des températures de 1273 K et 1473 K. Les disques ont été soumis au flux neutronique de mars 2011 à mai 2012 et sortis de réacteur en 2013. Les examens post-irradiatoires sont actuellement en cours au LECA STAR au CEA Cadarache, France [83]. Les premiers résultats non destructifs de radiographie révèlent quant à eux que les disques de CCAM se sont cassés à l'issue de l'irradiation. La seconde campagne d'irradiation appelée DIAMINO (Dispositif d'Irradiation d'Actinides Mineurs dans Osiris) [40,57] a débuté en 2014 et s'est terminée fin 2015 dans le réacteur expérimental OSIRIS au CEA Saclay, France. Les températures d'étude en irradiation sélectionnées sont inférieures à celles utilisées pour MARIOS, 873 K et 1073 K, et permettent d'appréhender le comportement des CCAM sur une plus large gamme de températures. Les composés irradiés sont quant à eux des disques denses et poreux de composition  $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$  et  $U_{0,925}Am_{0,075}O_{2-\delta}$ . Les premiers examens non destructifs réalisés sur les aiguilles en sortie de réacteur révèlent que les disques poreux semblent avoir gardé leur intégrité tandis que les disques denses se seraient disloqués, ce qui tendrait à confirmer la nécessité d'une microstructure à porosité optimisée permettant l'évacuation des gaz de fission. A l'horizon 2017, un troisième programme d'irradiation est prévu en partenariat avec les Etats-Unis, permettant l'irradiation intégrale de pastilles CCAM (irradiation intégrale) gainées en aiguilles dans le réacteur expérimental ATR (*Advanced Test Reactor*) dans l'Idaho [85], sous flux de neutrons rapides [86].

## 1.5. Conclusion

Dans l'optique de fermeture du cycle du combustible envisagé par la France et intégrant comme axe principal le recyclage du Pu et sa valorisation en combustible MOX, la gestion à long terme du reste des déchets représente l'autre axe d'étude clé. Dans ce cadre, l'Am constitue la principale contribution à long terme à la radiotoxicité et à la chaleur résiduelle des déchets ultimes dédiés au

stockage. Afin de diminuer son inventaire, sa transmutation est donc une option importante qui permettrait de réduire son impact à long terme des déchets. Alors que toutes les options de transmutation ont été envisagées et leur faisabilité étudiée jusqu'à présent, dans le cadre d'irradiations analytiques, la transmutation hétérogène de l'Am en CCAM se présentant sous forme de pastille d' $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$  ( $0,10 \leq x \leq 0,20$ ) semble aujourd'hui être la meilleure option. Elle représente le principal axe de recherche pour le CEA, en comparaison avec les modes homogène et hétérogène en matrices inertes. Si la faisabilité de la méthode est à ce jour avérée, des études d'optimisation des procédés de synthèse et de mise en forme/frittage sont aujourd'hui à l'étude et seront déterminantes pour une fabrication des CCAM à grande échelle dans le futur.

## 2. Les différents modes de fabrication des CCAM

La fabrication des premières CCAM destinées à des irradiations analytiques s'est inspirée du mode de fabrication utilisé pour la production de combustibles conventionnels UOX ou MOX. Cette partie retrace l'historique des procédés ayant conduit à la fabrication de CCAM avec des microstructures contrôlées, et relève les innovations mises au point au cours du temps pour améliorer les différentes étapes de fabrication.

### 2.1. Voie classique : métallurgie des poudres

#### 2.1.1. Double co-broyage (type MIMAS)

La fabrication des pastilles denses d' $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$  ( $0,10 \leq x \leq 0,20$ ) a été validée pour la première fois à travers la mise au point et l'utilisation d'un procédé dérivé du procédé MIMAS (*micronized masterblend*) utilisé dans le cadre de la fabrication industrielle de combustibles MOX [87]. L'ensemble du procédé repose sur le frittage réactif, dont l'étape clé se situe au niveau du traitement thermique appliqué sur la pastille, conduisant à la formation de la solution solide  $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$  ( $0,10 \leq x \leq 0,20$ ) requise, ainsi que sa densification. Le procédé est résumé en Figure I-2. Le mélange des précurseurs  $UO_2$  et  $AmO_2$  se fait selon deux étapes successives permettant la dilution de la poudre d'oxyde d'Am progressivement dans l' $UO_2$  afin de favoriser l'homogénéisation du mélange. Chaque étape de broyage prend 30 min et est réalisée dans un broyeur oscillant à 15 Hz. Le traitement thermique sur les poudres co-broyées et compactées étant l'étape clé de la densification, deux types de frittage ont été étudiés [66], se fondant sur ceux mis au point dans le cadre de la fabrication de combustibles  $UO_2$ . Un premier jeu de conditions sur-stœchiométriques en oxygène à température intermédiaire (1200-1500 K) a ainsi été étudié, tandis que le second jeu se déroulait en conditions réductrices à plus haute température (2000 K).

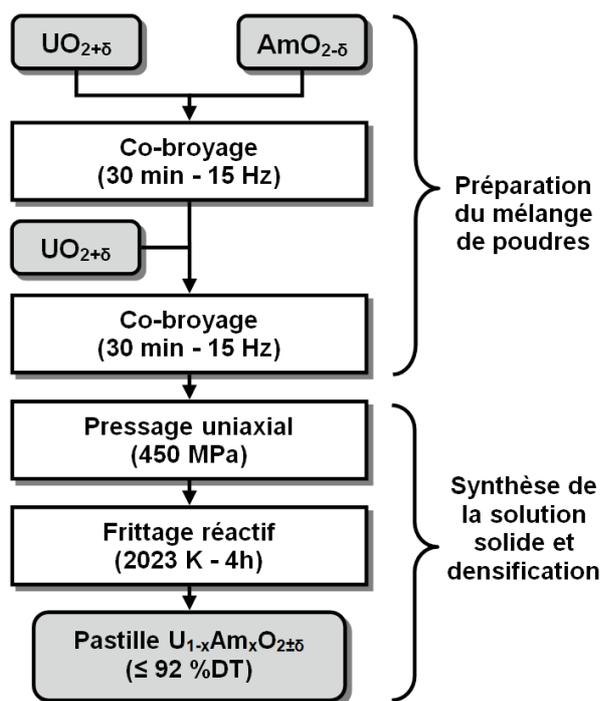


Figure I-2. Schéma de principe du procédé de co-broyage/frittage réactif utilisé pour la fabrication de pastilles denses d' $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$  ( $0,10 \leq x \leq 0,20$ ).

Le cycle thermique en conditions sur-stœchiométriques est réalisé sous une atmosphère argon possédant une pression partielle en  $O_2$  de 45 ppm. Il comporte un plateau de 4 h dans l'intervalle de température 1273-1573 K, précédé d'une rampe de montée à  $3 K.min^{-1}$ , et terminé par un retour à température ambiante à la même vitesse. L'utilisation de telles conditions de températures et de pression partielle en oxygène permet de s'approcher des conditions de stabilité des oxydes d'américium ( $\Delta G(O_2) > -200 kJ.mol^{-1}$ ) pour cette gamme de températures en évitant la perte d'américium par sublimation. Dans le cas d'oxyde  $UO_2$  pur, ces conditions permettaient de densifier les pastilles au-delà de 95 %DT, mais les pastilles d' $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$  ( $0,10 \leq x \leq 0,20$ ) n'ont pu dépasser une valeur de 85 %DT. De plus, les composés obtenus sont polyphasés, comportant au moins trois phases, avec, en plus de la phase mixte majoritaire, des phases résiduelles proches d' $UO_2$  et d' $Am_2O_3$ . Ces conditions n'ont donc pas permis la synthèse complète de la solution solide requise  $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$  ( $0,10 \leq x \leq 0,20$ ) et de pastilles suffisamment denses et ont été abandonnées.

Les conditions employées dans le cas du second traitement thermique se fondent sur une montée à 2023 K à une vitesse de  $3 K.min^{-1}$ , suivi d'un plateau de 4 h, sous atmosphère réductrice, et un retour à température ambiante à la même vitesse que celle employée pour la chauffe. Ce cycle est similaire à celui employé pour la fabrication industrielle de combustibles UOX ou MOX. L'atmosphère utilisée se compose d'Ar- $H_2$  (4 %) ou d'un mélange d'Ar- $O_2$  et d'Ar- $H_2$  (4 %), avec des potentiels d'oxygène compris entre -520 et -325  $kJ.mol^{-1}$  durant le plateau isotherme. Des densités au-delà de 90 %DT ont pu être obtenues via ce traitement thermique mais ces valeurs restent limitées, du fait de la compétition entre la formation de la solution solide et la densification de la pastille, et ce, au

détriment de cette dernière. En effet, il est nécessaire de réduire le composé  $\text{AmO}_2$  en  $\text{Am}_2\text{O}_3$  avant d'observer la formation de l'oxyde mixte. Une déformation importante de la pastille est également remarquable, avec une conicité marquée pouvant témoigner de la sublimation de l'Am à haute température [79], mais également de la présence de contraintes radiales. Les morphologies obtenues possèdent des microstructures hétérogènes, avec plusieurs classes de porosité telles que de larges macropores, et des chapelets de porosité submicronique au niveau des joints de grain. Un effet Kirkendall dû à la différence des coefficients d'autodiffusion entre l'Am et l'U est à l'origine de ce dernier type de porosité [88–91].

Les différentes conditions expérimentales testées dans le cadre du frittage réactif résultant en des hétérogénéités dans la microstructure, n'ont pas permis d'obtenir des densités finales suffisantes. Ces limites proviennent certainement d'un défaut d'homogénéisation des précurseurs malgré les deux co-broyages mais la formation de la solution solide à haute température, retardée par la transformation de phase  $\text{AmO}_2 / \text{Am}_2\text{O}_3$ , reste certainement le phénomène le plus limitant, empêchant la densification conjointe de la pastille.

### **2.1.2. Procédé UMACS – Densification par frittage conventionnel**

Dans le but de répondre à un cahier des charges précis en matière d'homogénéité et de densité, requis pour l'irradiation expérimentale DIAMINO [18,67] et le programme de recherche CP-ESFR [92], un nouveau procédé de métallurgie des poudres a été mis au point au CEA Marcoule et appelé UMACS pour *uranium-minor actinide conventional sintering* [93].

Le procédé est décrit par le schéma en Figure I-3 et utilise comme précurseurs des poudres d' $\text{UO}_2$  et d' $\text{AmO}_2$ . Il présente la particularité de comporter deux traitements thermiques sous atmosphère réductrice, séparés par une étape de broyage et de compaction. Ainsi, le premier traitement thermique sur les poudres pressées afin de favoriser l'intimité des réactifs a pour vocation la synthèse de la solution solide. Le cycle thermique présente un plateau d'une durée supérieure à 4 h, à une température comprise entre 1873 K et 1973 K. Un mélange d'Ar- $\text{H}_2$  (4 %) et d'Ar- $\text{O}_2$  (100 ppm mol) est utilisé et optimisé en fonction de la teneur en Am, les atmosphères plus oxydantes étant plus favorables au frittage des fortes teneurs afin d'éviter la sublimation de l'Am.

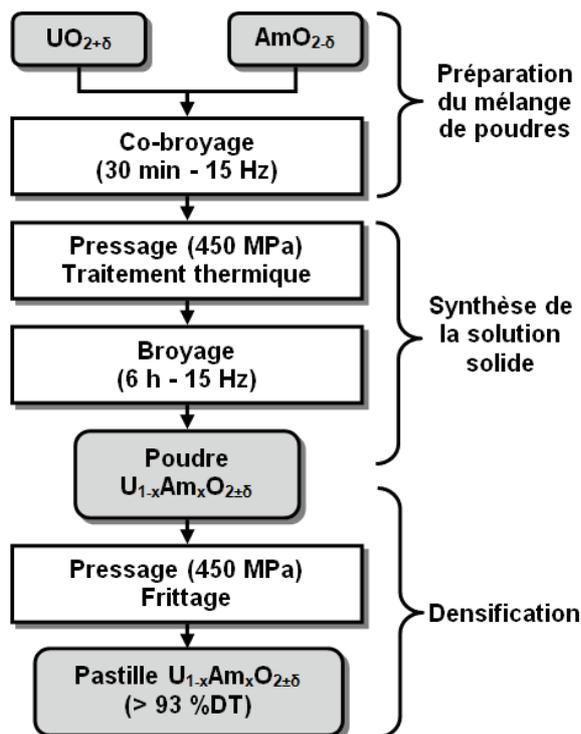


Figure I-3. Schéma de principe du procédé UMACS.

Les pastilles obtenues présentant désormais les caractéristiques proches d'une solution solide sont broyées plusieurs heures afin d'obtenir une poudre pouvant être à nouveau compactée. La porosité formée pendant la formation de la solution solide et située entre les agrégats est ainsi évacuée pendant le broyage. La poudre obtenue est utilisée pour fabriquer de nouvelles pastilles qui sont ensuite frittées à plus haute température (2023 K - 2123 K), sous atmosphère réductrice totale (Ar-H<sub>2</sub> (4 %)), le risque de sublimation de l'Am étant restreint par son intégration dans la solution solide. Les densités obtenues à l'issue de ce traitement thermique sont de l'ordre de 95 %DT, valeur définie par les responsables d'irradiation.

Le développement du procédé UMACS en vue de la fabrication de CCAm a permis l'obtention de pastilles denses (densité  $\geq 95$  %DT), possédant également une grande homogénéité chimique et microstructurale [40,66]. Le succès de ce procédé réside dans la dissociation des phénomènes de synthèse de la solution solide et de densification par la réalisation de deux traitements thermiques, permettant leur optimisation respective.

### 2.1.3. Fabrication de composés à microstructure contrôlée

Comme évoqué précédemment, les irradiations expérimentales de composés mixtes à base d'<sup>241</sup>Am conduisent à la formation d'une quantité importante d'hélium gazeux, nécessitant l'étude de pastilles d' $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$  ( $0,10 \leq x \leq 0,20$ ) présentant une microstructure favorisant son relâchement au travers d'un réseau de pores interconnectés. Explicité en Figure I-4, un procédé a ainsi été mis au point au CEA s'inspirant du frittage réactif [94]. L'aspect innovant de cette voie de fabrication est

l'utilisation d' $U_3O_8$  comme porogène minéral, via la transformation de phase  $U_3O_8 \cdot UO_2$  sous atmosphère réductrice pour générer de la porosité contrôlée à l'intérieur d'agglomérats pré-compactés d' $U_3O_8 \cdot AmO_2$ . A cette fin, un mélange d' $U_3O_8$  et d' $AmO_2$  est co-broyé et compacté à haute pression puis concassé et tamisé de manière à obtenir des agglomérats de taille contrôlée (100-250  $\mu m$ ). Ces derniers sont ensuite ajoutés à un mélange d' $UO_2 \cdot AmO_2$  également préparé par co-broyage. Le mélange obtenu est finalement compacté sous forme de pastilles à une pression inférieure à celle utilisée pour obtenir les agglomérats à base d' $U_3O_8$ , et ce dans le but de ne pas détériorer ces derniers et de les conserver intacts dans les pastilles crues. Les pastilles sont ensuite frittées lors d'un traitement thermique en deux étapes sous une atmosphère réductrice d'Ar- $H_2$  (4 %), avec un premier palier de 1 h à 1073 K permettant la réduction d' $U_3O_8$  en  $UO_2$  et la production de la porosité requise, puis un second à 2023 K, assurant la formation de la solution solide recherchée et le frittage de la pastille.

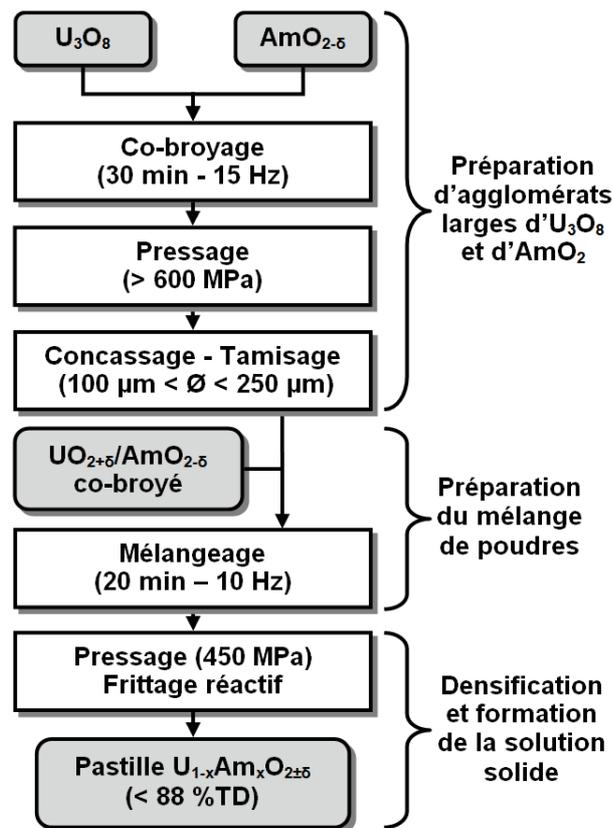


Figure I-4. Schéma de principe du procédé de fabrication de pastilles d' $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$  ( $0,10 \leq x \leq 0,20$ ) à porosité contrôlée.

En détail, le traitement thermique permet dans un premier temps la réduction d' $U_3O_8$  en  $UO_2$  [95], générant un retrait des agglomérats initiaux et donc la création de porosité associée. La différence de densité entre les deux composés provoque une diminution globale des agglomérats concernés de l'ordre de 25 %vol (Tableau I-3, page 62). Le réseau poreux est ensuite stabilisé pendant le reste du frittage, où se produisent successivement la réduction d' $AmO_2$  en  $Am_2O_3$  et la formation de la solution solide  $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$  permettant de garantir une cohésion suffisante au sein de la pastille. Les

microstructures associées sont présentées en Figure I-5. Elles confirment la présence d'une porosité importante pour une densité de l'ordre de 86 %DT.

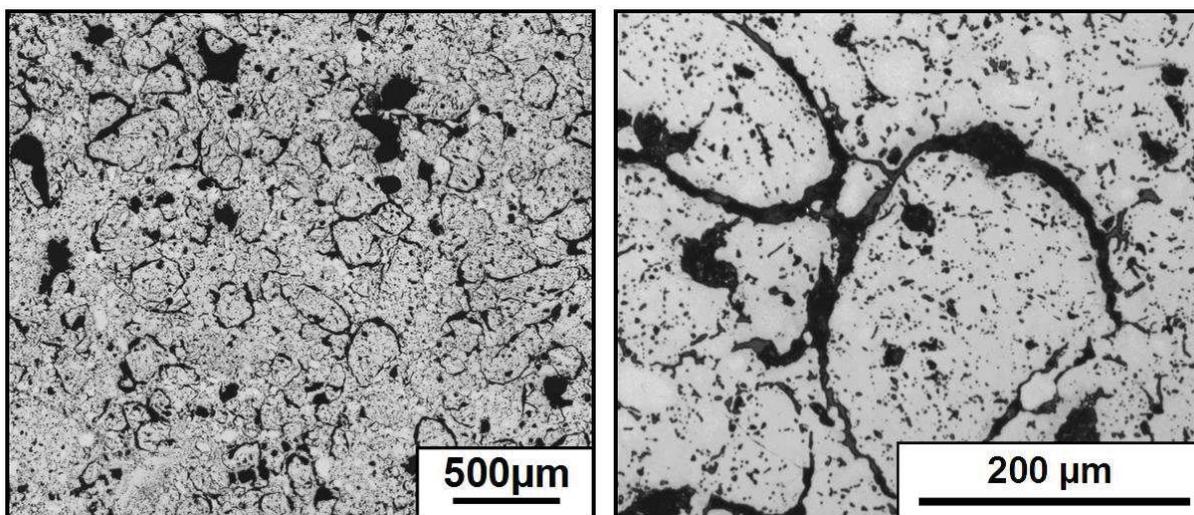


Figure I-5. Micrographies optiques d'un échantillon à porosité contrôlée d' $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$  fritté pendant 4 h à 2023 K sous un potentiel d'oxygène de  $-520 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [66].

Cette première étude de fabrication de pastilles à porosité contrôlée s'est donc révélée fructueuse. Elle permet d'envisager une optimisation future de ce procédé, d'autant plus que la résistance mécanique à l'irradiation de ces pastilles semble aujourd'hui meilleure que pour les pastilles denses.

#### 2.1.4. Conclusion sur les voies poudres et vision à long terme

La fabrication de CCAm se révèle possible grâce à la métallurgie des poudres, par le biais de procédés inspirés de la fabrication de combustibles conventionnels UOX ou MOX. Néanmoins, si ces procédés peuvent être utilisés avec succès pour la fabrication de CCAm destinés à des irradiations expérimentales ou à des études de caractérisation, ils ne peuvent être envisagés dans le cadre d'un développement industriel. La très grande activité de l'Am, associée à sa présence sous forme de poudres augmente considérablement le terme source des boîtes à gants et chaînes blindées et donc le risque de contamination et d'irradiation pour le travailleur. Dans le cadre du projet d'atelier alpha, permettant l'approvisionnement en CCAm du réacteur expérimental ASTRID [36], de nouveaux procédés limitant les risques de dissémination sont actuellement à l'étude.

## 2.2. Voies innovantes

Les procédés innovants étudiés dans l'optique d'un développement à grande échelle doivent permettre la synthèse de précurseurs possédant des caractéristiques (morphologiques et chimiques) adaptées au pressage et au frittage. Ils doivent également répondre à deux critères supplémentaires :

- Limiter l'utilisation de poudres fines et/ou d'étapes de broyage afin d'éviter la trop grande contamination des postes de travail en Am par dissémination ;

- Se fonder sur un nombre restreint d'étapes simples afin de s'adapter à la télémanipulation en caissons blindés.

Deux voies répondant à ces besoins sont présentées dans les paragraphes ci-dessous.

### 2.2.1. Procédé INRAM (sol-gel/infiltration)

Ce procédé, nommé INRAM pour *Infiltration of Radioactive Materials* a été développé par JRC-ITU et se fonde sur l'association d'une voie sol-gel et de plusieurs étapes d'imprégnation pour la synthèse de microsphères d'oxyde mixte  $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ . Cette voie de synthèse a initialement été mise au point pour la fabrication de cibles pour la transmutation hétérogène en matrice inerte [96,97], mais a également été adaptée pour la fabrication de CCAm [74,98]. La synthèse de ces microsphères s'effectue en deux étapes. Dans un premier temps, des microsphères poreuses d' $UO_2$  sont obtenues par voie sol-gel. L'américium est intégré dans un second temps, à travers l'imprégnation des microsphères par une solution de nitrate d'américium. Une calcination est ensuite requise pour convertir ces microsphères en oxyde mixte  $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ . Les précurseurs sphériques obtenus sont ensuite compactés sous forme de pastilles frittées sous atmosphère réductrice  $Ar-H_2$  (4 %) avec un plateau de frittage compris entre 8 et 24 h à 1923 K. Ce procédé permet d'atteindre des pastilles de densité comprise entre 87 et 93 %DT pour des teneurs en Am de 8,77 et 18,95 %at, valeurs proches des spécifications pour la fabrication de CCAm :  $0,10 \leq x \leq 0,20$  [74]. Néanmoins, lors de l'étape d'imprégnation par la solution de nitrate d'américium, une dissolution partielle des microsphères d' $UO_2$  est observée, conduisant à une perte de la morphologie sphérique recherchée afin de faciliter le remplissage des moules de presse. Un deuxième inconvénient est lié à la difficulté de contrôler précisément la stœchiométrie cationique qui nécessite plusieurs imprégnations/calcinations successives. Enfin, des problèmes d'inhomogénéité (pastille polyphasée) ont été rencontrés. Ces différents problèmes nécessitent des études supplémentaires afin d'optimiser le procédé INRAM [99].

### 2.2.2. Co-conversion oxalique

La voie de synthèse appelée co-conversion oxalique a été mise au point par le CEA et AREVA NC, dans le but initial de développer des procédés innovants de synthèse de combustibles MOX [100–102]. L'intérêt de la co-conversion oxalique sur les procédés « poudres », est de garantir une meilleure homogénéité chimique des composés et la manipulation conjointe d'U et Pu. Il est actuellement étendu à la fabrication des CCAm et repose sur la synthèse en solution d'un oxalate mixte d'uranium-américium de formule  $U^{+IV}_{2-2x}Am^{+III}_{2x}[N_2H_5, H_3O]_{2+2x}(C_2O_4)_5, nH_2O$ . Ce composé initial nécessite ensuite une conversion thermique sous atmosphère neutre afin d'obtenir la solution solide  $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$  ( $0,10 \leq x \leq 0,20$ ). Les poudres d'oxyde obtenues sont composées de larges agglomérats mous constitués d'agrégats submicroniques, garantissant une forte réactivité et une bonne aptitude au pressage, sans étape additionnelle de broyage. Une première fabrication de CCAm via ce procédé est rapportée dans la littérature et a permis l'obtention de pastilles avec une densité de l'ordre de 95 %DT et une microstructure homogène, et ce via des températures de frittage relativement faibles (1900 K) [103].

### 2.2.3. Conclusion

Le procédé INRAM et la co-conversion oxalique présentent les premiers travaux réalisés dans le cadre de la fabrication de CCAM limitant la dissémination de particules fines. L'obtention de pastilles relativement denses est possible avec ces procédés en rupture, et a conduit au développement plus récent d'un procédé rassemblant les avantages de ces deux voies, aussi appelé procédé CRMP (*Calcined Resin Microsphere Pelletization*). Il est fondé sur l'utilisation de microsphères de résine échangeuse d'ions chargées en cations uranyles et américium, comme précurseurs amorphes. Leur conversion thermique sous deux atmosphères successives permet l'obtention de microsphères d'oxyde mixte  $U_{1-x}Am_xO_{2+\delta}$  ( $0,10 \leq x \leq 0,20$ ) pouvant ensuite être compactées sous forme de pastille, avant que cette dernière ne soit frittée. De la même manière que le procédé INRAM, le procédé CRMP a l'avantage de ne pas faire manipuler de poudres, et de présenter une meilleure homogénéité générale avec l'obtention de composés totalement monophasés [104], grâce à une forte intimité entre les éléments U et Am lors du chargement conjoint en solution. Le chapitre suivant présente plus en détail ce procédé.

### 3. Le procédé CRMP : voie innovante pour la fabrication des CCAm

Cette partie est dédiée à la présentation détaillée du procédé CRMP, de sa mise en place à son adaptation pour la fabrication de CCAm au CEA. Les différentes étapes sont expliquées en commençant par la fixation de cations actinides sur des microsphères de résine échangeuse d'ions et en terminant par la compaction sous forme de pastilles de ces microsphères converties en solution solide  $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$  ( $0,10 \leq x \leq 0,20$ ). Le frittage des comprimés issus du procédé CRMP dans ce cadre de la production de CCAm sera développé dans une partie séparée.

#### 3.1. Le procédé WAR (*Weak Acid Resin*)

##### 3.1.1. Historique

Le procédé WAR a été mis au point par les chercheurs du laboratoire américain d'Oak Ridge (*ORNL : Oak Ridge National Laboratory*) dans les années 70. A l'origine, il avait pour but de fabriquer des noyaux d'oxycarbure et carbure d'uranium comprenant un mélange  $UO_2/UC_2$  et destinés à la filière des réacteurs à gaz haute température [105]. Le procédé initial se fondait sur la fixation en solution de cations  $UO_2^{2+}$  sur des microsphères de résine carboxylique (diamètre de quelques centaines de  $\mu m$ ), échangeuses cationiques. Une fois la résine chargée, une étape de carbonisation sous atmosphère inerte à haute température permettait de décomposer partiellement le squelette polymère de la résine et d'obtenir un mélange intime des trois espèces U, C et O en parallèle de la formation d' $U_3O_8$ . S'en suivait finalement un traitement thermique de carburation à très haute température, permettant l'obtention des phases  $UC_x$  et  $UC_xO_y$ . Cette technique a permis de produire plusieurs centaines de grammes de microsphères présentant les phases oxyde, carbure et oxycarbure à différents taux.

Depuis 2004, dans le cadre de la transmutation des AM, le procédé est étudié par le CEA pour la synthèse de composés mixtes  $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$  ( $0,10 \leq x \leq 0,20$ ) par des voies alternatives plus propres que la métallurgie des poudres [78,79].

##### 3.1.2. Propriétés des résines échangeuses d'ions

###### 3.1.2.1. Nature

Une résine échangeuse d'ions est un polymère tridimensionnel dont la caractéristique provient de radicaux ionisés ou ionisables greffés le long des chaînes carbonées permettant de provoquer localement un échange d'ions [108]. La résine est dite échangeuse de cations lorsque ses groupements fonctionnels sont anioniques. L'acidité des radicaux caractérise également la résine : acide fort/acide faible/base faible/base forte. Dans le cadre de cette thèse, le groupement utilisé est une fonction carboxylique  $CH_3COO^-$ , la résine employée est donc cationique acide faible. La Figure I-6 présente une résine carboxylique protonnée.

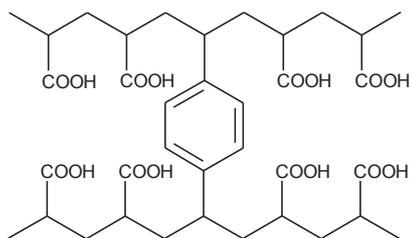


Figure I-6. Résine échangeuse de cations de type carboxylique réticulée par le divinylbenzène et protonée au niveau des groupes fonctionnels  $\text{COO}^-$ .

La synthèse des résines carboxyliques s'effectue généralement selon deux étapes [109]. Dans un premier temps, une étape de copolymérisation radicalaire classique permet de mettre en présence le monomère sélectionné (acrylonitrile ou acrylate d'ester) avec le réticulant permettant la ramification 3D (divinylbenzène). Le groupement fonctionnel est ensuite révélé dans un second temps, à l'aide d'une hydrolyse acide. Afin d'obtenir la forme microsphérique, les résines sont préparées selon une technique dite à la perle (*Pearl polymerization*) où le monomère et le réticulant sont mis en suspension dans une solution aqueuse fortement agitée, chauffée autour de l'ébullition, et de densité et salinité parfaitement contrôlées.

En France, le principal fournisseur de résine échangeuse d'ions est la société *DOW Chemical*, fabricant des produits pour des applications diverses telles que le retraitement de l'eau (adoucissement, décarbonatation, déminéralisation), l'alimentaire (désucrage) et l'industrie chimique (extraction, catalyse, récupération de métaux).

### 3.1.2.2. Structure et motif

S'ajoutant à la nature chimique de la résine, un autre paramètre important est la microstructure de la résine employée. Deux grandes familles se distinguent ainsi [110]. Les résines dites « gel » ou micro-réticulées qui possèdent des micropores (taille nanométrique) entre les chaînes polymères réticulées. La taille de la porosité dépend ainsi de la quantité de réticulant introduit lors de la synthèse des microsphères de résine. Le second type de résine, dites « macroporeuses » est doté de deux tailles de porosité. En plus de la microporosité présente comme pour la résine « gel », des macropores sont répartis dans la structure. Ces macropores sont obtenus par ajout de porogène dans la structure qui est ensuite éliminé par lavage post-réticulatoire. La Figure I-7 illustre les deux sortes de résine.

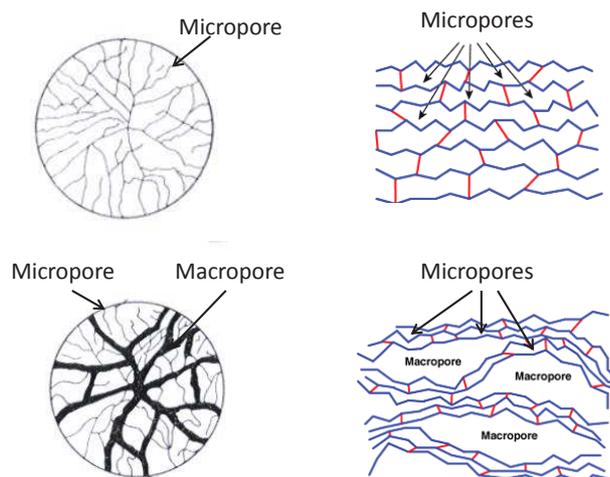


Figure I-7. Morphologies de résines échangeuses d'ions : en haut, structure gel et, en bas, structure macroporeuse.

L'avantage des résines macroporeuses est qu'elles présentent une meilleure résistance aux contraintes physiques, une cinétique d'échange plus rapide (meilleure pénétration des ions au sein de la microsphère) et également la possibilité de fixer des espèces chimiques plus encombrantes [111]. En revanche, le réseau poreux très étendu fragilise la structure obtenue après déliantage du squelette carboné, pouvant conduire à la rupture de la microsphère céramique formée.

Considérant les points forts des deux résines présentées, un troisième type de résine intermédiaire a été mis au point, faisant intervenir un nouveau réticulant et conduisant à un réseau de porosité à mi-chemin entre la résine « gel » et la résine « macroporeuse ». Elle est désignée par le terme « pseudo-macroporeuse ». La résine carboxylique utilisée dans le cadre de cette étude entre dans cette catégorie.

### 3.1.3. Caractéristiques d'un échange d'ions

#### 3.1.3.1. Capacité d'échange

Cette donnée caractérise le nombre de groupements fonctionnels échangeables pour une quantité donnée de résine et s'exprime en masse ou en volume [81,82].

La capacité massique s'exprime ainsi en nombre de milliéquivalents ioniques par gramme de résine sèche ( $\text{meq/g}_{\text{RXsèche}}$ ), où RX représente une résine dont les sites échangeurs sont appelés X. Pour plus de clarté, le cation de référence fixé sur la résine étant le proton  $\text{H}^+$  dans le cas de cette étude, l'unité retenue est donc le  $\text{meq/g}_{\text{RHsèche}}$ . Cette capacité est intrinsèque à la résine de départ et supposée constante dans le cas d'un échange ionique. Elle est noté  $Q_{\text{mass}}$  [109].

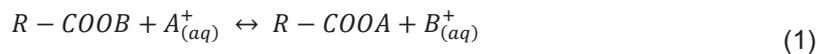
Le second type de capacité d'échange pouvant être exprimé est la capacité volumique, représentant la quantité de milliéquivalents par mL de lit de résine humide (correspondant au volume

du lit de résine tassé) et dont l'unité est le meq.mL<sup>-1</sup>. Cette capacité est notée Q<sub>vol</sub> et se réfère au volume occupé par le lit tassé de résine en solution aqueuse.

### 3.1.3.2. Equilibre d'un échange d'ions

Immergée dans une solution aqueuse, une résine échangeuse absorbe de l'eau dans son réseau tridimensionnel et subit un gonflement associé. Au contact de la solution, les groupements fonctionnels sont ionisés et selon l'affinité de la résine avec les cations en solution, un échange entre les contre-ions présents (ex : H<sup>+</sup>) sur la résine et les ions sélectionnés est possible.

Un échange ionique est un processus réversible qui a lieu entre la résine et les espèces en solution et se produit pour un pH donné. A titre d'exemple, un échange simple entre une résine chargée en contre-ions B<sup>+</sup> et des cations monovalents A<sup>+</sup> en solution, s'écrit :



où R représente le motif de la résine.

### 3.1.3.3. Isotherme de fixation

L'isotherme de l'échange d'ions consiste à tracer la fraction ionique équivalente de l'espèce échangée A dans la résine ( $\bar{x}_A$ ) en fonction de la fraction ionique de l'espèce en solution ( $x_A$ ). Pour un ion A échangé avec un ion B, la fraction ionique équivalente du cation A s'écrit :

$$x_A = \frac{z_A m_A}{z_A m_A + z_B m_B} \quad (2)$$

Avec z la charge et m la molarité de l'ion.

L'allure d'une courbe isotherme pour un échange A/B est présentée en Figure I-8.

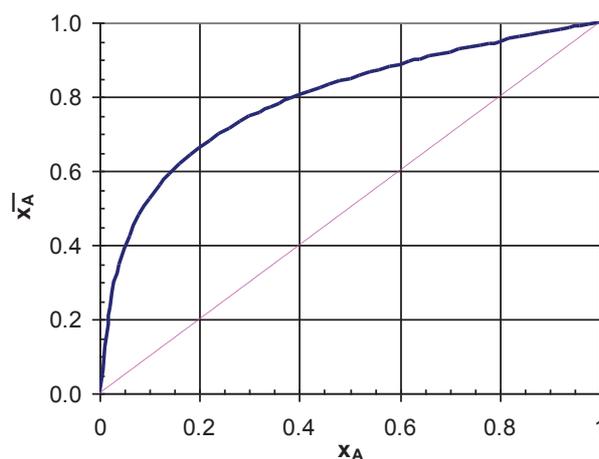


Figure I-8. Isotherme d'échange d'ions reportant la fraction ionique équivalente dans la résine  $\bar{x}_A$ , par rapport à celle en solution  $x_A$ .

Si les groupements fonctionnels de la résine ne présentent aucune affinité pour A ou B alors, la courbe isotherme est linéaire (droite rose en Figure I-8) et  $\overline{x_A} = x_A$  pendant toute la durée de l'échange. Dans ce cas, la fixation est dite congruente. Si par exemple, la résine présente une affinité pour le cation A, alors  $\overline{x_A} > x_A$  et les points de la courbe se décaleront vers l'ordonnée  $\overline{x_A}$  (courbe bleue en Figure I-8). A l'inverse, si l'affinité est pour B, la courbe se trouvera en dessous de la droite linéaire, car il y aura plus d'espèces A en solution que sur la résine.

L'échange entre le contre-ion initialement fixé sur la résine et l'ion en solution n'a lieu que si l'affinité de la résine est supérieure pour les nouveaux cations sélectionnés [80,81]. Les cations divalents voire trivalents sont plus propices à la fixation sur les résines que les cations monovalents car l'énergie du système est minimisée en leur présence, avec l'utilisation de deux voire trois groupements fonctionnels pour un seul cation. Les actinides se présentent généralement en solution sous forme divalente, trivalente voire tétravalente, rendant favorable leur fixation sur la résine pendant un échange d'ions. Dans le cas de l'uranium et de l'américium, les cations concernés pour la fixation sont le cation uranyle  $UO_2^{2+}$  et  $Am^{3+}$ . Dans le cas d'un échange mixte, la sélectivité est étendue à trois espèces, le contre-ion de départ, ici  $H^+$ , et les deux espèces à fixer, ici  $UO_2^{2+}$  et  $Am^{3+}$ .

#### 3.1.3.4. Cinétique d'échange

La totalité de l'échange entre un cation de la solution A et le contre-ion B se résume en trois étapes : la diffusion du cation A de la solution à un site échangeur au cœur de la résine, l'échange chimique au niveau du site entre A et B et la diffusion du contre-ion B de la résine à la solution. L'étape la plus lente gouverne la cinétique de l'échange et se trouve être généralement la diffusion des cations de la solution vers la résine, l'échange étant un processus rapide [112]. Tout au long de la fixation, l'avancement  $F(t)$  de la fixation peut être défini, caractérisant l'état de fixation des cations par rapport à l'état d'équilibre final. Dans le cas du cation A, la relation (3) définit l'état d'avancement de sa fixation sur la résine :

$$F(t) = \frac{nA(t)_{résine}}{nA_{équilibre}} \quad (3)$$

Avec  $nA(t)_{résine}$  et  $nA_{équilibre}$ , les quantités de cations  $A^+$  fixés respectivement dans la résine à l'instant t, et à l'équilibre.

### 3.2. Protocole pour la synthèse de résines échangeuses d'ions chargées en actinides

Dans le cadre de l'adaptation du procédé WAR à la synthèse de précurseurs dédiés à la fabrication de CCAM, le choix des résines s'est porté sur une résine carboxylique pseudo-macroporeuse IMAC HP333 ou HP335, fabriquée par *DOW Chemical*, présentant le compromis optimal entre cinétique et capacité d'échange [107,113].

### 3.2.1. Préparation de la résine

La tranche granulométrique de travail pour les résines est 630-800  $\mu\text{m}$ , sélectionnée à l'aide de plusieurs tamisages des microsphères dont la distribution s'étend généralement de 100  $\mu\text{m}$  à 1,5 mm. La résine est ensuite introduite en colonne et réhydratée pendant plusieurs heures. La hauteur du lit de résine est ajustée par rapport à la quantité de résine chargée requise après échange.

Avant l'échange en solution avec les cations d'intérêt, la résine est lavée par percolation de plusieurs solutions acides (acide nitrique 1M) et basique (ammoniac 1M) pour évacuer les éventuelles impuretés fixées et charger le contre-ion requis pour l'échange, ici le proton  $\text{H}^+$ . La capacité massique de résine protonée HP333 est de l'ordre de 11,6 meq/g<sub>RH</sub> et la HP335 de l'ordre de 12,6 meq/g<sub>RH</sub> [113].

### 3.2.2. Préparation de la solution contenant la charge d'intérêt

Le volume de résine sous forme  $\text{H}^+$  utilisé ( $VRH$ ) détermine le nombre de sites échangeables disponibles pour les échanges cationiques et par conséquent le volume de la solution mise en jeu. Le nombre de sites disponibles pour l'échange (ou nombre de milliéquivalents de la résine) est calculé suivant la relation (4) :

$$Q_{résine} = VRH \times Q_{vol}(RH) \quad (4)$$

Le nombre de milliéquivalents disponibles en solution  $Q_{solution}$  doit être environ 3 fois supérieur au nombre de sites disponibles de la résine afin d'assurer une fixation optimale des cations. La concentration en cations métalliques, les volumes des solutions de charges ainsi que les débits ou temps de contact sont optimisés en tenant compte des cinétiques de diffusion. Les concentrations utilisées dans le procédé vont de 100 mmol.L<sup>-1</sup> à 400 mmol.L<sup>-1</sup>.

L'étape de chargement de la résine est une réaction d'équilibre entre la résine carboxylique et le cation en solution, des conditions de pH adéquates sont donc requises. Pour une résine carboxylique, un pH alcalin est généralement nécessaire pour déplacer l'équilibre dans le sens de la fixation ; le pH de fonctionnement de ces résines est compris entre 5 et 14 et le pH des solutions de sels d'actinides se révèle être trop acide pour envisager une réaction d'échange directe. Neutraliser les protons des groupements carboxyliques de la résine devient donc obligatoire pour favoriser la réaction d'échange. Deux techniques sont possibles pour réaliser cette étape :

- la première voie consiste en un contrôle de la réaction par la résine en modifiant le contre-ion par l'intermédiaire d'un traitement ammoniacal ( $\text{H}^+$  devient  $\text{NH}_4^+$ ). Cette voie a notamment été étudiée dans le cas de la fixation de cations lanthanides mais ne peut être appliquée dans le cas de la fixation d'uranium à partir de sels de nitrate d'uranyle compte tenu d'une gestion délicate des effluents générés [114].

- la seconde voie consiste en un contrôle de la réaction par la charge et sera utilisée dans le cas des fixations de cette étude. Elle est détaillée dans la section suivante.

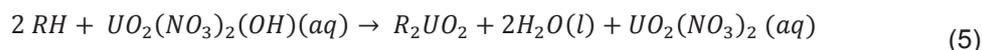
### 3.2.3. Caractéristiques de la fixation

Cette sous-partie présente les étapes de préparation permettant la fixation des cations sur la résine. L'échange entre résine protonée et cations uranyles seuls est d'abord présenté, mettant en évidence la complexité du chargement de ces cations. L'ajout des cations  $\text{Am}^{3+}$  à la fixation des cations uranyles est abordé dans une seconde partie, lors de la synthèse mixte U/Am mais complexifie peu les étapes. Maîtriser l'échange  $\text{H}^+ / \text{UO}_2^{2+}$  est ainsi l'enjeu de ces synthèses.

#### 3.2.3.1. Fixation de type $\text{UO}_2^{2+}$

La fixation de l'U(VI) est réalisée sur des résines chargées en  $\text{H}^+$  afin d'éviter la manipulation de solution contenant de l'ammonium en milieu radioactif, et également pour éviter l'hydrolyse de l'uranium en milieu fortement non complexant. Pour cela, l'aptitude des cations actinides à l'hydrolyse doit être considérée et la spéciation parfaitement maîtrisée.

Pour pallier la chute de pH en début de fixation liée à la libération des protons au moment de l'échange, stoppant ce dernier, des solutions déficientes en acide contenant des formes hydrolysées de l'uranium sont préparées. Ces solutions dénommées ADUN (*Acid-Deficient-Uranyle-Nitrate*) [114] de formule  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_{2-x}(\text{OH})_x$  neutralisent les ions  $\text{H}^+$  libérés par la résine lors de l'échange selon la réaction (5) :



Pour  $x = 1$  et R un motif de la résine.

Le pH de la solution est tamponné par les formes hydrolysées de l'uranium vers une valeur proche de 3,5, dépendant de la concentration en uranium et du pourcentage de sa forme hydrolysée (rapport  $\text{NO}_3^-/\text{U}$ ). Les solutions ADUN sont préparées par dissolution de trioxyde d'uranium ( $\text{UO}_3$ ) jusqu'à saturation dans une solution de nitrate d'uranyle stœchiométrique  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  permettant d'élever le pH et le rapport  $\text{NO}_3^-/\text{U}$  tout en augmentant la charge totale en U. L'uranium s'hydrolyse ainsi partiellement jusqu'à atteindre la forme limite soluble en solution  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_{2-x}(\text{OH})_x$  à partir d'une solution de nitrate d'uranyle.

#### 3.2.3.2. Fixation de type $\text{UO}_2^{2+}/\text{Am}^{3+}$

Les échanges mixtes sont également réalisés à partir d'une résine sous forme proton et nécessite toujours l'utilisation de charges déficientes en acide. Les solutions mixtes d'uranyle et d' $\text{Am}^{3+}$  stœchiométriques sont obtenues par dissolution dans l'acide nitrique de nitrate d'américium solide auquel est ensuite intégré le nitrate d'uranyle. La dissolution d' $\text{UO}_3$  est ensuite menée jusqu'à saturation pour augmenter la charge en uranium tout en relevant le pH, laissant la concentration en nitrate inchangée.

### 3.2.4. Caractéristique de l'échange $H^+ / (UO_2^{2+} - Am^{3+})$

#### 3.2.4.1. Capacité utile de la résine

Pour exprimer la capacité de la résine réellement impliquée pendant l'échange cationique, la grandeur capacité utile ( $Q_{utile}$ ) a été définie, en comparaison des capacités massiques et volumiques définies avant la fixation et propres à la résine. Sous forme massique, elle se calcule à partir de la masse de résine proton utilisée pour la fixation et se définit par la formule (6) :

$$Q_{utile} = \frac{q \times n(M^{q+})_{fixée}}{mRH} \quad (6)$$

Avec  $q$  la charge du cation  $M$  fixé et  $n(M^{q+})_{fixée}$  le nombre de moles de cations  $M$  fixés dans la résine.  $Q_{utile}$  s'exprime en meq/g<sub>RHsèche</sub>.

Cette capacité peut également être calculée par rapport au volume de lit de résine utilisé pour l'échange ( $VRH$ ) et s'écrit en conséquence :

$$Q_{utile} = \frac{q \times n(M^{q+})_{fixée}}{VRH} \quad (7)$$

Son unité est alors le meq.mL<sup>-1</sup>.

#### 3.2.4.2. Bilan de l'échange $H^+ / (UO_2^{2+} - Am^{3+})$

Les précédentes expériences amenant à la fixation conjointe de cations uranyles et américium ont montré que pour de faibles teneurs en Am ( $\leq 20$  %at), la résine n'avait pas de préférence pour l'un des deux cations, amenant à une fixation relativement congruente. La capacité utile était de l'ordre de 7,6 meq/g<sub>RHsèche</sub>, pour un rendement de fixation de l'ordre de 66 %.

### 3.2.5. Recyclage des solutions après échange

Cette technique de fixation via l'emploi de résines échangeuses d'ions permet de réutiliser les solutions finales, appelées percolats, qui ne sont composées que des cations  $H^+/UO_2^{2+}$  ou  $H^+/UO_2^{2+}/Am^{3+}$ . L'ajout de trioxyde d'uranium et de nitrate d'américium dans le cas de la charge  $UO_2^{2+}/Am^{3+}$  permet respectivement de relever le pH à des valeurs plus élevées, et d'ajuster les fractions ioniques en fonction de la stœchiométrie cationique finale visée.

## 3.3. Conversion thermique sous air des résines chargées

Une fois les résines mixtes chargées en cations uranyles et américium, il est nécessaire de les convertir thermiquement pour former des microsphères d'oxyde, première étape vers la synthèse de microsphères  $U_{1-x}Am_xO_{2+\delta}$ . Une calcination sous air est ainsi requise pour permettre l'élimination du squelette carboné et la formation d'un premier oxyde intermédiaire. Les courbes présentant l'analyse thermogravimétrique (ATG) du « déliantage » d'une microsphère de résine avec une répartition U/Am de 90/10, ainsi que celle de calorimétrie différentielle (*DSC : Differential Scanning Calorimetry*),

couplées au suivi des gaz émis ( $\mu$ -GC), ont été enregistrées au cours de la thèse de Remy et sont présentées en Figure I-9 [104,113].

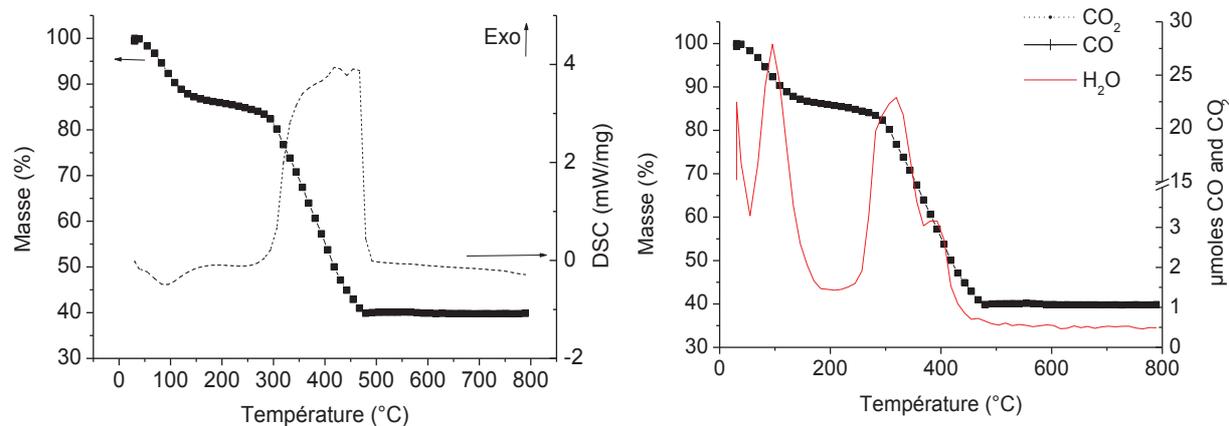


Figure I-9. Analyse thermogravimétrique de la décomposition de la résine sous air avec suivi des gaz émis : à gauche, courbes ATG/DSC, et à droite, courbes ATG et suivi des gaz  $\text{CO}_2(\text{g})$ ,  $\text{CO}(\text{g})$  et  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ .

La vitesse de montée en température était de  $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  et la température maximale de 1073 K. Cette expérience révèle une perte de masse totale de l'ordre de 60 % après déliantage s'effectuant en plusieurs étapes. L'analyse de gaz confirme le départ de l'eau non liée contenue dans la microstructure à des températures faibles inférieures à 473 K. Le départ du carbone s'effectue quant à lui à plus haute température entre 500 K et 773 K et s'illustre par l'émission de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  et  $\text{H}_2\text{O}$  gazeux dans cet intervalle. Le pourcentage total en carbone enregistré après déliantage correspond bien au pourcentage massique calculé pour la masse de résine obtenue après chargement, à savoir respectivement 25(1) % [113] pour 24(1) % [107]. Ces premières données, associées au retour d'expérience sur la synthèse de résines chargées en uranyle pur et uranyle-lanthanides, ont permis de définir un cycle de calcination standard sous air avec une montée à 973 K suivie d'un palier de 1 h à cette température (vitesse de montée et descente  $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ), permettant d'obtenir des microsphères avec une faible teneur de carbone résiduel (inférieure à 1000 ppm) et une cohésion suffisante pour garder la forme sphérique intègre. Des caractérisations structurales (microscopie électronique) ont révélé une microstructure oxyde très poreuse associée à une densité apparente faible de l'ordre de 30 %DT. La nature de l'oxyde intermédiaire synthétisé, à base d'uranium et d'américium, reste elle encore à déterminer. Enfin, la compréhension de l'intégralité des mécanismes chimiques conduisant à sa formation est à approfondir afin de maîtriser pleinement les paramètres de sa synthèse, associés à ceux du déliantage.

### 3.4. Réduction thermique

Pour obtenir la solution solide  $\text{U}_{1-x}\text{Am}_x\text{O}_{2\pm\delta}$  requise dans le cadre de la fabrication des CCAm, avec un taux d'Am autour de 10 %at, une étape de réduction thermique est nécessaire après la conversion sous air. Cette dernière est réalisée sous atmosphère réductrice ( $\text{Ar-H}_2$  (4 %)) à 873 K, avec un palier

de 4 h (vitesse de montée et descente  $5 \text{ K.min}^{-1}$ ) [104]. L'analyse par diffraction des rayons X sur poudre du composé formé révèle la présence d'une phase monophasée de structure fluorine. La densité apparente est de l'ordre de 24 %DT et la microstructure poreuse est conservée dans la microsphère avec une répartition homogène de la porosité, comme présentée en Figure I-10.

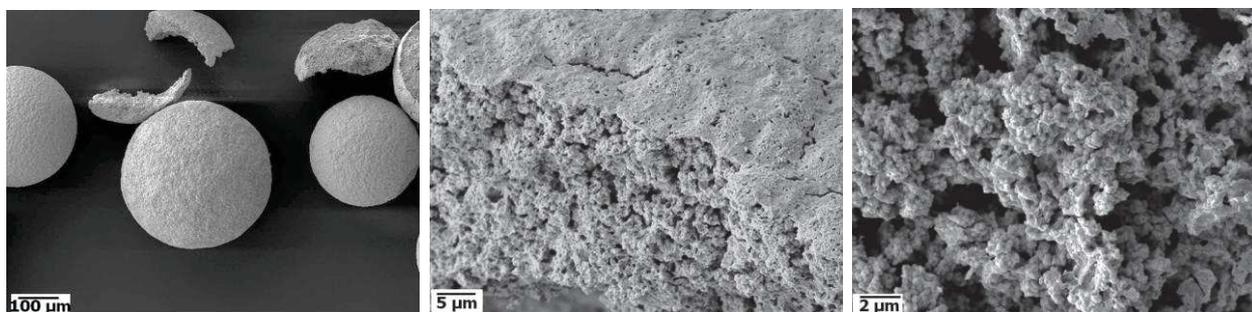


Figure I-10. Micrographies en mode électrons secondaires, obtenues sur des sphères d'oxyde mixte réduit de composition  $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$  [113].

L'analyse, par spectroscopie de masse, du résidu de dissolution des microsphères révèle alors un pourcentage final  $x = Am/(U+Am)$  de l'ordre de 10,7(5) % dans la solution solide, valeur très proche du rapport attendu des 10 %at. Si l'objectif de fournir des microsphères  $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$  est atteint, la connaissance des étapes clés menant à leur obtention au cours de la réduction est à approfondir, de la même manière que dans le cadre de la conversion thermique. Enfin, les propriétés structurales de la solution solide restent à déterminer précisément.

### 3.5. Mise en forme des microsphères d'oxyde $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ ( $0,10 \leq x \leq 0,20$ ) obtenues via le procédé WAR

La mise en forme des microsphères présentées dans le paragraphe précédent sous forme de pastilles est l'étape ultime du procédé CRMP, afin de faire valoir l'avantage de manipuler des microsphères intègres face à de la poudre, minimisant ainsi la dissémination de particules fines contenant de l'américium.

Le lot de microsphères réduites, préalablement présenté, a été mis en forme par pressage uniaxial à 400 MPa dans un moule tricoquille (Figure I-11).



Figure I-11. Photographie d'un moule tricoquille utilisé pour le pressage uniaxial de pastilles à base d'U et d'Am en caisson blindé.

### 3.6. Conclusion

La présentation du procédé CRMP issu de l'adaptation du procédé WAR pour la synthèse de microsphères d'oxyde  $U_{1-x}Am_xO_{2+\delta}$  ( $0,10 \leq x \leq 0,20$ ) permet d'appréhender la complexité des différentes étapes. Ainsi, le chargement des microsphères de résine échangeuse d'ions, et la préparation des solutions associées, leur conversion thermique, une fois chargées, en un oxyde intermédiaire, et finalement leur réduction sont trois étapes clés qui nécessitent à ce jour d'être approfondies pour une maîtrise et une optimisation complète du procédé. Cet état de l'art permet ainsi d'introduire un des principaux objectifs de ce manuscrit, à savoir la caractérisation de ces trois étapes, tant par la compréhension *in-situ* des étapes intermédiaires telles que la calcination sous air et la réduction, que par l'étude *ex-situ* des structures des produits de départ et d'arrivée : résine chargée, oxyde intermédiaire obtenu après le déliantage et solution solide obtenue après réduction.

## **4. Densification des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ ( $0,10 \leq x \leq 0,20$ ) issus du procédé CRMP**

Cette partie s'attache à relater les premières études expérimentales de densification des pastilles crues issues du procédé CRMP à l'origine des axes d'approfondissement qui seront étudiés dans ce manuscrit et qui permettront d'isoler le comportement au frittage des pastilles.

### **4.1. Généralités sur le frittage [115–117]**

#### **4.1.1. Définition**

De manière générale, le frittage peut se définir comme le traitement thermique d'un échantillon, sous forme de poudre ou de comprimé aggloméré, permettant la formation de liaisons solides entre ses grains, sans fusion totale, et conduisant ou non à sa densification et à l'élimination de la porosité associée. Les mécanismes inhérents au frittage d'un échantillon et son comportement général sont dépendants des caractéristiques du corps cru, de sa microstructure et des paramètres du traitement thermique : atmosphère, pression et température, vitesse de chauffage et de refroidissement.

Au cours du traitement thermique, la microstructure de l'échantillon évolue par transport de matière associé entre les grains, et tend à une minimisation de l'énergie libre totale du système à travers une diminution de l'aire développée par la surface du solide. Généralement, cette tendance est responsable de l'élimination de la porosité (ouverte puis fermée) présente dans l'échantillon après mise en forme. Cela se traduit macroscopiquement par un retrait volumique et une augmentation de la densité apparente de la pièce frittée. Les conditions de frittage déterminées, associées à l'état d'avancement du traitement thermique permettent ainsi d'avoir accès à différents types de microstructure, du matériau poreux consolidé au matériau dense, selon les besoins.

#### **4.1.2. Les différents stades de frittage**

Le frittage se déroule généralement en trois étapes distinctes dénommées stade initial, stade intermédiaire et stade final. Une étape zéro peut être mentionnée dans certains cas, correspondant à la formation de ponts inter-particulaires (cous) lors du début du chauffage. Chaque stade de frittage est caractérisé par une microstructure bien définie pendant un certain intervalle de temps en ce qui concerne le diamètre et la taille des grains/ponts et la nature/taille de la porosité.

Le premier stade correspond donc à la formation et à la croissance rapide de cous entre les particules par transport de matière, grâce des mécanismes de diffusion de surface, en volume, aux joints de grains et/ou en phase vapeur, expliqués dans le paragraphe suivant. La densité apparente évolue peu pendant cette phase mais l'échantillon gagne en tenue mécanique. La porosité n'est que peu résorbée et son taux est généralement supérieur à 35 %vol.

L'aspect des grains au début du stade intermédiaire est déjà modifié, avec la présence d'une forme polyédrique marquant la présence de joints de grains, et favorisant l'apparition de porosité le long de ces arêtes. Le réseau de porosité est continu et ouvert jusqu'à la fin de ce second stade, permettant

une résorption progressive des canaux de porosité le long des joints des grains, conduisant à une densification massive de l'échantillon (passage d'environ 60 % à 90-95 %DT). Les pores se rétrécissent ainsi progressivement pour devenir isolés et amener à une fermeture de la porosité pendant le stade final.

Le dernier stade de frittage se concentre sur l'élimination de la porosité restante, majoritairement fermée, et s'associe à des processus parallèles de croissance granulaire. A l'issue de cette dernière étape, l'échantillon fritté présente généralement une taille de grains supérieure à celle du composé cru de départ et un faible taux de porosité résiduelle, majoritairement fermée mais de nature inter et/ou intra-granulaire.

#### 4.1.3. Mécanismes de frittage

Le frittage de matériaux dit polycristallins, comme des poudres compactées d'oxyde d'actinides ou de lanthanides, s'effectue par transport diffusionnel de matière. Un gradient de matière s'établit des régions de potentiel chimique élevé (source de matière) vers celles possédant un plus faible potentiel chimique (puits de matière). Les différentes possibilités de chemins empruntés par la matière définissent autant de mécanismes de frittage, comme illustré en Figure I-12.

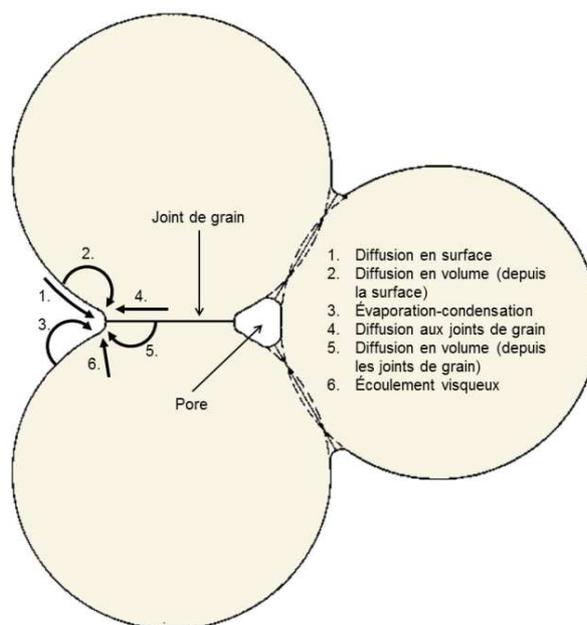


Figure I-12. Description schématique des six mécanismes de frittage [117].

Le gradient de matière est défini des surfaces convexes (surface du grain) vers les surfaces concaves (surface du pont inter-granulaire) ou des joints de grains vers ces dernières. Entre ces deux points de départ et ce point d'arrivée, la matière peut emprunter différents chemins de diffusion : le volume du grain, les joints de grains, la surface des grains et la phase vapeur. Quel que soit le mécanisme de transport, cela conduit à faire croître les ponts inter-granulaires et donc à consolider le matériau. En revanche, tous ne permettent pas la densification de ce dernier. Seuls ceux qui conduisent à un rapprochement du centre des grains, à savoir un transfert de matière des joints de grains (ou des défauts structuraux de type dislocation) vers la surface des ponts est synonyme de

densification. Le mécanisme diffusionnel peut quant à lui être aussi bien surfacique que volumique. Le tableau suivant résume les 6 mécanismes de frittage envisageables dans un solide polycristallin [115].

Tableau I-2. Mécanismes de frittage de solides polycristallins (d'après [118]).

Mécanismes de transport	Source de matière	Puits de matière	Consolidation	Densification
Diffusion de surface	Surface des grains	Surface des ponts	Oui	Non
Diffusion en volume	Surface des grains	Surface des ponts	Oui	Non
Transport en phase vapeur	Surface des grains	Surface des ponts	Oui	Non
Diffusion par les joints de grains	Joints de grains	Surface des ponts	Oui	Oui
Diffusion en volume	Joints de grains	Surface des ponts	Oui	Oui
Diffusion en volume	Dislocation	Surface des ponts	Oui	Oui

## 4.2. Mécanismes de frittage pour les oxydes d'uranium et d'américium

Comme précédemment évoqué, la production d'énergie électrique par la filière nucléaire en REP étant assurée par l'irradiation de pastilles d' $UO_2$  denses, le frittage de ces composés est étudié depuis les années 50. Aujourd'hui, le combustible UOX est produit de manière industrielle et les pastilles d' $UO_2$  sont frittées plusieurs heures à 1973 K sous  $Ar-H_2$  (8 %at), permettant l'obtention de pastilles présentant des densités supérieures à 95 %DT. Ce cycle a inspiré les traitements mis au point pour les CCAm (2.1). Les caractérisations menées pendant le frittage (étude dilatométrique) révèlent une température de début de densification autour de 1170 K et une vitesse de retrait maximale autour de 1750 K [119–122].

La détermination des mécanismes de frittage et des énergies d'activation associées met en évidence que le mécanisme principal identifié pour le frittage d' $UO_2$  à des températures intermédiaires est la diffusion aux joints de grains [123–125]. A partir de 1373 K, une étude de Lahiri *et al.* par la méthode RCS (*rate controlled sintering* [126]) montre la transition vers un mécanisme de diffusion en volume [122]. De manière cinétique, la faible mobilité des cations d'U face aux atomes d'O peut être considérée comme le paramètre cinétiquement limitant dans la diffusion des espèces. L'utilisation de la technique de *multi-step sintering* a, quant à elle, rendu possible la limitation du grossissement des grains en fin de frittage par contrôle de la diffusion aux joints de grains et en volume [127]. Des pastilles avec une densité de 95 %DT ont ainsi été obtenues avec une taille de grains ne dépassant pas 2  $\mu m$ . Deux études récentes ont travaillé sur la détermination des énergies d'activation. Dehaudt *et al.* fournissent une valeur de 429(8)  $kJ \cdot mol^{-1}$  pour  $UO_{2,00}$  pour des températures comprises entre 1430 et 1670 K [128], tandis que Lahiri *et al.* obtiennent des énergies d'activation plus faibles sur des domaines de températures plus étroits [122] : respectivement 257 et 78  $kJ \cdot mol^{-1}$  pour 1173-1223 K et

1373-1473 K. Dehaut *et al.* montrent également la diminution de la valeur de l'énergie d'activation avec l'augmentation du rapport O/M pour des oxydes sur-stœchiométriques jusqu'à la valeur de 2,10 où une ré-augmentation est notée [128]. Il est probable que cette augmentation soudaine se justifie par la présence de réarrangements structuraux avec un rapport O/M égal à 2,10, ainsi que par l'apparition progressive d' $U_4O_9$  pour des rapports plus élevés (*cf.* 5.1.2.1).

Comme introduit par les calculs d'énergie d'activation, la nature de l'atmosphère de frittage, via la valeur du rapport O/M, a une influence sur le comportement au frittage du dioxyde d'uranium. Si le passage sous vide ou sous atmosphère neutre ne modifie pas les mécanismes de densification ni la valeur de la densité finale [120], l'influence de la pression partielle en oxygène est quant à elle considérable. Augmenter cette dernière permet ainsi de diminuer les températures caractéristiques du frittage, mais en contrepartie, les composés finals doivent être réduits pour répondre aux spécifications du combustible UOX, en raison de leur sur-stœchiométrie en O.

Le frittage d'oxyde d'américium pur a été relativement peu étudié jusqu'à présent. Dans le cadre des études sur la fabrication de cibles de transmutation cerceur  $AmO_2/MgO$ , Casalta a travaillé sur le frittage de pastilles d' $AmO_2$  sous air et sous hélium par dilatométrie [60]. Dans les deux cas, une température de début de densification de 1040 K est observée. L'atmosphère de frittage et donc la pression partielle d'oxygène ne semblent pas avoir d'influence sur les modes de densification jusqu'à 1600 K. Une densité de 87(2) %DT est obtenue après frittage pendant 9 h à cette température. Cette valeur est confirmée par Nishi *et al.* qui ont obtenu des densités finales respectives de 85,0 et 85,7 %DT pour des frittages de pastilles d' $AmO_2$  sous air à 1673 K pendant 8 h et à 1733 K pendant 6 h 30 [101,102]. Comme peu d'expériences de frittage ont été conduites sur ces composés, les faibles densités obtenues à ce jour sont difficilement justifiables car pouvant provenir de températures trop faibles [60] comme d'atmosphères défavorables à la diffusion des espèces chimiques.

Concernant les oxydes mixtes à base d'uranium et d'américium, Horlait *et al.* a récemment déterminé l'énergie d'activation associée au mécanisme de frittage intervenant dans la densification de pastilles de composition  $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$ , élaborées par métallurgie des poudres [131]. Il est finalement apparu que ces pastilles se densifient suivant le même mode que les pastilles d' $UO_2$ , avec cependant une énergie d'activation plus élevée ( $580 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) pour le mécanisme principal, correspondant à un décalage de la zone optimale de frittage vers les plus hautes températures (2100 K). Ces résultats se justifient par la présence d' $Am^{III}$  dans l'oxyde, responsable de l'oxydation partielle de l' $U^{+IV}$  en  $U^{+V}$ . La présence d'espèces chimiques différentes diminue ainsi la mobilité générale des cations, ralentissant le phénomène de diffusion des espèces métalliques dans le matériau, dans la gamme de températures de frittage de l' $UO_2$ .

### 4.3. Etat de l'art sur le frittage des pastilles obtenues par le procédé CRMP

Une mesure dilatométrique a été réalisée en conditions dynamiques sur une pastille issue du procédé CRMP, de composition  $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$ , dont les caractéristiques ont été présentées précédemment (*cf.* 3.5). Cet enregistrement a été conduit sous atmosphère réductrice composée d' $Ar/H_2$  (4 %) (débit :  $12 \text{ L.h}^{-1}$ ) de la température ambiante jusqu'à 2173 K, avec une vitesse de

montée en température de  $3 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ . La Figure I-13 présente la courbe de dilatométrie  $\Delta L/L_0$  obtenue en fonction de la température ainsi que sa courbe dérivée  $d(\Delta L/L_0)/dT$  correspondant à la vitesse de retrait longitudinal de l'échantillon.

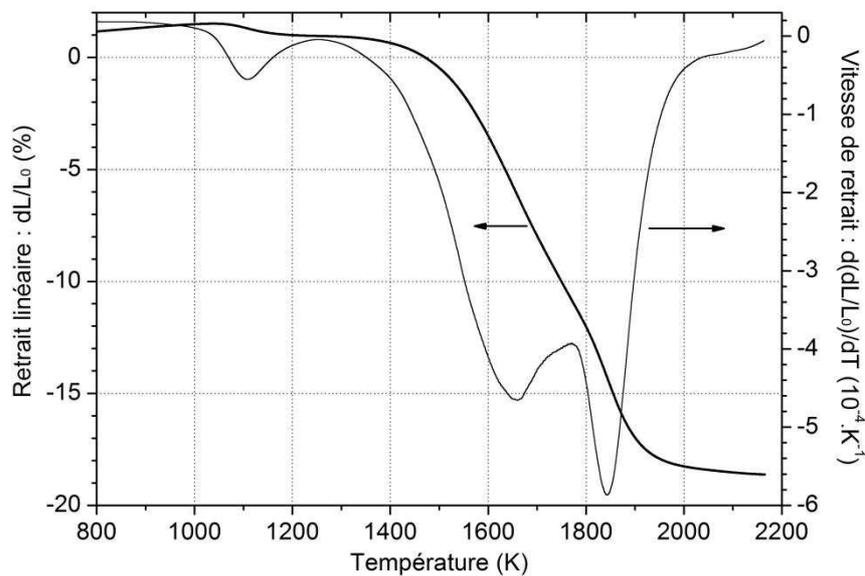


Figure I-13. courbe dilatométrique d'une pastille d' $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$  obtenue par pressage de microsphères issues du procédé CRMP.

La courbe de vitesse de retrait met en évidence un premier phénomène de frittage à basse température, autour de 1000 K. Une seconde augmentation de la vitesse de frittage est visible à plus haute température à partir de 1400 K conduisant à un maximum de vitesse de densification autour de 1650 K. Le troisième maximum observé vers 1850 K est considéré comme un artefact de mesure, n'étant pas reproductible sur ces pastilles. Plusieurs phénomènes pourraient expliquer ce premier ralentissement, singulier dans cette gamme de températures, tels que la reprise de la cristallisation de la solution solide formée dans les microsphères pressées, l'élimination de carbone résiduel ou encore un frittage différentiel lié à une organisation multi-échelle des microsphères utilisées comme précurseur de pressage. La détermination des mécanismes liés au premier phénomène de frittage basse température fait ainsi l'objet d'une partie de ce manuscrit.

La vitesse maximale de densification est atteinte pour une température environ égale à 1650 K. Il apparaît donc que c'est dans cette gamme de températures qu'il faut se placer pour bénéficier d'une densification optimale. Au-delà, la vitesse de densification ralentit à nouveau. A l'issue de ce cycle dynamique, une pastille présentant une densité de  $95,5 \pm 0,5 \text{ \%DT}$  a ainsi été obtenue, sans optimisation de la température utilisée pour le palier isotherme.

#### 4.4. Conclusion

Les premières expériences de caractérisation du frittage d'une pastille de composition  $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$  issue du procédé CRMP ont conduit à l'identification de deux zones de densification clés des basses températures (1000 K) jusqu'à des températures plus élevées (1650 K). Ce frittage

en deux étapes dit différentiel nécessite désormais une étude approfondie pour comprendre quels mécanismes interviennent à chaque stade de densification. De même, il est intéressant d'établir l'influence de la microstructure des microsphères avant et après pressage sur le comportement de la pastille au frittage, pour éventuellement faire évoluer les cycles de calcination. Ces connaissances nouvelles permettraient de définir par la suite un cycle de frittage optimal pour atteindre les spécifications requises dans le cadre de la fabrication de CCAM.

## 5. Les oxydes à base d'actinides

Les propriétés structurales des oxydes à base d'U et d'Am sont des données importantes ayant une incidence directe sur le comportement des CCAm sous irradiation. Cette partie leur est ainsi consacrée. Elle détaille dans un premier temps les oxydes simples existant pour chaque cation U et Am, pertinents dans le cadre de cette étude. Les phases mixtes intégrant à la fois l'U et l'Am et rapportées à ce jour dans la littérature sont décrites dans un second temps. Cela permet ainsi d'introduire les différentes caractérisations structurales réalisées sur les précurseurs microsphériques obtenus respectivement après conversion thermique et réduction des microsphères de résine.

### 5.1. Propriétés des oxydes simples à base d'uranium

#### 5.1.1. Diagramme de phases du système U-O

Le diagramme de phases U-O est présenté en Figure I-14, ainsi que la zone d'intérêt de stabilité des oxydes d'U (Figure I-15). La valence prise par l'uranium étant comprise en +IV et +VI à température ambiante, ce domaine se caractérise par un rapport O/M compris entre 2,00 et 3,00 où cohabitent quatre composés définis :  $\text{UO}_2$ ,  $\text{U}_4\text{O}_9$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8$  et  $\text{UO}_3$ . L'augmentation de température est propice à la réduction de l'uranium, via la stabilisation d' $\text{U}^{+III}$  dans la phase  $\text{UO}_{2-\delta}$  et ce, quel que soit le rapport O/M, en favorisant la formation d' $\text{UO}_{2+\delta}$  à travers la décomposition des autres phases en présence.

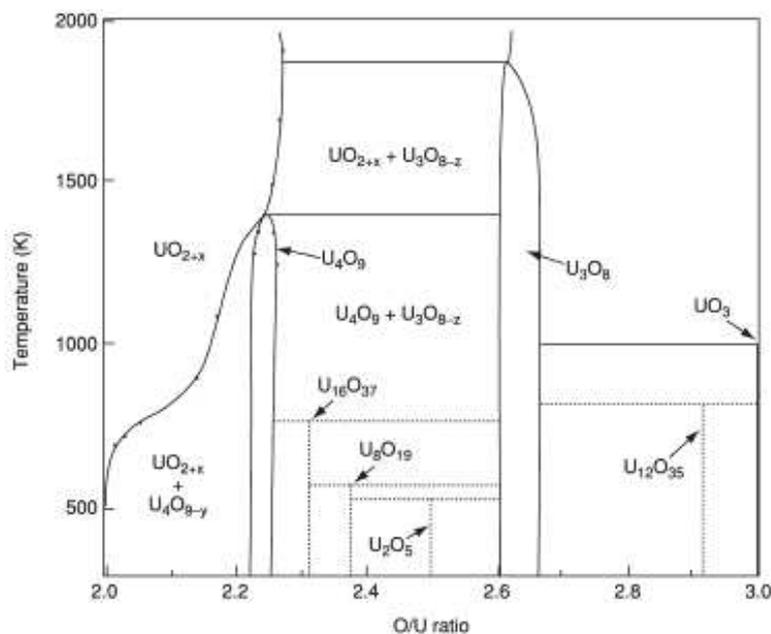


Figure I-14. Diagramme de phases O/U ( $2 \leq \text{O}/\text{U} \leq 3$ ) [132].

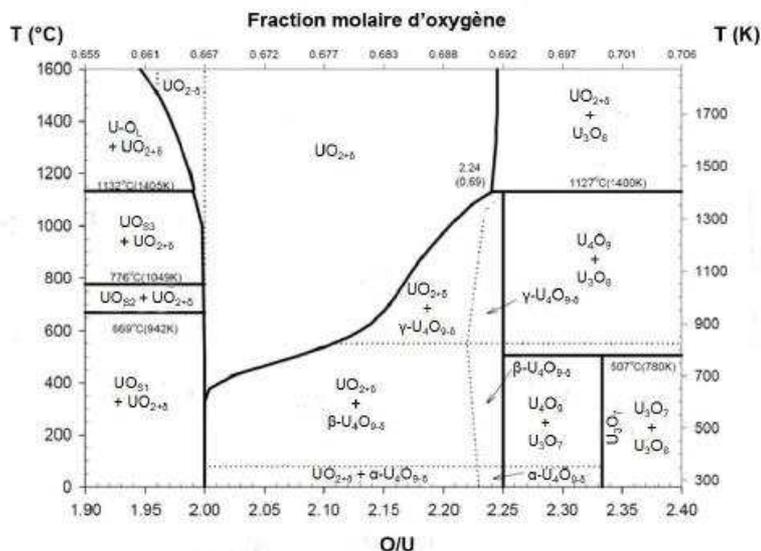


Figure I-15. Système binaire U-O ( $1,9 < O/U < 2,4$ ) proposé par Higgs et al. [133].

## 5.1.2. Structure des oxydes simples à base d'uranium

### 5.1.2.1. Phase cubique UO<sub>2</sub>

Le dioxyde d'uranium, UO<sub>2</sub>, cristallise dans une structure fluorine (CaF<sub>2</sub>), de groupe d'espace *Fm-3m*, où l'U est au degré d'oxydation +IV. La disposition des atomes peut s'expliquer de deux manières : dans le premier cas, à partir du sous-réseau anionique d'oxygène qui s'organise selon une structure cubique simple, et dans lequel le cation U occupe un site cubique sur deux ; dans le second cas à partir du sous-réseau cationique qui est en structure cubique faces centrées, et dans lequel les atomes d'O sont disposés dans les sites tétraédriques associés. Les deux configurations sont décrites par la Figure I-16. L'uranium se trouve donc en coordinence 8, tandis que l'oxygène se trouve en coordinence 4.

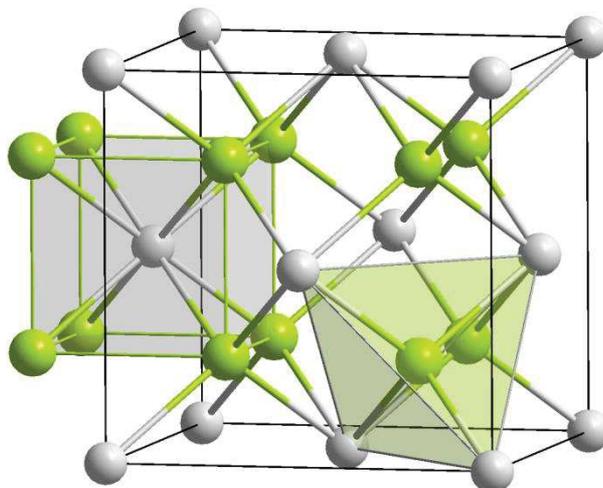


Figure I-16. Motif d'une maille de structure de fluorine UO<sub>2</sub>. Les anions d'oxygène sont représentés en vert, les cations d'uranium en gris.

Le sous-réseau cationique est considéré comme très stable dans la structure fluorine, rendant négligeables les défauts associés (lacunes ou atome interstitiel). Dans le cas de l' $\text{UO}_2$ , c'est le réseau anionique qui assume l'ensemble des défauts, se traduisant par de possibles écarts à la stœchiométrie sur le diagramme binaire. Ces défauts peuvent être compensés par l'oxydation partielle du cation  $\text{U}^{+IV}$  en  $\text{U}^{+V}$ , en présence d'atomes interstitiels ( $\text{UO}_{2+\delta}$ ), voire par une possible réduction en  $\text{U}^{+III}$  pour des lacunes présentes au-delà de 1500 K ( $\text{UO}_{2-\delta}$ ). Si l'hypothèse de formation d' $\text{U}^{+VI}$  pour compenser la présence d'O interstitiels a un temps été évoquée [134], une récente étude de XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*) haute résolution a démontré la seule présence de cations  $\text{U}^{+V}$  pour compenser les défauts de charge [135]. L'oxyde  $\text{UO}_{2+\delta}$  répartit ses anions excédentaires dans les sites  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$  et  $(\frac{1}{2} 0 0)$  dans le cas de faibles écarts à la stœchiométrie ( $\delta < 0,01$ ) [136–139]. Pour de plus grands  $\delta$ , l'insertion d'atomes d'O implique un déplacement des positions initiales anioniques, conduisant à la configuration présentée en Figure I-17.

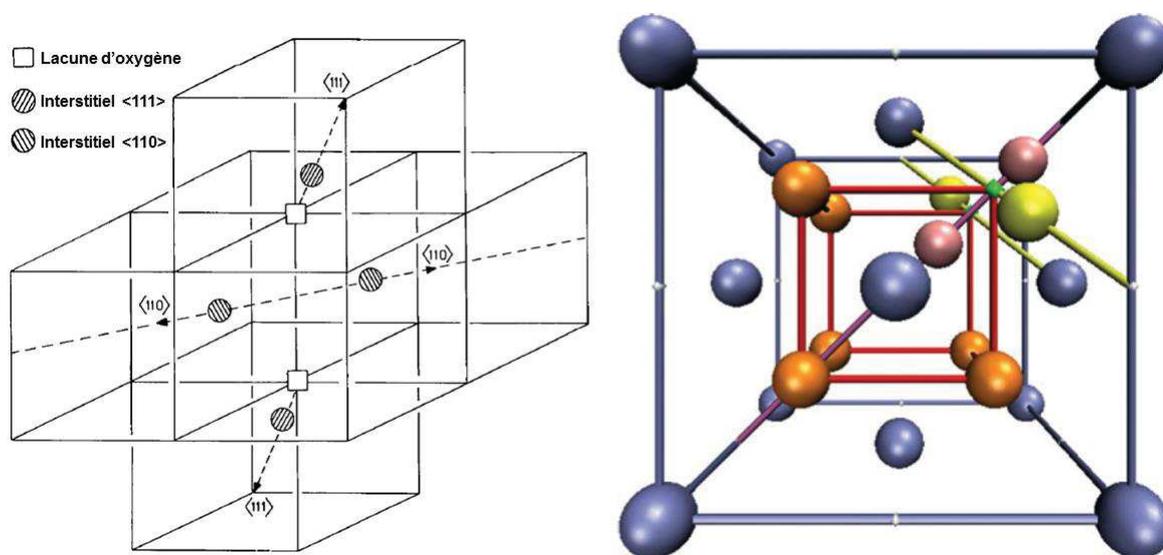


Figure I-17. Représentation graphique du cluster 2:2:2 selon Willis [136], à gauche, et Govers [140], à droite. Les atomes d'uranium en positions définies (4a) sont en bleu, les atomes d'oxygène en positions normales (8c) en orange, les atomes d'oxygène déplacés en (32f) selon la direction  $\langle 1 1 1 \rangle$  (ligne jaune) en jaune et les atomes d'oxygènes déplacés en (48i) selon la direction  $\langle 1 1 0 \rangle$  (ligne violette) en rose.

Les positions définies laissent la place à des lacunes tandis que les O se placent en sites interstitiels définis selon les directions  $\langle 1 1 1 \rangle$  et  $\langle 1 1 0 \rangle$  [136,141]. La variation conséquente de paramètre de maille en fonction de l'écart à la stœchiométrie a été définie et quantifiée par Teske *et al.* [142] et est donnée par la relation (8) :

$$a (\text{Å}) = 5,4705 - 0,132 \times \delta \text{ pour } (0 \leq \delta \leq 0,15) \quad (8)$$

L'expression (8) met en évidence la diminution du paramètre de maille avec celle de la stœchiométrie en oxygène, justifiée en partie par le plus faible rayon ionique de  $\text{U}^{+V}$  comparé à  $\text{U}^{+IV}$

[143], dont les valeurs respectives sont égales à 0,90 et 1,00 Å en coordinence 8. La formation de défauts anioniques réguliers liés à la variation de stœchiométrie en O, et l'accommodation de la structure fluorine, démontrent la grande stabilité de cette dernière et justifient son utilisation comme structure de base constituant les CCAM, résistant au mieux aux dégâts d'irradiation et d'auto-irradiation de l'Am (paragraphe 5.4 de ce chapitre).

### 5.1.2.2. Phases $U_4O_9$

La littérature rapporte trois phases pour l'oxyde  $U_4O_9$ , visibles sur le diagramme de phase (Figure I-14). La phase stable à température ambiante est appelée  $\alpha-U_4O_9$  et cristallise dans une maille rhomboédrique quasi-cubique ( $a = 5,4483 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 90,078^\circ$ ), de groupe d'espace  $R3c$  [144]. Desgranges et *al.* ont récemment démontré que ses propriétés cristallographiques et sa capacité d'oxydation dépendent de la taille de cristallites de l'oxyde en présence, ces dernières ayant une incidence sur les mécanismes de transformation de phase [145]. La phase  $\alpha-U_4O_9$  n'est stable que jusqu'à 345 K, où elle s'ordonne en une sur-structure cubique de groupe d'espace  $I-43d$  et devient la phase  $\beta-U_4O_9$ . Son motif élémentaire correspond à  $4 \times 4 \times 4$  motifs de la structure cubique  $UO_2$ , avec un paramètre de maille 4 fois plus grand (21,77 Å). Malgré quelques distorsions, le sous-réseau cationique de la phase  $\beta-U_4O_9$  est assez proche de celui de la fluorine [144, 146–150]. C'est le sous-réseau anionique qui accommode la majeure partie des déplacements. Les atomes d'O interstitiels s'organisent autour d'une partie des cations U au degré d'oxydation +V, pour former des cuboctaèdres d'O, comme illustré par les Figure I-18 et Figure I-19 [145, 147, 149, 151].

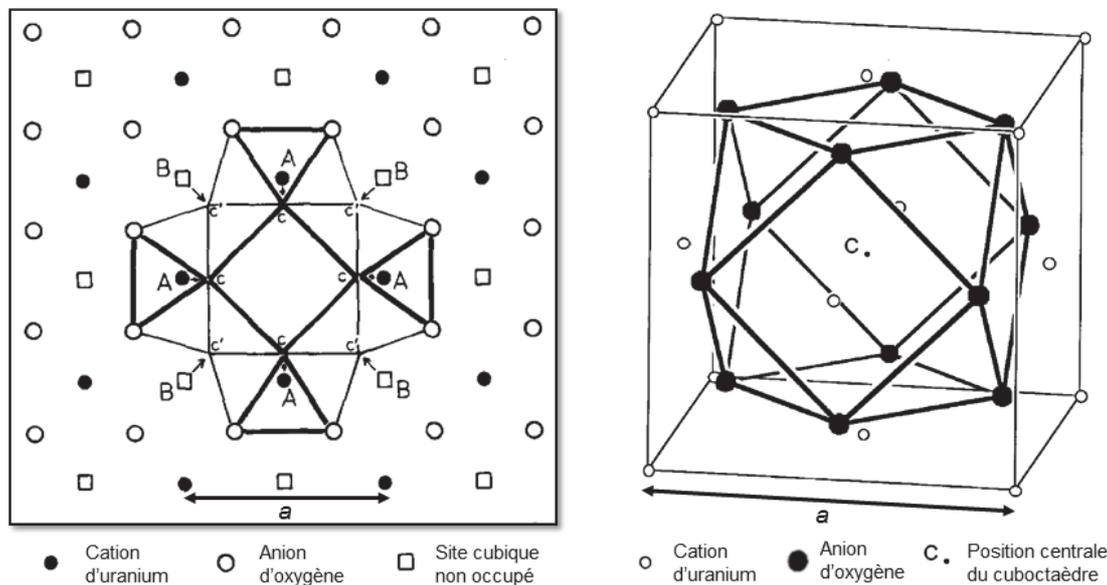


Figure I-18. Représentation des cuboctaèdres d'oxygène selon Bevan et al. [147], à gauche, et Garrido et al. [152], à droite. Dans la représentation de gauche, les positions notées *c* représentent les anions à  $z=0$  et celles notées *c'* ceux à  $z = \pm 0,38$ .

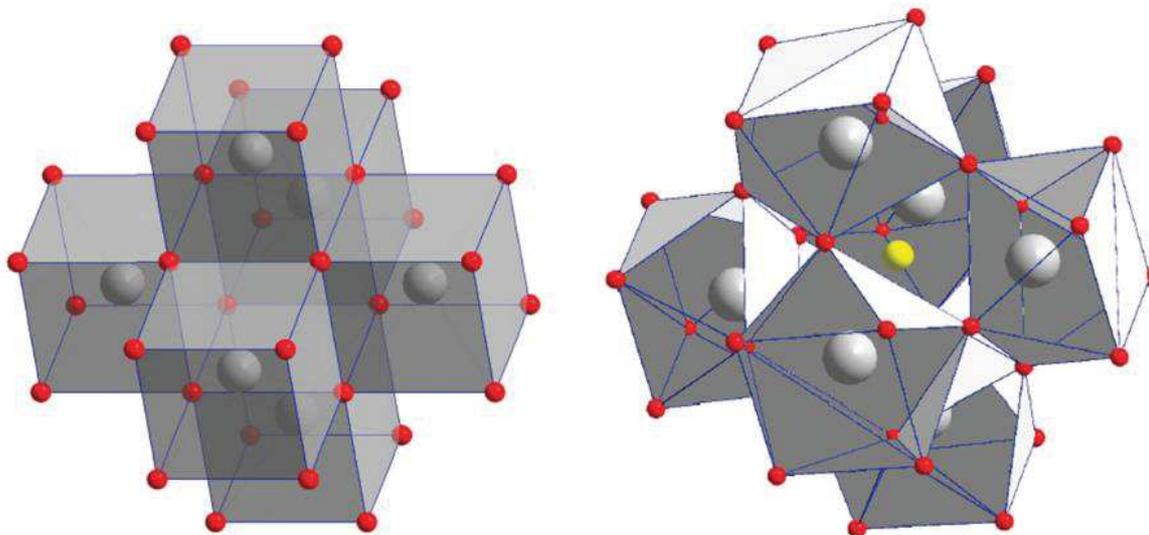


Figure I-19. Comparaison de la structure fluorine d' $UO_2$ , à gauche, et d'un cuboctaèdre d'anions formé à partir de six antiprismes carrés de la structure  $\beta$ - $U_4O_9$  d'après Desgranges et al. [145]. Les cations d'uranium sont en gris, les anions d'oxygène en rouge et la position centrale du cuboctaèdre en jaune.

Au-delà de 850 K, l'oxyde  $U_4O_9$  passe de la phase  $\beta$  à la phase  $\gamma$ . La structure cubique est conservée pour cette forme de l'oxyde, mais elle est moins organisée que la phase  $\beta$  [144,147,153].

### 5.1.2.3. Phases $U_3O_7$

Le composé  $U_3O_7$  est dit métastable et est recensé lors de l'oxydation des phases  $UO_2$  ou  $U_4O_9$  sous air, afin d'obtenir le produit final  $U_3O_8$  [154]. Trois phases sont rapportées dans la littérature :  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  pour ce composé et leurs propriétés cristallographiques sont proches, intermédiaires entre  $U_4O_9$  et  $U_3O_8$ . Ainsi, l'existence de cuboctaèdres d'oxygène a été démontrée, en quantité importante [151,155], tandis que d'autres structures s'organisent généralement en feuillets, se rapprochant ainsi de la configuration d' $U_3O_8$  [152].

### 5.1.2.4. Phases $U_3O_8$

Trois phases principales sont recensées pour l'oxyde  $U_3O_8$ , possédant des structures assez similaires en se distinguant nettement de la structure cubique adoptée par les phases moins riches en O et précédemment énoncées. Ainsi, la phase la plus courante, stabilisée à température ambiante sous air et à la pression atmosphérique, et appelée  $\alpha$ - $U_3O_8$ , cristallise dans une structure orthorhombique de groupe d'espace  $C2mm$  [156,157]. Dans cet oxyde, l'U est présent au deux degrés d'oxydation +V et plus VI, comme cela a été montré par Kvashnina *et al.* [89]. Au-delà de 480 K, la structure  $\alpha$ - $U_3O_8$  devient hexagonale ( $b = a\sqrt{3}$ ) avec un seul site cationique au lieu des deux recensés dans le cas du groupe d'espace  $C2mm$ , elle est nommée  $\alpha'$ - $U_3O_8$ . L'agitation thermique casse l'ordre de charges et permet l'augmentation générale de la symétrie de la maille par la transition orthorhombique/hexagonale vers le groupe d'espace  $P-62m$  [157]. Dans les deux cas, les structures  $\alpha$

et  $\alpha'$  sont dites en feuillets selon l'axe c et possèdent une distance U-O plus courte dans cette direction, comme illustré en Figure I-20 [158,159].

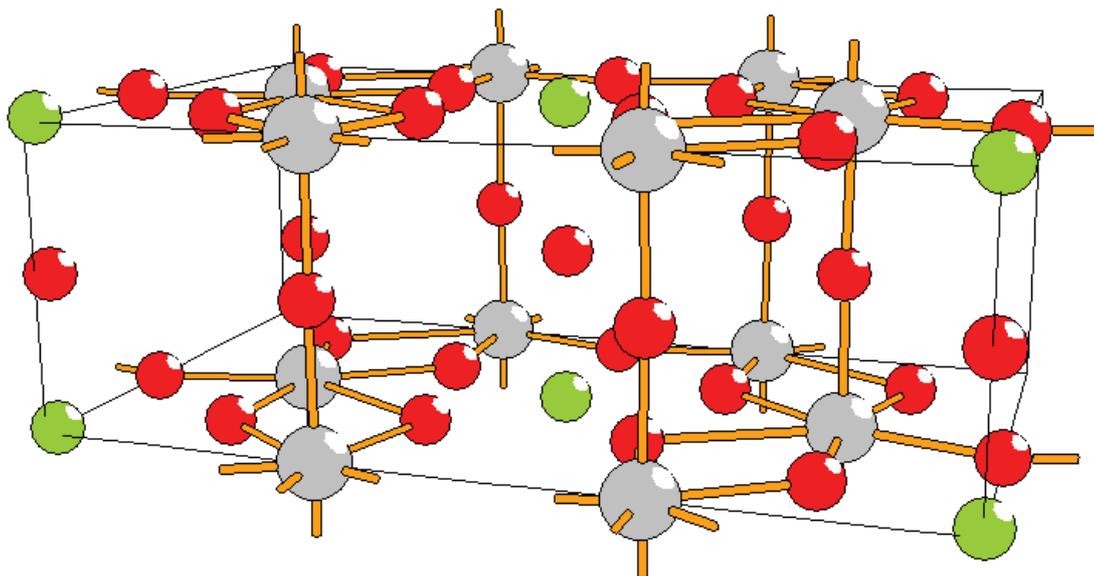


Figure I-20. Motif d'une maille la phase  $\alpha$ - $U_3O_8$  de groupe d'espace  $C2mm$ . Les anions d'oxygène sont représentés en rouge, les cations d'uranium en vert (site U1) et en gris (site U2) [160].

La troisième phase recensée pour l'oxyde  $U_3O_8$  est également orthorhombique, de groupe d'espace  $Cmcm$ , et se nomme  $\beta$ . Elle est stable à température ambiante mais nécessite des conditions particulières de température et de pression pour être synthétisée, à savoir un refroidissement très lent de l'oxyde sous la forme HT  $\alpha'$ - $U_3O_8$  (100 K par jour) [161].

#### 5.1.2.5. Phases $UO_3$

Le trioxyde d'uranium peut exister sous cinq formes cristallines différentes et une phase amorphe [162–165]. Dans le cadre de cette étude, seule la phase  $\alpha$  est considérée, les autres n'ayant pas d'interaction avec le travail qui suit. Cette dernière cristallise dans une maille trigonale, de groupe d'espace  $P-3m1$ . Sa structure est lamellaire selon l'axe c et se rapproche de la structure  $\alpha$ - $U_3O_8$  avec un sous-réseau cationique identique. La comparaison des deux mailles élémentaires normalisées à la taille de la maille orthorhombique, seuls deux sites anioniques diffèrent, remplis dans le cas de  $\alpha$ - $UO_3$  et lacunaires dans le cas de  $\alpha$ - $U_3O_8$  [162].

## 5.2. Propriétés des oxydes simples à base d'américium

### 5.2.1. Diagramme de phases Am-O

Le manque de données expérimentales rend actuellement le système Am-O moins bien connu que le système U-O. Des représentations du diagramme binaire sont présentes dans la littérature, dont les plus récentes sont celles de Thiriet et Konings et de Gotcu-Freis [166–170], et résultent de la combinaison des quelques données existantes et de leur comparaison avec des systèmes binaires

similaires tels que Pu-O ou Ce-O [171]. Pour chacun des deux diagrammes dont le modèle de Thiriet est présenté en Figure I-21, le domaine d'intérêt se situe pour des rapports O/M compris entre 1,50 et 2,00, l'américium prenant une valence +III ou +IV sous forme oxyde solide à température ambiante. Dans cette zone, sont rapportés les composés  $\text{AmO}_2$  et  $\text{Am}_2\text{O}_3$  cristallisant sous différentes formes en fonction de la température et du rapport O/M.

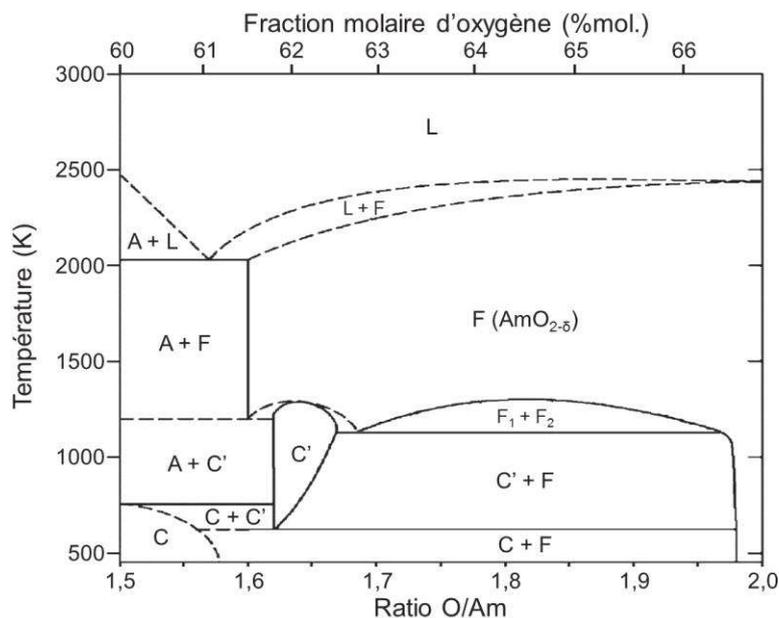


Figure I-21. Diagramme de phases Am-O (à  $P = 1 \text{ atm}$ ) selon Thiriet et Konings [166]; (A :  $\text{Am}_2\text{O}_3$  de type A, C :  $\text{Am}_2\text{O}_3$  de type C, C' :  $\text{AmO}_{1,62}$ , F, F1 et F2 :  $\text{AmO}_{2-\delta}$ ).

## 5.2.2. Structure des oxydes simples à base d'américium

### 5.2.2.1. Phase cubique $\text{AmO}_2$

De même que pour l'uranium, l'américium cristallise dans une structure fluorine de groupe d'espace  $Fm-3m$ . Dans ce cas, le cation Am est présent à la valence +IV. Certaines conditions atmosphériques, de température et de pression peuvent conduire à une réduction partielle de l'oxyde  $\text{AmO}_2$  en  $\text{AmO}_{2-\delta}$  à travers la création de lacunes d'O dans le sous-réseau anionique. L'américium ayant la possibilité de prendre également la valence +III à température ambiante sous forme oxyde, les défauts anioniques énoncés précédemment peuvent être compensés par une réduction partielle de l' $\text{Am}^{+IV}$  en  $\text{Am}^{+III}$ . La différence de rayon ionique entre les deux cations ( $r(\text{Am}^{+IV}) = 0,95 \text{ \AA}$ ;  $r(\text{Am}^{+III}) = 1,09 \text{ \AA}$ ) est responsable d'une augmentation du paramètre de maille concomitante avec la baisse de stœchiométrie en oxygène [172].

### 5.2.2.2. Oxyde sous-stœchiométrique $\text{Am}_2\text{O}_3$

Le sesquioxyde  $\text{Am}_2\text{O}_3$  cristallise dans plusieurs types de structures dont le domaine de stabilité n'est pas encore précisément défini expérimentalement [60,173–176]. Néanmoins, les similarités de ce type d'oxyde avec des sesquioxydes de lanthanides et d'autres actinides permettent de trouver des données structurales dans la littérature. Compte-tenu du faible intérêt de ces composés dans le cadre

des travaux présentés dans cette thèse, les différentes structures prises par  $\text{Am}_2\text{O}_3$  ne seront pas décrites plus en détail.

### 5.2.3. Paramètres de maille des phases à base d'U et d'Am

Les données structurales des principales phases cristallines d'intérêt présentées dans cette section sont résumées et reportées dans le Tableau I-3.

Tableau I-3. Résumé des caractéristiques structurales des oxydes simples d'américium et d'uranium.

Rapp ortO/ M	Composé	Groupe d'espace	Paramètres de maille						Densité*	Réf.
			a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)		
2,00	$\text{AmO}_2$	<i>Fm-3m</i>	5,375	5,375	5,375	90	90	90	11,68	[81]
2,00	$\text{UO}_2$	<i>Fm-3m</i>	5,4705	5,4705	5,4705	90	90	90	10,96	-
2,25	$\alpha\text{-U}_4\text{O}_9$	<i>R3c</i>	5,444	5,444	5,444	90,08	90,08	90,08	11,31	[144]
2,25	$\beta\text{-U}_4\text{O}_9$	<i>I-43d</i>	21,77	21,77	21,77	90	90	90	11,29	[146]
2,25	$\gamma\text{-U}_4\text{O}_9$	Cub.	†	†	†	90	90	90	†	[177]
2,33	$\alpha\text{-U}_3\text{O}_7$	<i>I4/m</i>	5,46	5,46	5,40	90	90	90	9,84	[154,178]
2,33	$\beta\text{-U}_3\text{O}_7$	<i>I-42d</i>	5,363	5,363	5,531	90	90	90	9,96	[151,179]
2,33	$\gamma\text{-U}_3\text{O}_7$	Quadrat.	5,41	5,41	5,49	90	90	90	9,86	[180]
2,67	$\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$	<i>C2mm</i>	6,716	11,96	4,147	90	90	90	8,40	[181]
2,67	$\alpha'\text{-U}_3\text{O}_8$	<i>P-62m</i>	6,812	6,812	4,142	90	90	120	8,40	[181]
2,67	$\beta\text{-U}_3\text{O}_8$	<i>Cmcm</i>	7,069	11,445	8,303	90	90	90	8,33	[161]

\* Densités calculées à partir des paramètres de maille pour des composés stœchiométriques.

† Le paramètre de maille de la phase  $\gamma\text{-U}_4\text{O}_9$  n'est pas reporté à température ambiante, même s'il devrait être très proche de celui de la phase  $\beta\text{-U}_4\text{O}_9$  [177].

### 5.3. Propriétés des oxydes mixtes à base d'U et d'Am

A ce jour, une seule structure stable pour les oxydes mixtes à base d'U et d'Am est rapportée dans la littérature et définie comme solution solide de référence pour la fabrication des CCAM. Comme énoncé précédemment, il est synthétisé sous atmosphère réductrice et s'écrit sous la forme :  $\text{U}_{1-x}\text{Am}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ . Les caractéristiques de cette solution solide sont présentées dans cette section, en fonction de la teneur en Am.

#### 5.3.1. Caractérisations structurales

Jusqu'à 50 %at, les composés  $\text{U}_{1-x}\text{Am}_x\text{O}_{2\pm\delta}$  sont rapportés dans la littérature comme monophasés [69]. Ils cristallisent dans une structure fluorine comme les oxydes simples  $\text{UO}_2$  et  $\text{AmO}_2$ . Des études de spectroscopie d'absorption des rayons X et plus particulièrement de XANES ont permis de déterminer le degré d'oxydation pris par les cations U et Am dans les solutions solides formées avec différents pourcentages d'Am [77,79,82]. Dans tous les cas, trois degrés d'oxydation coexistent systématiquement :  $\text{U}^{+IV}$ ,  $\text{U}^{+V}$  et  $\text{Am}^{+III}$ . Des analyses EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*) ont quant à elles montré que le désordre anionique résultant de ces trois valences sur un

même site cationique est limité, et que les distances interatomiques se rapprochent d'une structure fluorine sans défauts [77]. Néanmoins, ce désordre augmente proportionnellement à la teneur en Am et est probablement lié à l'introduction d'un cation trivalent plus gros [77].

### 5.3.2. Variations du paramètre de maille

Les oxydes mixtes à base d'uranium-cérium et d'uranium-plutonium ont un comportement bien défini avec l'augmentation de la teneur en cérium [182–184] ou plutonium [185]. L'évolution de leur paramètre de maille suit une loi de Vegard entre la valeur du paramètre de la maille  $UO_2$  et celle de l'autre composé défini  $MO_2$ . Cette évolution linéaire n'existe pas pour les oxydes mixtes  $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ , comme cela est illustré par la courbe présentant l'évolution du paramètre de maille en fonction de la teneur en Am, en Figure I-22. En dehors d'une diminution significative de la valeur du paramètre de maille avec l'augmentation du pourcentage d'Am, aucune autre tendance ne peut être déduite.

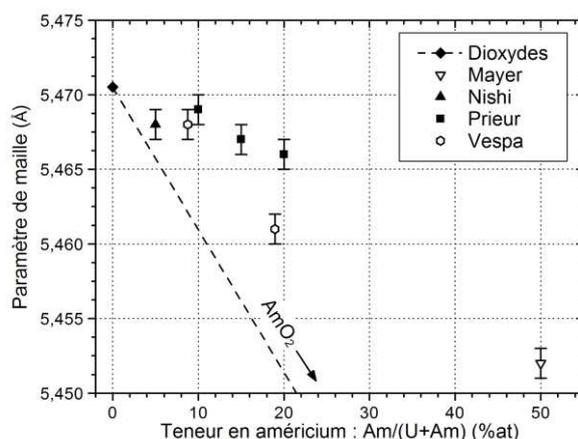


Figure I-22. Paramètres de maille des composés de formule chimique  $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$  en fonction de la teneur en Am ; la ligne en pointillés correspond à la loi de Vegard entre  $UO_2$  et  $AmO_2$  ; (les symboles pleins correspondent à des rapports O/M estimés proches de 2,00) [67,74,77,176,186].

L'effet d'auto-irradiation lié à la présence d'Am, discuté dans le paragraphe suivant, ayant été démontré comme peu influant [187], la dispersion des résultats peut s'expliquer selon deux phénomènes :

- des rapports O/M différents entre les échantillons synthétisés par les différents auteurs présentés sur la Figure I-22, l'augmentation de la teneur en O induisant une augmentation du paramètre de maille [79] ;
- le taux d'impuretés de chaque échantillon ; chaque échantillon ayant été synthétisé avec un lot différent d'Am comme précurseur, ce paramètre non maîtrisé peut induire des variations de paramètre de maille non quantifiées à ce jour.

#### 5.4. Effets de l'auto-irradiation des oxydes à base d'Am

La décroissance de l' $^{241}\text{Am}$  conduit à la formation d'un noyau  $^{237}\text{Np}$  et d'une particule d'hélium (rayonnement  $\alpha$ ) très énergétique, générant ainsi de nombreux défauts dans la structure cristalline d'un oxyde contenant de l'Am par effet d'auto-irradiation. L'activité  $\alpha$  associée à l'isotope  $^{241}\text{Am}$  étant de  $1,3 \cdot 10^{11} \text{ Bq} \cdot \text{g}^{-1}$ , le phénomène d'auto-irradiation est conséquent sur tous les composés de type CCAm. Cependant, pourtant soumis à la même activité que les autres matériaux à base d'Am, les oxydes d' $\text{U}_{1-x}\text{Am}_x\text{O}_{2\pm\delta}$  se trouvent privilégiés par leur cristallisation dans une structure fluorine extrêmement stable, qui leur permet de mieux résister à l'apparition de dégâts d'auto-irradiation.

La caractérisation structurale par DRX sur poudre et XAS de composés  $\text{U}_{1-x}\text{Am}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ , dont la teneur en Am est comprise entre 15 et 20 %at, a mis en évidence leur stabilité après vieillissement sous auto-irradiation  $\alpha$  pendant 3 à 4 ans. Lebreton *et al.* ont montré un gonflement structural au cours des premiers mois de stockage, associé à une augmentation asymptotique du paramètre de maille jusqu'à une valeur de saturation qui reste constante dans le temps [69,187]. L'évolution du paramètre de maille en fonction de la teneur en Am peut aujourd'hui être quantifiée. La valeur maximale du paramètre de maille, restant constante dans le temps, correspond à l'établissement d'un équilibre entre auto-irradiation et recombinaison des défauts dans la maille. Ces derniers migrent ainsi progressivement vers les domaines peu ou non cohérents, tels que les joints de grains. Ce phénomène a été confirmé par l'observation d'une accumulation de défauts au niveau de ces derniers par Microscopie Electronique à Transmission (MET), en plus de la présence de défauts étendus sous la forme de boucles de dislocation. La localisation des défauts dans des zones définies permet d'augmenter le taux d'autoréparation et de venir compenser l'apparition de nouveaux défauts [188].

L'ensemble de ces caractérisations met en évidence la grande stabilité des CCAm en conditions de stockage. De fait, aucune condition réhibitoire à leur irradiation après un stockage de plusieurs années n'a été mise en évidence à travers ces études, favorisant l'intérêt pour ces composés.

#### 5.5. Conclusion

Les oxydes à base d'actinides et plus particulièrement à base d'uranium ou d'américium cristallisent prioritairement dans des structures cubiques fluorine, présentant une grande stabilité chimique et une forte résistance à l'apparition de dégâts d'auto-irradiation dus à la présence d'Am. Les oxydes mixtes à base d'U et d'Am synthétisés dans les mêmes conditions que les pôles purs s'organisent selon la même structure cristallographique, sous forme d'une solution solide monophasée stable jusqu'à 50 %at d'Am environ. La structure cubique employée montre ainsi une grande capacité d'accommodation face à des cations de nature différente et aux effets de l'auto-irradiation liés à la présence d' $^{241}\text{Am}$ , justifiant son emploi pour la fabrication des CCAm. Désormais, l'existence de nouvelles structures dans lesquelles l'U et l'Am cristallisent dans des conditions de synthèse différentes serait intéressante à mettre en évidence afin d'enrichir les données cristallographiques sur le système ternaire U-Am-O.

## 6. Conclusion du chapitre I

De par sa très haute activité et sa relative abondance, l'Am est considéré comme le contributeur majeur à la radiotoxicité et à la thermicité des déchets nucléaires sur le long terme, après le recyclage du Pu. Savoir le gérer durablement en diminuant la quantité correspondante impliquée dans les colis de déchets dédiés au stockage devient à ce titre un enjeu majeur. Une des solutions retenues aujourd'hui est la transmutation de cet élément en RNR, permettant la production d'espèces à demi-vie plus courte, voire non radioactives. Envisagée en mode hétérogène, la transmutation de l'Am se traduit par l'irradiation de pastilles de composition  $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$  ( $0,10 \leq x \leq 0,20$ ), dites CCAM, disposées en périphérie du cœur du réacteur.

Cette revue bibliographique a montré que la fabrication de ces composés est maîtrisée à l'échelle du laboratoire, via l'utilisation de procédés de métallurgie des poudres tel que le procédé UMACS. Ce dernier conduit à l'obtention de pastilles denses et chimiquement homogènes, dont les propriétés répondent aux spécifications requises pour une irradiation analytique. Néanmoins, ce procédé comporte plusieurs étapes de broyage/homogénéisation, génératrices de fines particules à base d'Am qui augmentent fortement le risque de contamination et d'irradiation du travailleur. L'emploi de méthodes de fabrication utilisant des composés pulvérulents nécessitant des étapes de broyage ne permet donc pas d'envisager un développement à grande échelle de la fabrication de CCAM.

Afin de pallier ce problème, plusieurs procédés innovants limitant la dissémination de particules fines ont été mis au point ces dernières années. Parmi eux, le procédé CRMP s'est distingué par l'emploi de microsphères d'oxyde d' $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$  ( $0,10 \leq x \leq 0,20$ ) comme précurseurs de pressage. L'absence complète d'étape comportant la manipulation de poudre, associée à la morphologie sphérique permet le remplissage facile des moules de presse avec les précurseurs obtenus. Ces derniers présentent une bonne aptitude au pressage, liée à leur faible tenue mécanique et à leur microstructure poreuse. Ces avantages font du procédé CRMP un bon candidat pour la fabrication de CCAM à l'échelle industrielle. Néanmoins, si de précédents travaux antérieurs ont révélé son intérêt, la compréhension de toutes les étapes menant à la fabrication de CCAM est maintenant nécessaire pour permettre leur maîtrise et leur déploiement.



# CHAPITRE II : ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES DE LA RESINE ECHANGEUSE D' IONS CARBOXYLIQUE CHARGEE EN CATIONS ACTINIDES

Ce travail de thèse débute par une étude sur la structure des microsphères de résines échangeuses d'ions après chargement en cations actinides, et plus particulièrement sur l'organisation atomique autour de ces derniers. En effet, l'échange ionique se produit au niveau de groupements  $\text{COO}^-$  de la résine carboxylique utilisée, où sont libérés les contre-ions  $\text{H}^+$ , fixés préalablement à l'échange avec les cations sélectionnés. Dans le cas de la fabrication de CCAm, les ions  $\text{UO}_2^{2+}$  et  $\text{Am}^{3+}$  sont les ions ciblés par la fixation sur résine. Si les mesures extrinsèques réalisées sur la résine après échange ionique prouvent la fixation des cations actinides au sein des microsphères et permettent de définir un rendement d'échange associé, la nature de la complexation n'a pas encore été caractérisée. Il convient de comprendre comment sont répartis spatialement et complexés les différents cations au sein de la résine pour mieux appréhender la conversion en oxyde mixte au moment de l'élimination thermique de la résine organique support.

Dans un premier temps, l'étude porte sur la complexation de l'ion  $\text{UO}_2^{2+}$  au sein de la résine carboxylique, via la caractérisation, par spectroscopie infra-rouge et d'absorption des rayons X, de microsphères chargées uniquement en cations uranyles. Dans un second temps, l'influence de la présence d'Am, via la fixation de  $\text{Am}^{3+}$  suivant un ratio  $x = \text{Am}/(\text{U}+\text{Am})$  de 15 %at dans les microsphères, ajoutées aux cations  $\text{UO}_2^{2+}$ , est définie. La caractérisation de résines possédant un rapport atomique U/Am de 85/15 est ainsi réalisée par spectroscopie d'absorption des rayons X, et la comparaison avec le matériau uniquement chargé en cations uranyles peut être établie.

## 1. Caractérisation de la résine uniquement chargée en cations uranyles

La première partie de ce chapitre se concentre sur l'étude de la complexation du cation uranyle dans la résine carboxylique. Pour cela, des précurseurs polymères uniquement chargés en  $\text{UO}_2^{2+}$  ont été utilisés et caractérisés. Des mesures de spectroscopie infra-rouge et de XAS réalisées sur les microsphères ont ainsi permis de caractériser l'environnement proche du cation uranyle fixé et de reconstituer sa première sphère de coordination.

### 1.1. Chargement de la résine en cations $\text{UO}_2^{2+}$

Les microsphères de résine chargées en cations uranyles proviennent d'un lot produit au cours de la thèse de Remy [29], dans les sorbonnes du laboratoire L15 de l'installation nucléaire de base

ATALANTE (ATelier Alpha et Laboratoires pour ANALyses, Transuraniens et Etudes de retraitement), située sur le site du CEA Marcoule. Avant d'aborder les caractérisations structurales, les deux sections suivantes décrivent les caractéristiques de la synthèse et de la résine chargée produite.

### 1.1.1. Paramètres de synthèse

La première étape de cette synthèse a consisté au conditionnement d'une résine carboxylique dénommée IMAC HP-335 (*Dow Chemicals, Rohm and Haas, France*) par un lavage, puis par son chargement en contre-ions  $H^+$ , requis pour l'échange ionique avec les cations actinides (Annexe, page 217). 19,8 g de résine protonée ont ainsi été introduits dans une colonne BIORAD « econo column » de hauteur 60 cm et de diamètre 1,5 cm, puis ré-humidifiés à l'eau déminéralisée (Figure II-1). La hauteur du lit de résine humide correspondante équivaut à 38 cm. La capacité d'échange massique de la résine a été déterminée pendant l'étape de lavage égale à  $12,6 \text{ meq/g}_{\text{RHsèche}}$ .

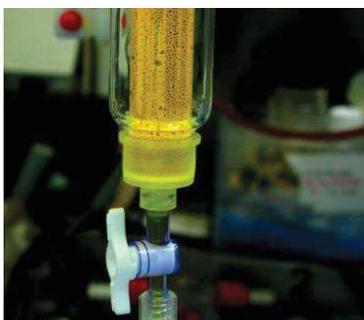


Figure II-1. Photographie présentant une colonne BIORAD utilisée pour l'échange ionique considéré  $UO_2^{2+}/H^+$ , remplie préalablement de microsphères de résine lavées.

La préparation d'une solution de nitrate d'uranyle déficiente en acide (*Acid Deficient Uranyle Nitrate solution* : ADUN) est nécessaire à l'échange  $UO_2^{2+}/H^+$ . En effet, le mécanisme de fixation optimal sur résine carboxylique s'effectue à pH faiblement acide ou alcalin, compris entre 5 et 14. Le pH des solutions de sels d'actinides ( $\approx 2$ ) est ainsi trop acide pour activer l'échange. Associé à cela, le relargage des protons  $H^+$  au cours de l'échange diminue considérablement le pH de la solution pendant l'échange, requérant un effet tampon pour les protons, assurés par les espèces  $NO_3^-$  de la solution ADUN.

La solution de fixation est donc préparée par dissolution de trioxyde d'uranium ( $UO_3$ ) dans une solution aqueuse de nitrate d'uranyle stœchiométrique de formule  $UO_2(NO_3)_2$ . Les caractéristiques d'une solution ADUN et les mécanismes chimiques engagés ont été détaillés dans le chapitre I. Dans le cadre de cette synthèse, elle possède les caractéristiques suivantes : un volume total de 1 L et un pH de 3,29. La concentration initiale en cations  $UO_2^{2+}$  est égale à  $405 \text{ mmol.L}^{-1}$ .

Le passage de la solution sur la résine s'est fait en mode recirculation, de haut en bas au sein de la colonne. L'homogénéisation de la solution au cours de l'échange d'ions est maintenue par agitation de cette dernière dans le bêcher la contenant. La circulation est assurée par une pompe péristaltique (débit de  $3 \text{ mL.min}^{-1}$ ).

L'enregistrement du pH a permis de suivre l'avancée de la fixation au cours du temps. Le relargage des contre-ions  $H^+$  au début de l'échange, caractéristique de la fixation de l'espèce  $UO_2^{2+}$ , conduit à un abaissement rapide du pH autour de 1 dans les premières minutes, stoppant la fixation. L'effet tampon de la solution ADUN, via la présence d'espèces  $NO_3^-$  pour recombinaison des protons libérés, fait rapidement remonter le pH, permettant de relancer l'échange et de maintenir un pH supérieur à 3. 8 h 30 min ont finalement été nécessaires pour que le pH se stabilise autour de 3,7, marquant la fin de la fixation des cations uranyles.

L'éluat a été analysé après échange. La différence entre la quantité d'U présents dans la composition de la charge initiale (405 mmol) et dans celle de l'éluat (335 mmol) permet de déterminer la quantité équivalente de cations chargée dans la résine, à savoir 70 mmol d'U. La capacité utile de la résine, exprimée en  $meq.g^{-1}$ , est déterminée à partir de la masse de résine protonée sèche engagée dans la fixation et de la quantité d'U fixée dans la résine, suivant la relation :

$$Q_{utile} = \frac{2 \times n_U}{m_{RH}} = \frac{2 \times 70}{19,8} = 7,1 \text{ meq. g}^{-1} \quad (9)$$

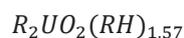
La capacité utile de la résine au cours de l'échange de  $UO_2^{2+}/H^+$  étant de 7,1  $meq/g_{RH}$ , cette valeur représente 56,3 % de la capacité maximale de la résine.

### 1.1.2. Caractéristiques de la résine après échange ionique

Une fois l'échange terminé, la résine est rincée puis essorée et séchée par pompage, à l'aide d'une pompe à vide branchée sur la colonne. Cela permet ensuite de transférer aisément les microsphères en dehors de la colonne en les faisant rouler. La résine est alors séchée à 380 K pendant 2 h 30 dans un four tubulaire, pour permettre à l'eau résiduelle, non liée et seulement emprisonnée dans la microstructure du polymère de s'évacuer, contrairement à l'eau dite « de structure » qui est liée aux chaînes carbonées ou aux cations fixés. La masse totale de résine pesée après ce séchage est finalement égale à 40,8 g, ce qui représente une prise de masse, après chargement, de 21 g. Le pourcentage massique d'uranium métal dans la résine chargée est donc égal à :

$$\frac{M_U}{M_U + 2M_O} \times \frac{21}{40,8} = \frac{238}{238 + 32} \times \frac{21}{40,8} = 0,45 \text{ soit } 45 \text{ \%at d'U métal.}$$

Le nombre de sites utiles, protonés  $H^+$ , requis par la résine pour fixer un cation  $UO_2^{2+}$  est égal à 2, considérant les deux charges + du cation uranyle. Connaissant le rendement d'exploitation de la résine au cours de l'échange, égal à 56 %, le nombre de sites non échangés, sous forme  $H^+$ , est considéré égal à :  $\frac{2}{0,56} - 2 = 1,57$  ; soit 1,57 (pouvant être arrondis à 2) sites non utilisés restés protonés. La formulation de la résine peut donc s'écrire de la manière suivante :



La résine chargée en cations uranyles, dont les propriétés de synthèse sont définies ci-dessus, a donc servi de précurseurs aux caractérisations structurales qui vont suivre, via des mesures spectroscopiques conduisant à identifier le mode de complexation de l'ion  $UO_2^{2+}$  par la résine carboxylique.

### 1.1.3. Dispersion des cations dans la résine

Il est important d'estimer la dispersion spatiale des cations au sein de la résine afin de connaître approximativement les distances séparant les ions uranyles dans cette résine. Cette valeur se révèle essentielle pour les mesures de spectroscopie d'absorption des rayons X, afin de déterminer si les cations métalliques sont assez proches pour avoir une interaction ou non.

La densité volumique moyenne estimée par Remy dans le cas de résines chargées en actinides et lanthanides (10 %at) est d'environ  $4 \text{ g.cm}^{-3}$  [29]. L'approximation est ici faite de considérer que cette masse volumique est transposable au cas de la résine uniquement chargée en cations uranyles. Considérant cette approximation, le nombre de moles d'U présent dans  $1 \text{ cm}^3$  de résine chargée est le suivant :

$$n_U = \frac{\%U \times \rho_{RU}}{M_U} = \frac{0,45 \times 4}{238} = 0,0075 \text{ mol. cm}^{-3} \quad (10)$$

Le nombre d'atomes correspondants est égal à  $4,6.10^{21}$  pour  $1 \text{ cm}^3$ . Ce volume peut ainsi être divisé en  $4,6.10^{21}$  cubes de volume égal à 1 sur  $4,6.10^{21}$  soit  $2,2.10^{-22} \text{ cm}^3$ . L'arête de chaque cube mesure  $6,0.10^{-8} \text{ cm}^3$ , soit  $6,0 \text{ \AA}$ . Un atome d'U, de valence +VI sous la forme uranyle, possède un rayon ionique compris entre  $0,45$  et  $0,86 \text{ \AA}$  selon sa coordination [189]. Chacun des atomes d'U peut ainsi être considéré au centre d'un cube d'arête de longueur  $6,0 \text{ \AA}$ . La distance approximative séparant deux cations métalliques peut donc être définie comme suit :

$$d_{U-U} = 2 \times \left(\frac{6,0}{2}\right) - 2 \times \left(\frac{r_U}{2}\right) \approx 6 \text{ \AA} \quad (11)$$

Cette distance est relativement courte et révèle une forte densité de chargement de la résine. Elle aide à justifier le rendement de chargement de la résine, de l'ordre de 56 %. Malgré cette valeur calculée peu élevée, le polymère semble posséder une densité de cations importante, illustrée par un faible éloignement des atomes d'U les uns par rapport aux autres. Cela peut s'expliquer par l'encombrement stérique généré par la complexation de ces derniers dans le polymère réticulé. Cette hypothèse pourra être éclaircie au cours de l'analyse du spectre EXAFS de la résine.

## 1.2. Caractérisations structurales de la résine chargée en cations $\text{UO}_2^{2+}$

Cette section est divisée en deux études par spectroscopie. La première se concentre sur des mesures de spectroscopie infra-rouge, s'attachant à comparer les spectres obtenus pour la résine uniquement chargée en protons  $\text{H}^+$ , et celle d'intérêt, chargée en cations uranyles. La seconde étude porte sur la réalisation de mesures de spectroscopie d'absorption des rayons X, conduisant à l'analyse des spectres XANES et EXAFS obtenus sur la résine chargée en  $\text{UO}_2^{2+}$ .

### 1.2.1. Spectroscopie infra-rouge : comparaison et étude des liaisons dans la résine avant et après chargement en cations $\text{UO}_2^{2+}$

Des mesures de spectroscopie IR ont été réalisées au laboratoire Ln1 (ATALANTE) sur la résine non chargée, conditionnée sous forme proton, et sur la résine chargée en cations uranyles. Les deux échantillons de résine ont été finement broyés en poudre et disposés sur une platine de mesure dédiée à une mesure ATR (*Attenuated Total Reflectance*), de type *Golden Gate* équipée d'un cristal diamant. L'enregistrement des spectres a été réalisé entre 400 et  $3500\text{ cm}^{-1}$  sur un spectromètre IR à transformée de Fourier Perkin Elmer Système 2000 FT-IR. Les spectres sont présentés en mode transmittance. Ils sont tracés sur toute la gamme de nombres d'onde exploitables, *i.e.* entre  $700$  et  $3500\text{ cm}^{-1}$ , sur la Figure II-2. La Figure II-3 se focalise sur la zone d'intérêt pour l'identification des bandes caractéristiques de la complexation par les groupements carboxyliques des cations  $\text{H}^+$  et  $\text{UO}_2^{2+}$ , à savoir entre  $700$  et  $2000\text{ cm}^{-1}$ .

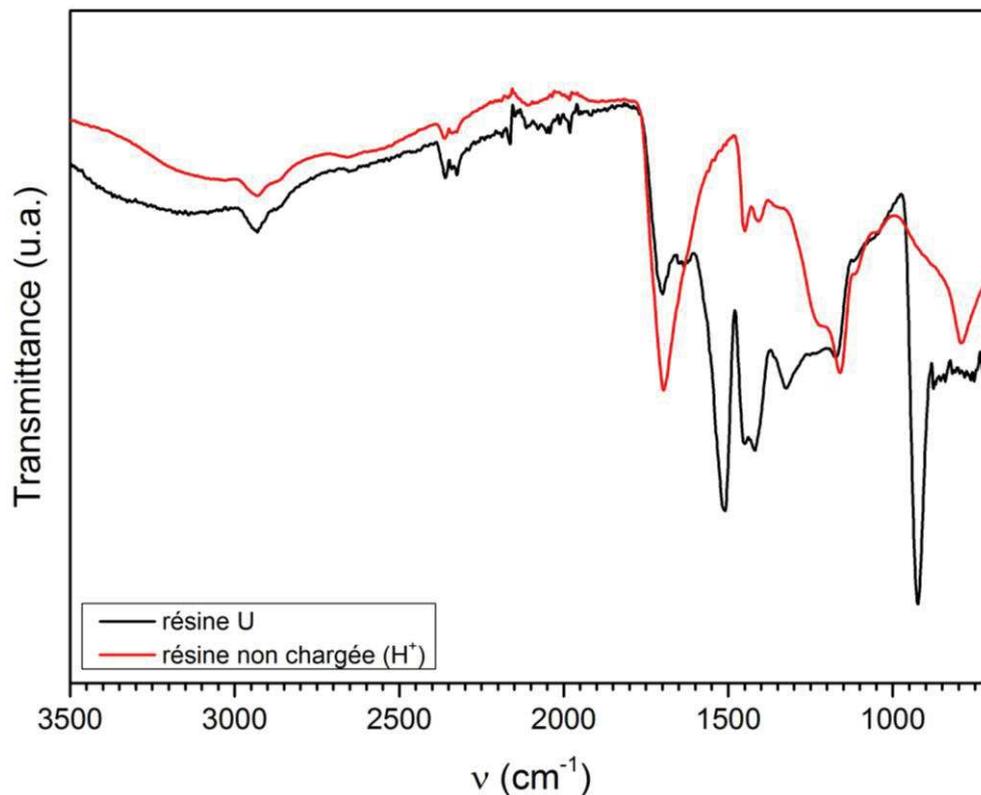


Figure II-2. Spectres IR enregistrés en transmittance sur la résine protonée et sur celle chargée en cations uranyles entre  $700$  et  $3500\text{ cm}^{-1}$ .

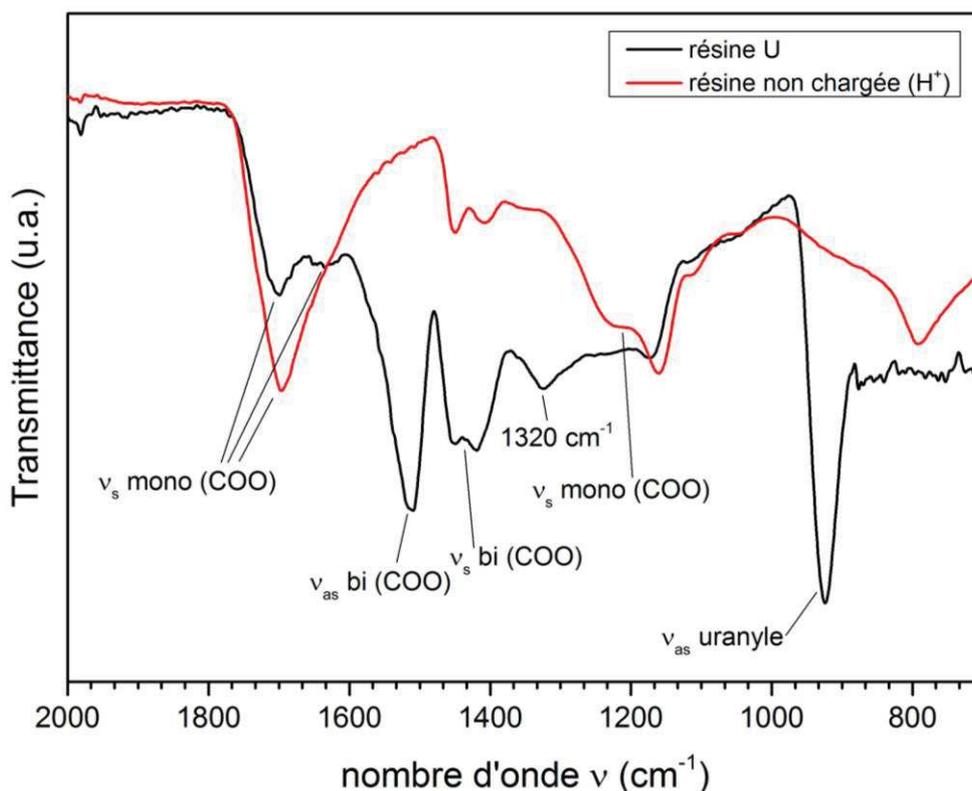


Figure II-3. Spectres IR enregistrés en transmittance sur la résine protonée et sur celle chargée en cations uranyles entre 700 et 2000  $\text{cm}^{-1}$ .

La comparaison des spectres enregistrés sur les deux résines, avant et après chargement, permet de mettre en évidence la complexation du cation uranyle. De manière directe, l'apparition de la bande à  $900 \text{ cm}^{-1}$  sur le spectre de la résine chargée, relative à la vibration asymétrique d'élongation pour la double liaison  $\text{U}=\text{O}$ , confirme la fixation des cations uranyles dans la résine. Concernant le spectre de la résine protonée, les bandes présentes à  $1700$  et  $1200 \text{ cm}^{-1}$  sont caractéristiques des fonctions carboxyliques  $\text{COO}$  monodentés [190,191]. Après échange ionique, seule la bande à  $1700 \text{ cm}^{-1}$  possède encore une contribution, témoignant du chargement partiel de la résine, en accord avec le rendement de chargement de 56 %. Une bande de très faible contribution est également apparue à côté de cette dernière, dont la position est située vers les plus petits nombres d'ondes. Elle peut être attribuée à la présence d'une minorité de groupements carboxyliques monodentés, complexants du cation uranyle. Ce mode de fixation ne semble cependant pas être privilégié, à la vue de la bande de forte intensité apparue autour de  $1510 \text{ cm}^{-1}$ . Elle peut être associée à la vibration asymétrique d'élongation d'un groupement  $\text{COO}$  bidenté [192]. La signature de ces ligands est également présente dans le groupe des deux bandes situé autour de  $1450 \text{ cm}^{-1}$ , via la contribution de la bande associée à l'élongation symétrique du groupement bidenté [192,193]. A cette position, deux bandes étaient déjà existantes pour la résine non chargée, caractéristiques de la vibration des liaisons  $\text{O-H}$  et  $\text{C-H}$  dans la résine [193]. La contribution du ligand bidenté vient donc se rajouter à ces bandes relatives à la nature du polymère en lui-même. Considérant la bande apparue autour de  $1320 \text{ cm}^{-1}$  sur le spectre de la résine chargée, son nombre d'onde ne semble pas correspondre à un mode de vibration des groupements  $\text{COO}$ . A ce stade de l'étude, l'hypothèse peut être faite que de nouveaux modes de

vibration au niveau des chaînes carbonées apparaissent avec la complexation des cations  $\text{UO}_2^{2+}$ , via la création de nouvelles contraintes et de nouveaux angles de liaisons.

De manière générale, un léger écart en nombre d'ondes existe entre ceux caractérisant les bandes présentes dans la résine et ceux correspondant aux bandes de références, généralement associées à l'acétate d'uranyle dans les références citées. Ces variations proviennent probablement de différences de longueur de liaisons au niveau des groupements COO complexants présents dans la résine et dans un acétate d'uranyle.

Finalement, la présence d'une petite bande en dessous de  $3000\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons C-H de la résine alors que la large bande au-dessus de  $3000\text{ cm}^{-1}$ , due aux vibrations d'élongation des liaisons O-H, peut être associée à de l'eau d'hydratation de la résine [193]. La bande de déformation  $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$  située autour de  $1600\text{ cm}^{-1}$  est ici masquée par les bandes d'absorption liées aux groupements carboxyliques.

Les résultats obtenus par spectroscopie IR, via l'identification des différences entre le spectre de la résine chargée en cations uranyles et celui de la résine protonée, permettent de formuler l'hypothèse d'une chélation du cation uranyle par des groupements carboxyliques bidentés et confirment le chargement partiel de la résine. La Figure II-4 résume ainsi les deux possibilités de complexation envisagées à partir de la résine carboxylique dont les groupements fonctionnels ont été protonés, en considérant que l'option bidentée est à privilégier pour la fixation du cation uranyle.

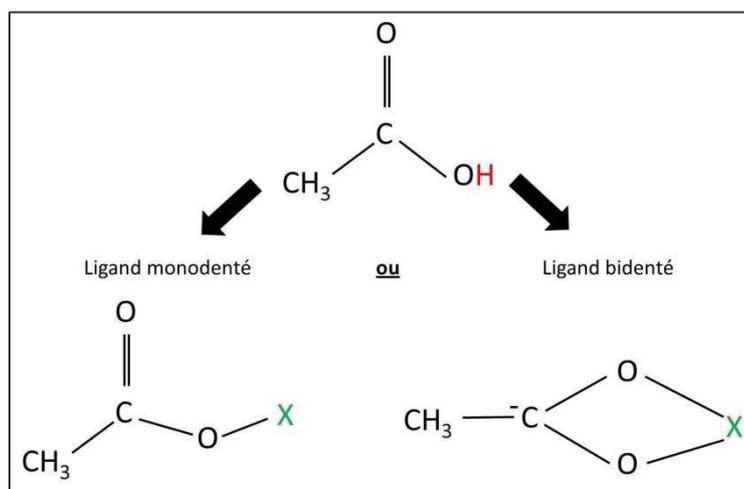


Figure II-4. Schéma présentant les deux possibilités de complexation envisagées pour une résine carboxylique protonée à partir du groupement acétate – l'espèce X en vert représente un cation indéterminé.

### 1.2.2. Spectroscopie d'absorption des rayons X : étude de l'environnement local et de la valence du cation $\text{UO}_2^{2+}$ dans la résine

La seconde technique employée pour caractériser la structure de la résine chargée en cations uranyles est la spectroscopie d'absorption des rayons X. Cette technique a permis d'acquérir des informations sur la valence du cation uranium dans la résine par le biais de l'analyse des spectres

XANES. L'affinement des spectres EXAFS a, quant à lui, permis de reconstituer le proche environnement de l'atome d'U dans la structure du polymère. Cette technique a l'avantage de ne pas nécessiter la présence de matériaux cristallins pour acquérir des données structurales. Elle s'est donc révélée d'un grand intérêt pour caractériser la résine chargée.

#### **1.2.2.1. L'acétate d'uranyle, un composé de référence pour caractériser la résine chargée en cations uranyles**

Que ce soit pour l'analyse du spectre XANES enregistré sur la résine chargée en cations uranyles ou pour l'affinement du spectre EXAFS correspondant, la prise en compte d'un matériau référence s'est avérée nécessaire. La résine carboxylique synthétisée présentant des groupements COO caractéristiques, cela la rend proche de l'acétate d'uranium avec, également, la complexation d'un cation uranium par groupements carboxyliques.

Un échantillon d'acétate d'uranyle a ainsi été synthétisé sous sorbonne au laboratoire L15 (ATALANTE), pour servir de référence à la résine chargée en cations uranyles. L'acétate d'uranyle est un solide cristallin présentant un diagramme de diffraction des rayons X caractéristique [194]. Un diffractogramme de rayons X (DRX) sur poudre a ainsi été enregistré sur le composé préalablement broyé (Figure II-5) entre 15 et 60°. Le diagramme de DRX sur poudre a été acquis avec un pas de  $0,01^\circ 2\theta$ , pour un temps par pas de 1 s. Tous les pics recensés appartiennent à la phase acétate, orthorhombique, de formule  $C_4H_6O_6U, 2H_2O$ . Le groupe d'espace associé est *Pna21*. Cette analyse structurale par DRX sur poudre a ainsi permis de vérifier que le composé synthétisé était bien de l'acétate d'uranyle avant utilisation comme référence.

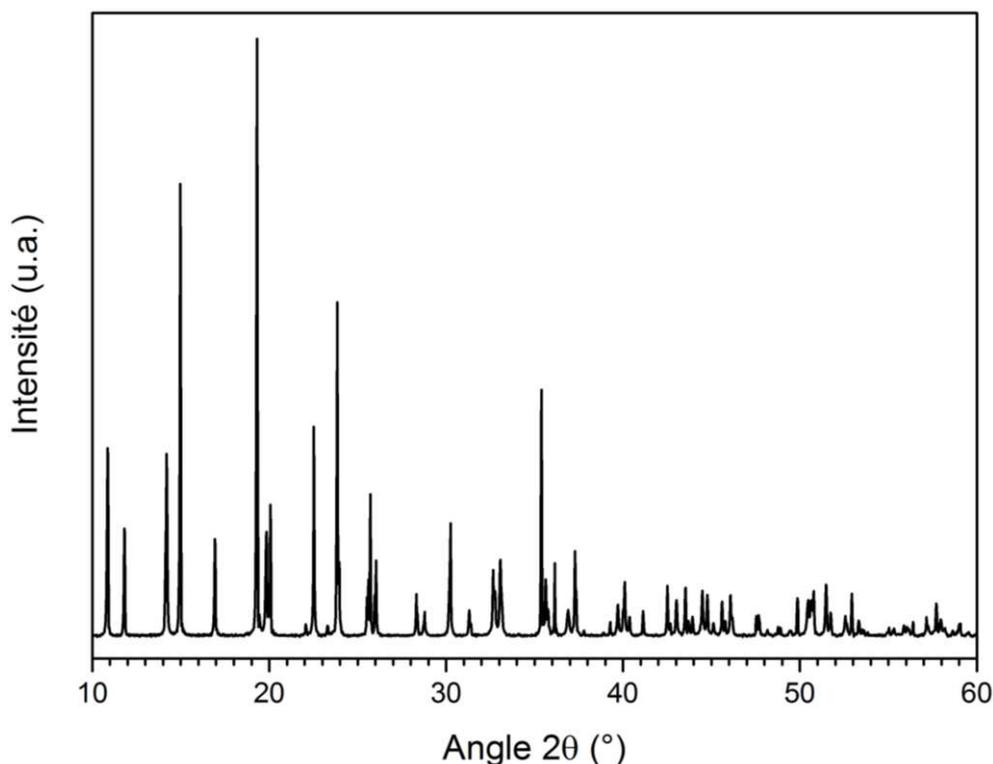


Figure II-5. Diagramme de DRX sur poudre enregistré sur l'acétate d'uranyle. Le bruit de fond et la contribution de la raie  $K_{\alpha 2}$  du cuivre ont été retirés à l'aide du logiciel EVA.

### 1.2.2.2. Conditions d'enregistrement des spectres XANES et EXAFS

Les mesures de spectroscopie d'absorption des rayons X présentées dans les deux sections suivantes ont été réalisées sur des microsphères de résine chargée en cations uranyles et sur l'acétate d'uranyle synthétisé en parallèle. Les deux échantillons ont été broyés sous forme de poudre et dilués dans du nitrure de bore pour produire des pastilles permettant l'enregistrement des spectres d'absorption dans les deux modes transmission et fluorescence. La préparation des échantillons et le dispositif expérimental utilisé sont détaillés en annexe, page 222. Les spectres ont été collectés à 15 K sur la ligne de lumière ROBL (*Rosendorf Beamline*) au synchrotron ESRF.

### 1.2.2.3. XANES

L'étude du spectre XANES enregistré au seuil  $L_{III}$  de l'U sur la résine chargée en cations uranyles permet de définir la valence du cation U dans l'environnement polymère de type carboxylique. Sa comparaison avec un acétate d'uranyle, au sein duquel la valence +VI de l'U est connue [194,195], permet de confirmer, dans le cas de la résine, la probable présence d'un  $U^{+VI}$  après complexation. L'état d'oxydation des deux composés est ainsi visible via l'observation des spectres d'absorption XANES, localisés au niveau du saut au seuil, en Figure II-6. Les dérivées correspondantes sont présentées en Figure II-7.

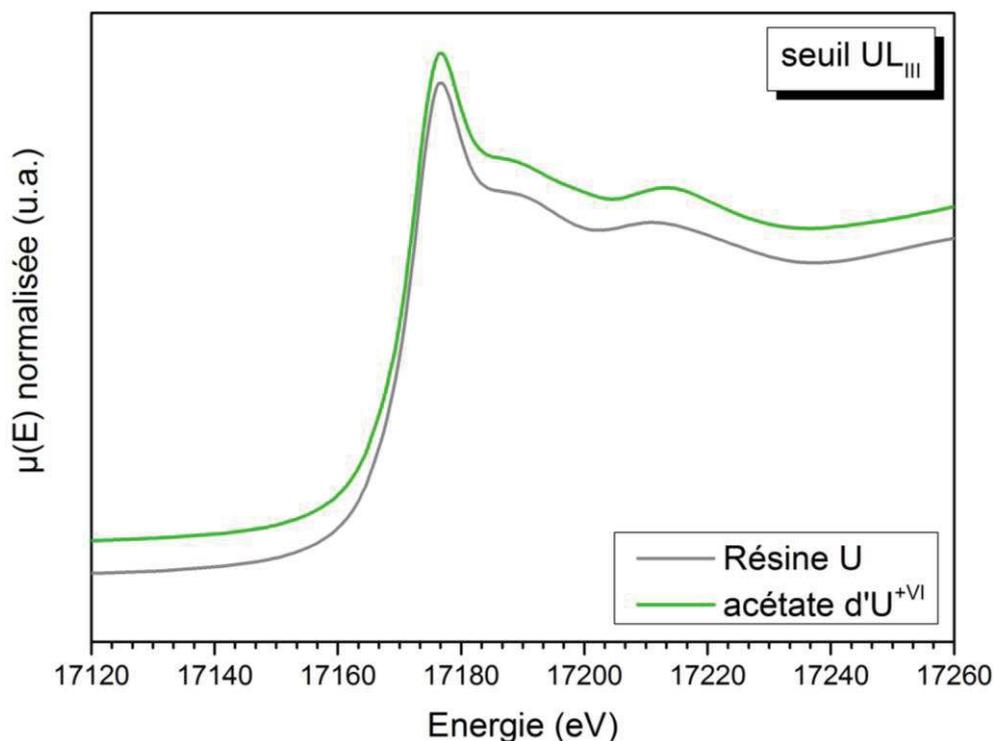


Figure II-6. Spectres XANES normalisés enregistrés à 15 K au seuil  $L_{III}$  de l'U pour la résine carboxylique chargée en cations uranyles, en gris, ainsi que pour la référence acétate en vert.

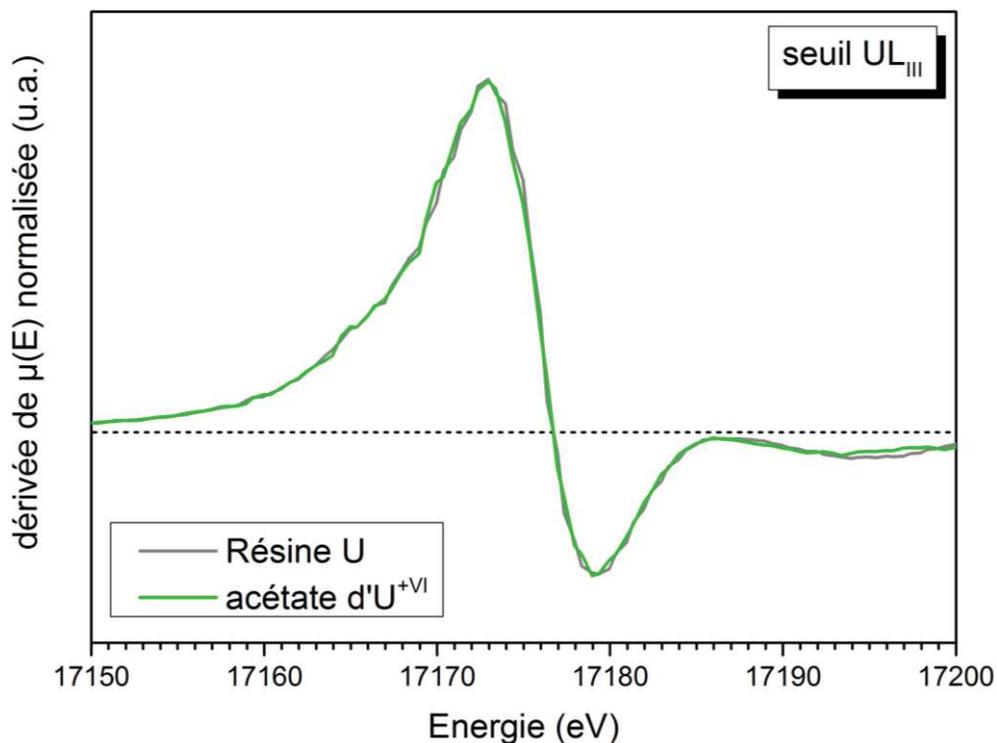


Figure II-7. Dérivées des spectres XANES normalisés enregistrés à 15 K au seuil  $L_{III}$  de l'U pour la résine carboxylique chargée en cations uranyles, en gris, ainsi que pour la référence acétate en vert.

L'allure générale des deux spectres est relativement semblable. Partant du fait que l'échantillon d'acétate d'uranyle permet de définir le spectre de référence pour un atome d'U à la valence +VI dans

une configuration uranyle, il apparaît que l'U dans la résine possède exactement les mêmes caractéristiques. Associé à cela, les deux courbes dérivées se superposent et coupent l'axe des abscisses au même point, correspondant à une même valeur en énergie pour la raie blanche marquant le seuil d'absorption.

L'observation des deux spectres XANES et de leurs dérivées associées permet donc de conclure que l'U complexé dans la résine et celui en configuration uranyle dans la résine conduisent à l'enregistrement de spectres XANES identiques, avec un maximum d'absorption (raie blanche) situé à la même énergie pour les deux spectres et l'identification d'une valence +VI correspondante. Au regard du XANES, il n'existe donc pas de différence significative entre le spectre de la résine et celui de l'acétate. Cette information confirme le bon choix de la référence acétate et justifie son emploi comme modèle structural pour l'étude EXAFS qui suit.

#### 1.2.2.4. EXAFS

L'enregistrement du spectre EXAFS de la résine chargée en cations  $UO_2^{2+}$  s'est fait en même temps que celui du spectre XANES, au seuil  $L_{III}$  de l'U à 15 K. Les détails de l'acquisition et du traitement de données sont présentés en annexe, pages 219 et 222. La Figure II-8 présente le spectre expérimental et l'affinement associé en fonction du nombre d'onde  $k$ , tandis que la Figure II-9 présente la transformée de Fourier correspondant au spectre EXAFS enregistré et l'affinement réalisé.

L'affinement du spectre EXAFS a requis de définir un modèle atomique autour de l'atome U absorbeur au sein de la résine. L'acétate d'uranyle a ainsi servi de référence dans ce cadre. Les positions atomiques définies pour le groupe d'espace  $Pna21$ , au sein duquel cristallise ce composé, ont été utilisées pour générer les chemins atomiques dont les distances doivent être affinées par rapport au spectre expérimental. Les positions atomiques de référence relatives à l'acétate d'uranyle cristallin sont référencées par Howatson *et al.* qui définit également la première sphère de coordination autour du cation U [194].

Plusieurs distances interatomiques ont été nécessaires pour l'affinement du spectre EXAFS de la résine chargée en cations uranyles. Elles sont récapitulées dans le Tableau II-1. L'utilisation du modèle de l'acétate d'uranyle a donc permis de définir les distances relatives aux chemins suivants : la double liaison U=O proche de 1,74 Å ; une liaison simple U-O (2,45 Å) reliée à un atome de carbone, fonctionnant en paire organisée de manière à former une « pince » autour de l'U, caractéristique de la chélation par un ligand COO dit bidenté ; une liaison U-O à 2,36 Å, caractéristique d'une molécule d'eau ou d'un groupement COO monodenté reliée au reste du squelette carboné. Enfin, la distance U...C relative à la présence de ligands COO bidentés a également été affinée (2,80 Å), de par son importante contribution dans le spectre. L'affinement d'une distance U...C caractéristique de la présence d'un groupement COO monodenté n'a cependant pas été significatif, cela ne permettant pas de trancher entre un groupement carboxylique monodenté et une molécule d'eau rattaché à l'uranyle, via la seule contribution de la distance U-O associée. Enfin l'affinement de la contribution, significative au niveau du spectre, du chemin quadruple U-O- $U_x$ -O-U dépendant de la liaison double uranyle, a permis d'améliorer la qualité de l'affinement.

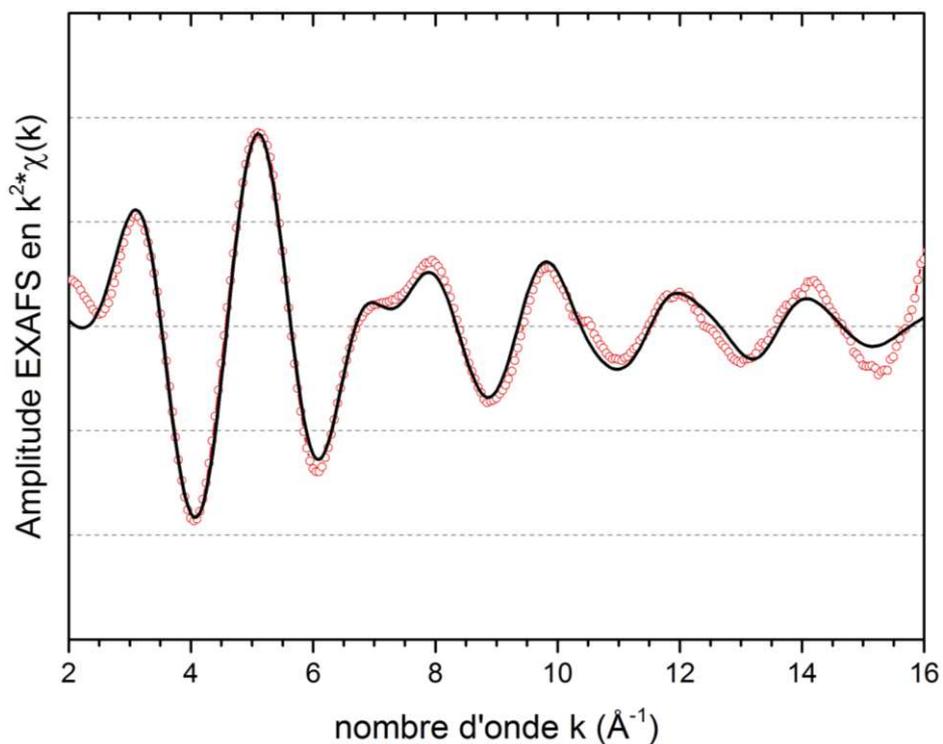


Figure II-8. Spectre EXAFS pondéré en  $k^2$  de la résine chargée en cations uranyles, enregistré au seuil  $L_{III}$  de l'U. Le spectre expérimental est tracé en points rouges. L'affinement est en ligne continue noire.

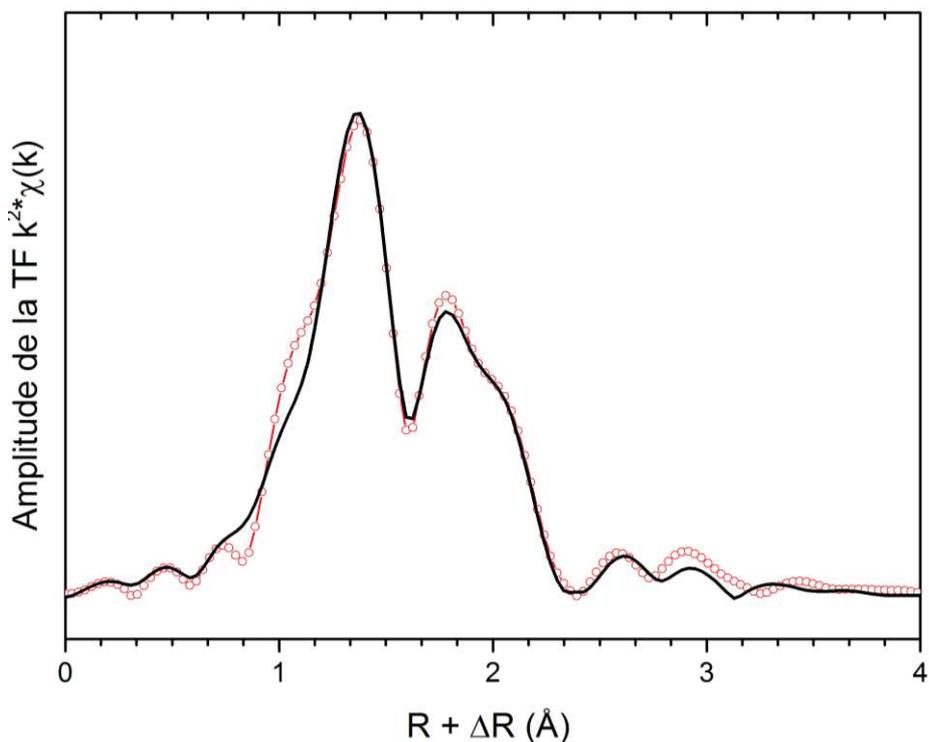


Figure II-9. Transformée du spectre EXAFS pondéré en  $k^2$  de la résine chargée en cations uranyles, enregistré au seuil  $L_{III}$  de l'U. Les données expérimentales sont tracées en points rouges. L'affinement est en ligne continue noire.

Tableau II-1. Données EXAFS obtenues après l'affinement du spectre expérimental de la résine chargée en cations uranyles et comparaison avec les données cristallographiques obtenues pour l'acétate d'uranyle [194], pour le seuil U  $L_{III}$ .  $S_0^2$  est le facteur d'amplitude EXAFS,  $\Delta e_0$  représente le décalage en énergie au niveau du seuil,  $\epsilon$  la valeur de bruit moyen,  $R_{factor}$  est le facteur d'accord de l'affinement et  $\Delta\chi^2\nu$  le facteur de qualité associé. Les valeurs entre parenthèses représentent les incertitudes.

Type de liaison	Distance (Å)	Distance théorique (Å)	$\sigma^2$
2 U-O axial	1,78(1)	1,74	0,0017
4 U-O bidenté	2,39(1)	2,45	0,0063
1 U-O monodenté	2,50(1)	2,36	0,0006
2 U...C bidenté	2,91(1)	2,80	0,0045
<b><math>R_{factor} = 0,4 \%</math> ; <math>\Delta\chi^2\nu = 0,17</math> ; <math>S_0^2 = 0,9</math> ; <math>\Delta e_0 = 5,7</math> ; <math>\epsilon = 0,004</math></b>			

Afin de définir au mieux le nombre de ligands COO bidentés par rapport aux ligands COO monodentés ou molécules d'eau, leurs quantités respectives ont été posées comme variables liées et leur affinement a conduit à l'obtention du rapport suivant : deux groupements bidentés pour 1 groupement monodenté (ou molécule d'eau). La présence du cation uranyle  $UO_2^{2+}$  a nécessité quant à elle de pondérer à deux la distance relative à la double liaison U=O. Enfin, concernant les modifications de distances interatomiques pour chaque liaison contribuant à l'affinement, peu de variations ont été nécessaires pour permettre une bonne corrélation des spectres calculé et expérimental (Tableau II-1), au regard de celles définies par le modèle de l'acétate d'uranyle.

En conclusion, les premiers atomes voisins de l'U définis par le modèle de l'acétate d'uranyle, ainsi que les distances inter-atomiques correspondantes, semblent bien définir la complexation de l'U en tant que cation uranyle au sein de la résine carboxylique. Du point de vue de l'EXAFS, il apparaît ainsi que l' $UO_2^{2+}$  est entouré de deux ligands COO bidentés chélatants (formant chacun une pince de part et d'autre du cation), tandis qu'un groupement COO monodenté ou une molécule d'eau libre semble également relié à l'U.

La mise en évidence des groupements carboxyliques bidentés complexant l'U, via l'affinement du spectre EXAFS de la résine, vient corroborer les conclusions faites par l'observation du spectre IR de la résine, présentant les bandes caractéristiques associées.

Concernant la présence de groupements carboxyliques monodentés complexant l'U, une faible contribution est observée par spectroscopie IR, en plus des groupements COO non complexants, dont la valeur du nombre d'onde est identique à celle des bandes observées pour la résine non chargée. Leur contribution ne pouvant être différenciée de celle d'une molécule d'eau pendant l'affinement du spectre EXAFS, le XAS ne permet pas de conclure quant à la présence de ligands COO monodentés complexant le cation uranyle.

Les informations collectées via l'affinement du spectre EXAFS ont mis en évidence le mode de complexation du cation uranyle par la résine. Les distances obtenues ne vont pas au-delà de 3 Å,

permettant uniquement d'identifier le type de ligands utile dans la complexation. Finalement, il peut être précisé qu'il est logique de ne pas enregistrer de signal correspondant à un cation uranyle voisin, alors que la section 1.1.3 a révélé une distance approximative entre les cations de 6 Å. La transformée de Fourier du signal EXAFS enregistré pour la résine chargée en cations uranyles ne montre, en effet, plus d'intensité au-delà de 4 Å.

### 1.3. Modélisation de l'environnement du cation uranyle

Afin de confirmer l'organisation atomique autour du cation uranyle déduite des caractérisations faites par spectroscopies IR et XAS, une modélisation moléculaire de l'environnement du cation dans la résine a été réalisée. Ce calcul a été fait par D. Guillaumont, du LILA (Laboratoire d'Interaction Ligands-Actinides), et a permis de mettre en évidence un modèle de structure le plus stable possible, en tenant notamment compte de la gêne stérique présente au sein du polymère.

#### 1.3.1. Présentation du complexe autour du cation $UO_2^{2+}$

Les informations nécessaires au calcul de modélisation moléculaire ont été les suivantes :

- la résine échangeuse d'ions de type carboxylique possède des chaînes polymères réticulées selon le motif de la Figure II-10. L'échange d'ions se fait au niveau de groupements carboxyliques ionisés  $COO^-$  ;

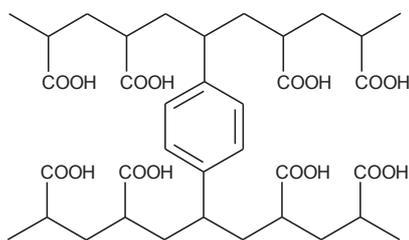


Figure II-10. Schéma caractérisant les chaînes moléculaires au sein de la résine échangeuse d'ions de type carboxylique, ici chargée en cations  $H^+$  pour l'échange avec les espèces  $UO_2^{2+}$ .

- l'affinement du spectre EXAFS de la résine chargée révèle la présence de deux ligands  $COO^-$  bidentés permettant la chélation du cation  $UO_2^{2+}$ , confirmée par la présence des bandes caractéristiques sur le spectre IR correspondant ;
- la spectroscopie IR suggère la présence d'une petite quantité de groupements carboxyliques  $COO^-$  monodentés complexants, visible par un décalage de bandes significatif avec les groupements  $COO^-$  protonés relatifs à la résine non chargée restante ;
- l'affinement du spectre EXAFS de la résine chargée requiert la présence d'au moins une molécule d'eau ou d'un groupement carboxylique monodenté pour faire converger le calcul.

Ces quatre postulats de départ ont permis de générer un modèle d'environnement moléculaire autour du cation uranyle présenté en Figure II-11.

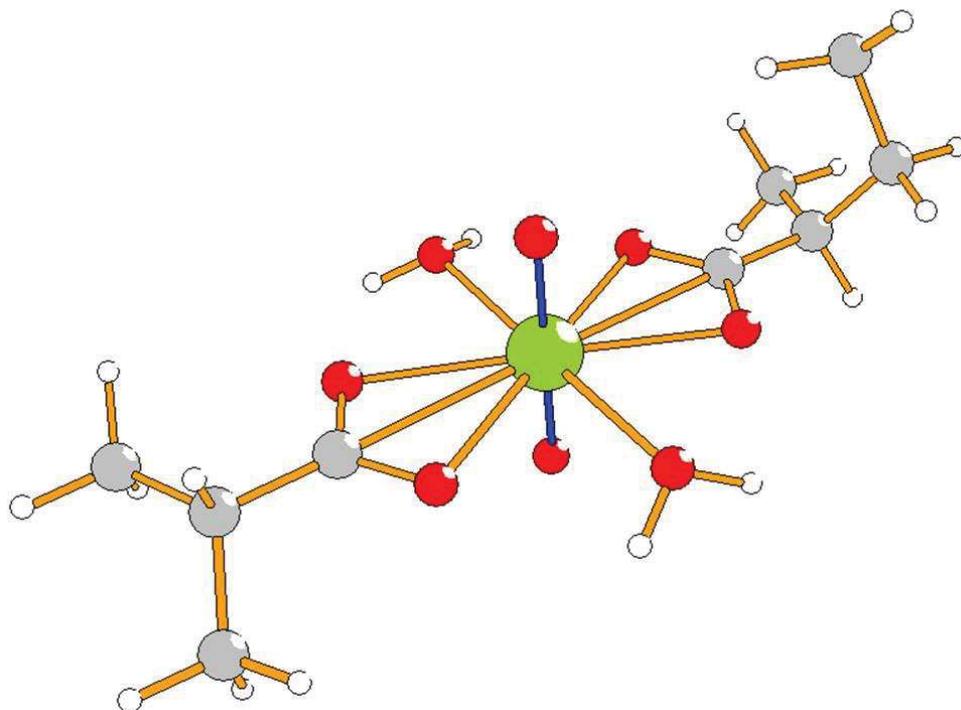


Figure II-11. Structure calculée obtenue pour définir l'environnement de l'élément U complexé dans la résine par modélisation, prenant en compte les résultats de spectroscopies IR et de XAS et représentant le modèle le plus stable en terme de gêne stérique. La nomenclature atomique est la suivante : vert – U ; rouge – O ; gris – C ; blanc – H ; liaison orange : simple ; liaison bleue : double.

Ce modèle de structure possède ainsi :

- deux ligands carboxyliques COO bidentés permettant la chélation du cation uranyle central. Ils sont reliés au reste du squelette polymère ;
- deux molécules d'eau libre situées dans le plan équatorial du cation uranyle.

La présence de deux groupements COO bidentés pour complexer le cation uranyle, associée à la géométrie tridimensionnelle du squelette polymère ne permet pas d'ajouter un ligand monodenté complexant autour du cation uranyle. Seules une ou deux molécules d'eau sont envisageables, en accord avec l'encombrement stérique généré autour de l'U au sein de la résine.

Par rapport aux modes de vibration IR précédemment discutés dans la partie 1.2.1, cela confirme l'attribution proposée pour les bandes identifiées. La bande non identifiée autour de  $1320\text{ cm}^{-1}$  correspond quant à elle à plusieurs modes de vibrations C-C, relatifs au squelette polymère, illustrant bien les changements organisationnels et les nouvelles contraintes associées, provoqués dans la résine par la complexation des cations uranyles.

Dans le but de valider ce modèle, les positions atomiques et les distances interatomiques correspondantes ont été générées afin de réaliser un nouvel affinement du spectre EXAFS expérimental de la résine chargée.

### 1.3.2. Affinement EXAFS obtenu à partir de la structure calculée

Les chemins atomiques générés par les positions atomiques du modèle calculé sont relativement semblables à ceux recensés pour l'acétate d'uranyle. Ils ont ensuite été pondérés selon les résultats du modèle : deux liaisons U=O relatives au cation uranyle, quatre liaisons U-O et deux distances U...C caractérisant les deux ligands COO bidentés, et enfin deux liaisons U-O relatives à la présence de deux molécules d'eau.

La Figure II-12 présente le spectre EXAFS expérimental pondéré en  $k^2$  comparé à l'affinement réalisé via l'utilisation du modèle acétate (en noir) et au nouvel affinement réalisé à partir du modèle calculé. La Figure II-13 présente l'équivalent en transformée de Fourier.

Les variations de distances induites par l'affinement du spectre à partir de l'environnement calculé par modélisation sont recensées dans le Tableau II-2.

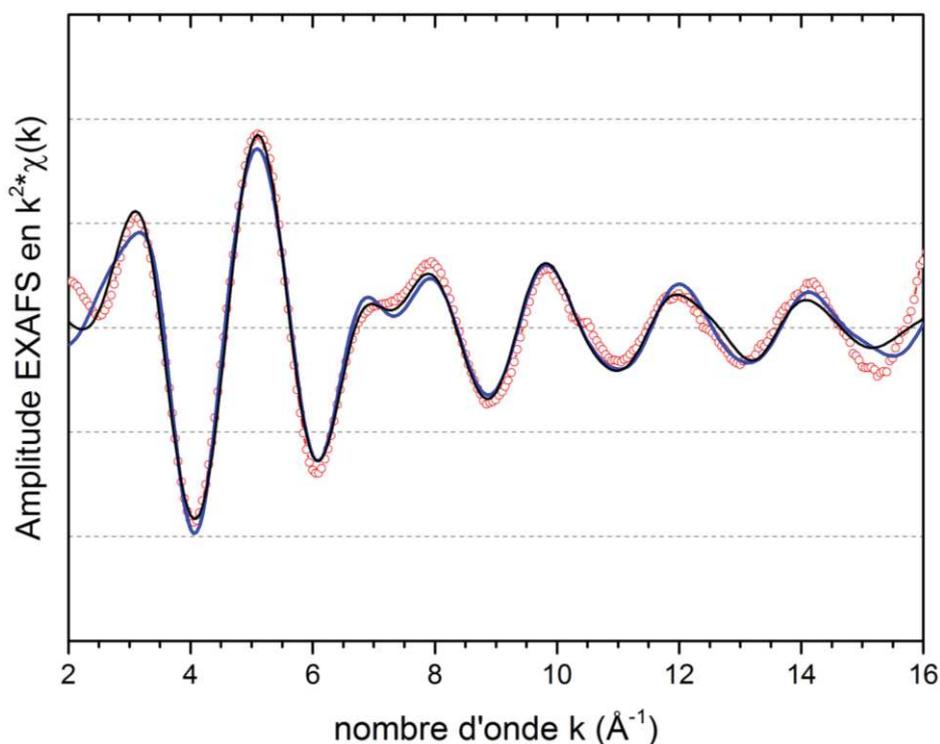


Figure II-12. Spectre EXAFS pondéré en  $k^2$  de la résine chargée en cations uranyles, enregistré au seuil  $L_{III}$  de l'U. Le spectre expérimental est tracé en points rouges. L'affinement avec l'acétate pour modèle est en ligne continue noire. L'affinement réalisé avec les positions calculées est en ligne continue bleue.

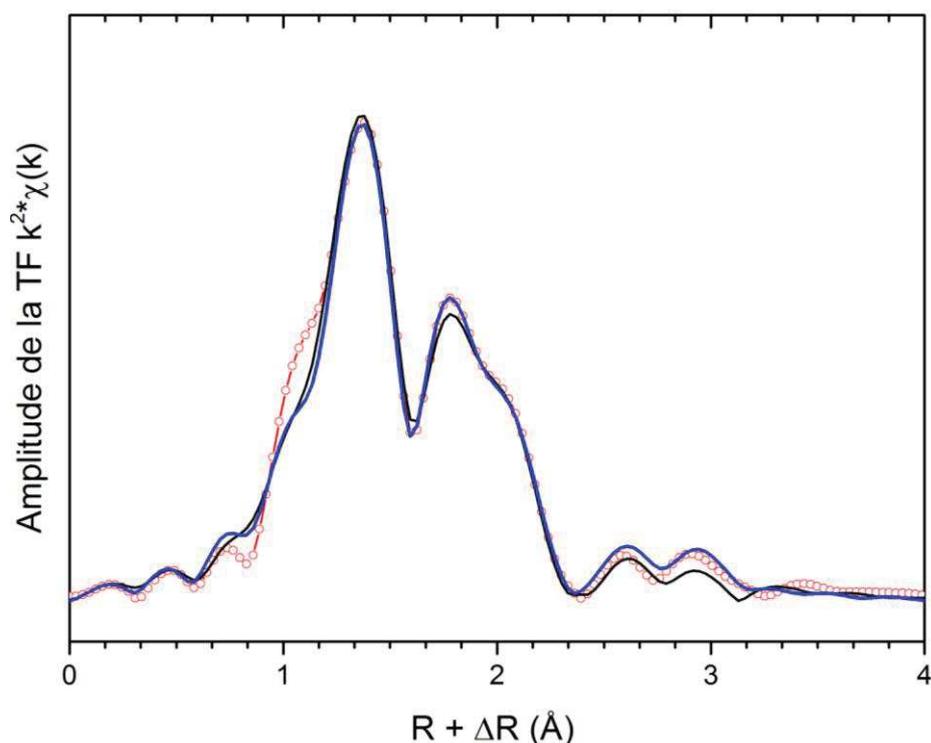


Figure II-13. Transformée de Fourier du spectre EXAFS pondéré en  $k^2$  de la résine chargée en cations uranyles, enregistré au seuil  $L_{III}$  de l'U. Les données expérimentales sont tracées en points rouges. L'affinement avec l'acétate pour modèle est en ligne continue noire. L'affinement réalisé avec les positions calculées est en ligne continue bleue.

Tableau II-2. Données EXAFS obtenues après l'affinement du spectre expérimental de la résine chargée en cations uranyles et comparaison avec les données calculées par modélisation moléculaire, pour le seuil U  $L_{III}$ .  $S_0^2$  est le facteur d'amplitude EXAFS,  $\Delta e_0$  représente le décalage en énergie au niveau du seuil,  $\epsilon$  la valeur de bruit moyen,  $R_{factor}$  est le facteur d'accord de l'affinement et  $\Delta\chi^2\nu$  le facteur de qualité associé. Les valeurs entre parenthèses représentent les incertitudes.

Type de liaison	Distance (Å)	Distance théorique (Å)	$\sigma^2$
2 U-O axial	1,77(1)	1,78	0,0013
4 U-O bidenté	2,38(1)	2,47	0,0047
2 U-O monodenté	2,51(1)	2,54	0,0018
2 U...C bidenté	2,87(1)	2,87	0,0045
<b><math>R_{factor} = 0,6 \%</math> ; <math>\Delta\chi^2\nu = 0,2</math> ; <math>S_0^2 = 0,9</math> ; <math>\Delta e_0 = 4,6</math> ; <math>\epsilon = 0,004</math></b>			

Les deux affinements réalisés à partir du modèle théorique de l'acétate et du modèle calculé conduisent ainsi à des résultats similaires, sans distinction particulière. Ce résultat vient donc confirmer l'environnement moléculaire proposé par modélisation, constitué de deux ligands COO bidenté complexant le cation uranyle et de deux molécules d'eau libres reliées à l'uranyle.

Concernant la faible présence de groupements carboxyliques monodentés complexant des cations uranyles, observée par spectroscopie IR, il est possible que ce type de complexation soit ponctuelle

dans la résine mais ne représente pas le modèle de complexation de l'uranyle le plus répandu dans la résine à savoir via deux groupements COO bidentés.

#### 1.4. Bilan

Cette première partie s'est focalisée sur l'étude de la structure des résines carboxyliques chargées en cations uranyles. Le mode de complexation du cation  $UO_2^{2+}$  dans la résine a ainsi pu être mis en évidence.

L'analyse du spectre XANES enregistré au seuil  $L_{III}$  de l'U sur la résine chargée, et sa comparaison avec l'acétate d'uranyle, référence synthétisée possédant les mêmes groupements fonctionnels COO, a révélé une valence similaire pour l'U présent dans les deux échantillons. L'allure du spectre est également identique pour la résine et la référence acétate, caractéristique d'une configuration uranyle pour l'U après chargement.

L'affinement du spectre EXAFS à partir des distances interatomiques définies dans le modèle de l'acétate d'uranyle a révélé une complexation du cation uranyle par deux ligands COO bidentés et la présence d'au moins une liaison U-O supplémentaire pouvant être attribuée de manière indéfinie à un groupement COO monodenté ou à une molécule d'eau. Ces résultats correspondent aux conclusions obtenues après l'interprétation du spectre IR obtenu sur la résine et sa comparaison avec celui provenant de la résine non chargée. La chélation par des ligands bidentés est ainsi suggérée via l'apparition des bandes correspondantes autour de  $1400\text{ cm}^{-1}$ , ainsi que la présence d'eau de structure et de groupements COO monodentés complexants. Le rendement partiel de fixation sur la résine (56 %) est ainsi justifié via la présence résiduelle sur le spectre de la résine chargée, de la bande caractéristique des groupements COOH, majoritaire sur le spectre avant fixation.

Pour confirmer les résultats obtenus par spectroscopies IR et par XAS, un calcul de modélisation moléculaire a permis de définir l'environnement optimal à partir des données expérimentales acquises. Il s'avère finalement que le complexe le plus stable autour du cation uranyle est constitué de deux ligands COO bidentés et de deux molécules d'eau. Ce modèle calculé est donc retenu pour la suite de l'étude et la caractérisation de la résine mixte chargée en cations  $UO_2^{2+}$  et  $Am^{3+}$ .

## 2. Caractérisation de la résine mixte chargée en cations uranyles et américium

La deuxième partie de ce chapitre se concentre sur l'étude de microsphères de résine carboxylique chargée en cations  $UO_2^{2+}$  et  $Am^{3+}$ , suivant un rapport atomique U/Am égal à 85/15. Cette résine constitue la matière de départ à la synthèse de microsphères d'oxyde  $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$  destinées à servir de précurseurs de pressage pour la fabrication de CCAm sous forme de pastilles frittées de même composition. Caractériser la structure des matériaux définissant la première étape de synthèse de ce procédé innovant permettant la production de ces compacts devient donc primordial pour comprendre d'où vient la formation d'un oxyde au cours de la première conversion thermique sous air qui suit.

### 2.1. Chargement de la résine en cations $UO_2^{2+}$ et $Am^{3+}$

Les microsphères de résine chargées caractérisées dans cette section proviennent d'un lot produit au cours de ce travail de doctorat, en mai 2014 en boîte à gants, au laboratoire L15. Une partie des résines chargées en cations actinides au cours de cette synthèse est également utilisée pour les caractérisations en température des deux traitements thermiques de conversion des résines en oxyde  $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$ , réalisées dans les chapitres III et IV.

#### 2.1.1. Paramètres de synthèse

Dans le cadre de cette synthèse, une résine carboxylique dénommée IMAC HP-333 (*Dow Chemicals, Rohm and Haas, France*) a été conditionnée après lavage par un chargement en contre-ions  $H^+$ , requis pour l'échange ionique avec les cations actinides. 374 mg de résine protonée ont ainsi été transférés dans une colonne BIORAD « econo column » de hauteur 10 cm et de diamètre 0,7 cm, puis ré-humidifiés à l'eau déminéralisée (Figure II-14). La hauteur du lit de résine humide correspondante équivaut à 3,4 cm. La capacité d'échange massique de la résine a été déterminée égale à 11,6 meq/g<sub>RHsèche</sub>.



Figure II-14. Photographie présentant une colonne BIORAD utilisée pour le chargement de la résine protonée en cations  $UO_2^{2+}$  et  $Am^{3+}$ , remplie préalablement de microsphères de résine lavées.

La solution de fixation préparée est également une solution ADUN dont les caractéristiques sont les suivantes : un volume total de 34,6 mL et un pH de 4,07. Les concentrations d' $Am^{3+}$  et d' $UO_2^{2+}$

sont égales à :  $[Am] = 18,1 \text{ mmol.L}^{-1}$  et  $[U] = 101,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ . Le rapport atomique  $Am/(U+Am)$  correspondant à la variable  $x$  de la solution solide est ainsi de 15,2 %.

Le passage de la solution sur la résine a été conduit en mode recirculation de haut en bas au sein de la colonne. L'homogénéisation de la solution au cours de l'échange d'ions s'est fait par agitation de cette dernière dans le bêcher la contenant. La circulation était assurée par une pompe péristaltique (débit de  $3 \text{ ml.min}^{-1}$ ).

La mesure du pH lors de l'échange d'ions a permis de suivre l'avancée de la fixation au cours du temps. Le relargage progressif des contre-ions  $H^+$  correspondant à l'échange cationique, et donc à la fixation des espèces  $UO_2^{2+}$  et  $Am^{3+}$  conduit ainsi à un abaissement progressif du pH jusqu'à obtention de l'équilibre. 5 h ont ainsi été nécessaires pour que le pH se stabilise autour de 2,9, marquant la fin de la fixation des cations actinides.

L'éluat a été analysé après échange. Il révèle un rapport  $Am/(U+Am)$  très proche de celui de départ (*i.e.* 15,5 %). Ce rapport inchangé montre qu'aucune des deux espèces n'a été fixée de manière préférentielle au niveau des sites échangeurs de la résine. La fixation des deux espèces peut être ainsi considérée comme congruente pour cette synthèse.

Faire la différence entre la quantité d'Am et d'U présents dans la composition de la charge initiale et dans celle de l'éluat permet de déterminer la quantité équivalente de cations chargée dans la résine : 0,16 mmol d'Am pour 0,97 mmol d'U. L'efficacité de l'échange est ainsi égal à 56,1 %, valeur proche des rendements de fixation déjà calculés pour de précédents échanges du même type [2,1]. Ce bilan molaire a été confirmé par la dissolution de microsphères d'oxyde  $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$  issues de conversion thermique d'un petit lot de résines chargées, conduisant à l'obtention d'une répartition identique au sein du composé.

### 2.1.2. Caractéristiques de la résine après échange ionique

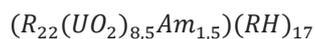
Une fois l'échange terminé, la résine est rincée puis essorée et séchée par pompage, à l'aide d'une pompe à vide branchée sur la colonne, pour pouvoir les faire rouler afin de les transférer hors de la colonne. La résine est ensuite séchée à 380 K pendant 2 h 30 dans un four tubulaire, pour permettre à l'eau résiduelle emprisonnée dans le polymère de s'évacuer, contrairement à l'eau de structure. La masse totale de résine pesée après ce séchage est finalement égale à 636 mg.

La prise de masse de la résine entre la résine sèche protonée avant échange (374 mg) et après fixation et séchage (636 mg) représente un  $\Delta m$  égal à 262 mg, correspondant au nombre de moles suivants, en supposant une fixation congruente préalablement établie :

$$n = \frac{\Delta m}{((0,85 \times M_U) + (0,15 \times M_{Am}) - (2,15 \times M_H))} = \frac{0,262}{((0,85 \times 238) + (0,15 \times 241) - (2,15 \times 1))} = 1,11 \text{ mol} \quad (12)$$

Le nombre de sites utiles, protonés  $H^+$ , requis par la résine pour fixer les cations  $UO_2^{2+}$  et  $Am^{3+}$  peut être estimé à partir de leur charge et de leur répartition molaire, en considérant 1,5 moles fixées d'Am dans la résine et 8,5 moles correspondantes d'U :  $(2 \times 8,5) + (3 \times 1,5) = 21,5$  soit 22 sites.

Connaissant le rendement d'exploitation de la résine au cours de l'échange, le nombre de sites non échangés, sous forme  $H^+$ , est considéré égal à :  $\frac{22}{0,56} - 22 = 17,3$  ; soit 17 sites non utilisés restés protonés. La formulation de la résine peut ainsi s'écrire de la manière suivante :



où R représente un motif de résine carboxylique.

La caractérisation de la résine après synthèse a permis de vérifier que le rapport atomique Am/(U+Am) expérimental s'approchait des 15 % requis, *i.e.*, 15,5 %at. La quantification des espèces cationiques dans l'éluat et dans le matériau dissous a contribué à la vérification du succès de la synthèse de résines carboxyliques en cations  $UO_2^{2+}$  et  $Am^{3+}$ . Ces analyses ont donc permis de s'assurer que ces résines feraient de bons précurseurs pour la fabrication de CCAM, comme défini par l'objectif initial de ces synthèses. Les caractérisations structurales qui suivent, sur le matériau polymère chargé, contribuent ainsi à l'obtention d'information sur la répartition des espèces U et Am dans les microsphères de résine échangeuse d'ions.

Finalement, à la vue du rendement de l'échange, très proche de celui obtenu pour la résine chargée uniquement en cations uranyles, et de l'identification d'une fixation congruente, il peut être considéré que la dispersion des cations dans la résine est similaire à celle de la résine chargée en  $UO_2^{2+}$  purs. L'approximation suivante peut donc être faite : la distance séparant les cations actinides est proche de 6 Å.

## 2.2. Caractérisations structurales de la résine chargée en cations $UO_2^{2+}$ et $Am^{3+}$ par spectroscopie d'absorption des rayons X

Afin de définir au mieux l'environnement atomique des cations U et Am dans la résine carboxylique, des mesures de spectroscopie d'absorption des rayons X ont été réalisées sur l'échantillon de résine. Les spectres XANES et EXAFS correspondants sont analysés dans cette partie, permettant dans le premier cas d'obtenir la valence de l'U et de l'Am dans la résine, et dans le second cas de reconstituer les premières sphères de coordination des deux espèces.

La résine utilisée dans le cadre de ces expériences a attendue six mois avant analyse, et présente une perte de masse d'environ 8 % au moment de la pesée correspondant à la préparation des échantillons pour les analyses XAS. Cette variation de masse peut être attribuée à un phénomène de radiolyse dû à l'auto-irradiation de l'Am au sein du polymère. Les analyses EXAFS permettront ainsi de voir si le proche environnement des deux cations, et notamment de l'Am, ont été impactés par ce phénomène, via la présence attendue d'un désordre important. Il est également intéressant de comparer les résultats pour le seuil de l'U à ceux obtenus dans le cas de la résine uniquement

chargée en cations uranyles, afin de mettre en évidence un éventuel effet de l'auto-irradiation de l'Am au niveau de la première sphère de coordination de l'U.

Les mesures de spectroscopie d'absorption des rayons X présentées dans les deux sections suivantes ont été réalisées sur des microsphères de résine chargée en cations  $\text{UO}_2^{2+}$  et  $\text{Am}^{3+}$ . L'échantillon de résine correspondant a été broyé sous forme de poudre et dilué dans du nitrure de bore pour produire des pastilles permettant un enregistrement des spectres d'absorption en transmission et en fluorescence. Leur conditionnement a nécessité un protocole particulier associé à la manipulation d'échantillons radioactifs hors boîtes à gants, *i.e.* sur un synchrotron. La préparation des échantillons et le dispositif expérimental utilisé sont ainsi expliqués en détail en annexe, page 222. Les spectres ont été collectés à température ambiante ( $T_a$ ) sur la ligne de lumière MARS (*Multi-Analyses on Radioactive Samples*) sur le synchrotron SOLEIL.

### 2.2.1. XANES

Le spectre XANES enregistré au seuil  $L_{III}$  de l'U pour la résine carboxylique chargée en cations  $\text{UO}_2^{2+}$  et  $\text{Am}^{3+}$  est présenté en Figure II-15 et la dérivée correspondante en Figure II-16. Le spectre est comparé à la référence d'acétate d'uranyle dont les caractéristiques ont été précédemment détaillées en 1.2.2.1. De même que pour la résine uniquement chargée en cations uranyles, l'U de la résine mixte possède un spectre XANES relativement similaire à celui de l'acétate d'uranyle, caractéristique d'une valence +VI pour cet élément.

La comparaison des deux dérivées révèle une intersection proche pour les deux composés au niveau de l'axe des abscisses confirmant la position similaire des deux maxima d'absorption caractéristique de la valence prise par l'élément, observée sur la Figure II-15. Sachant que l'U de l'acétate d'uranyle possède une valence +VI, l'U au sein de la résine mixte chargée en  $\text{UO}_2^{2+}$  et  $\text{Am}^{3+}$  peut être considéré à la même valence.

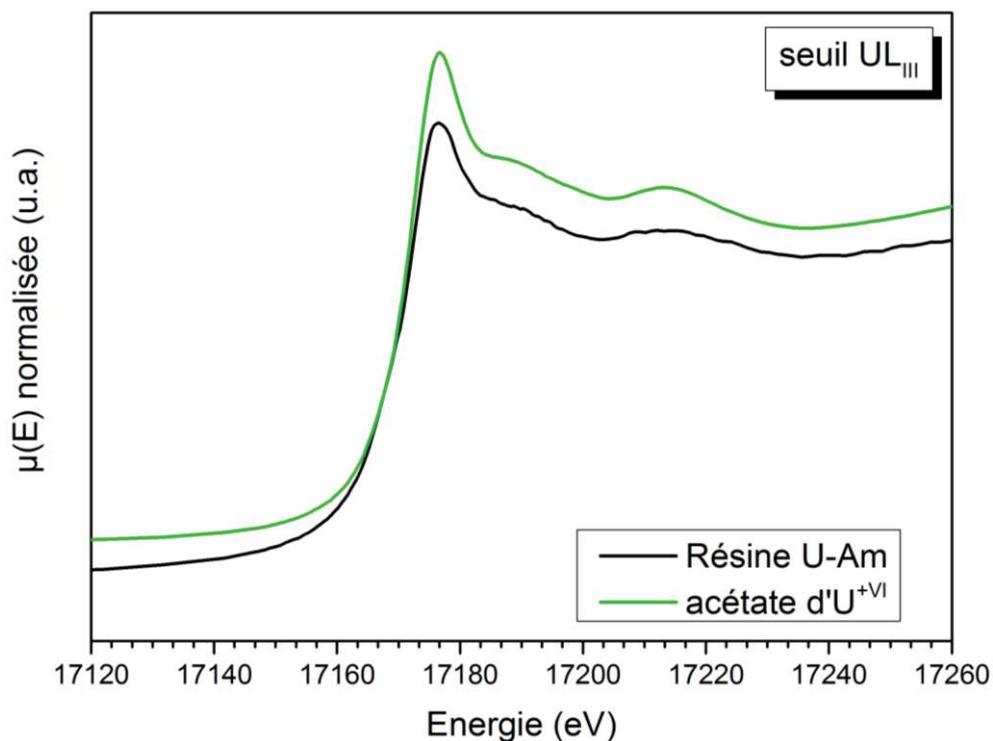


Figure II-15. Spectres XANES normalisés enregistrés à  $T_a$  au seuil  $L_{III}$  de l'U pour la résine carboxylique chargée en cations  $UO_2^{2+}$  et  $Am^{3+}$ , en noir, ainsi que pour la référence acétate en vert.

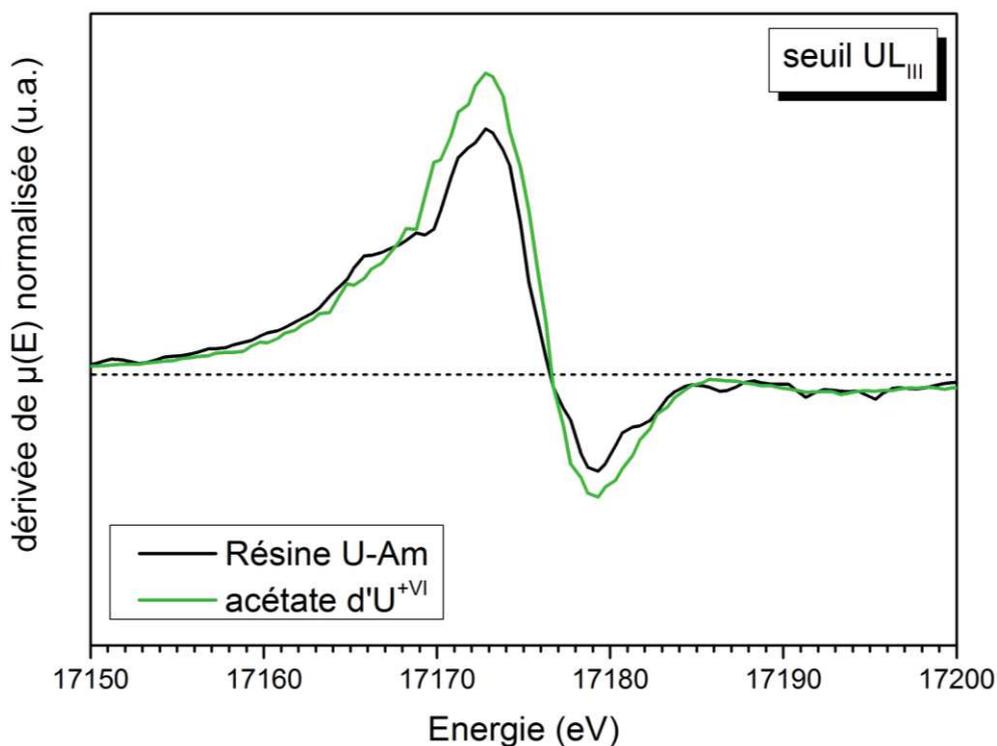


Figure II-16. Dérivées des spectres XANES normalisés enregistrés à  $T_a$  au seuil  $L_{III}$  de l'U pour la résine carboxylique chargée en cations  $UO_2^{2+}$  et  $Am^{3+}$ , en noir, ainsi que pour la référence acétate en vert.

Du point de vue du XANES, l'U de la résine chargée en cations uranyles seuls et celui de la résine mixte possède donc la même valence +VI et une allure de spectre similaire, proche de celui de l'acétate, présageant d'un environnement proche via l'analyse et l'affinement du spectre EXAFS.

En revanche, le spectre expérimental enregistré pour la résine mixte est plus bruité que celui de la référence acétate et de la résine chargée en  $UO_2^{2+}$ , s'expliquant par un enregistrement des données à température ambiante, sans refroidissement en cryostat à 15 K, permettant d'éliminer une grande partie du bruit dû à l'agitation thermique des atomes. Cette considération est également valable pour le spectre expérimental de la résine mixte U-Am, enregistré au seuil  $L_{III}$  de l'Am et dont les spectres références utilisés comme points de comparaison ont été acquis à 15 K.

Le spectre expérimental enregistré sur la résine mixte au seuil  $L_{III}$  de l'Am est ainsi présenté en Figure II-17 et sa dérivée en Figure II-18. L'ion américium présent en solution étant à la valence +III, il semble donc logique qu'il possède la même valence une fois complexé dans la résine. Il est cependant nécessaire de vérifier cette hypothèse. Le spectre enregistré est comparé à deux références, un Am tétravalent cristallisé dans l'oxyde  $AmO_2$ , et un Am reconnu trivalent, cristallisé dans un oxalate mixte à base d'U et d'Am. Cette dernière référence est un composé mixte, possédant un rapport atomique U/Am égal à 90/10 et récemment caractérisé par Arab-Chapelet *et al.* Sa formule développée est la suivante :  $M_{2,2}U^{+IV}_{1,8}Am^{+III}_{0,2}(C_2O_4)_5 \cdot nH_2O$  ( $M = H_3O^+$  et  $N_2H_5^+$ ) [196]. Par souci de simplification, ce composé sera appelé oxalate d'(U,Am) pour le reste du manuscrit.

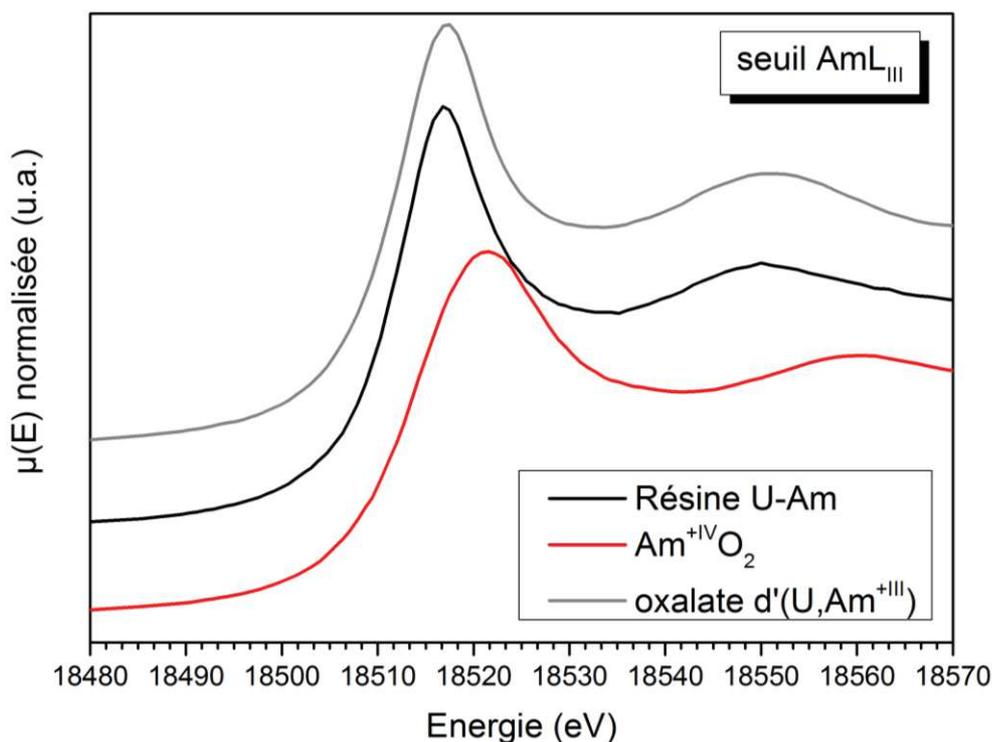


Figure II-17. Spectres XANES normalisés enregistrés à  $T_a$  au seuil  $L_{III}$  de l'Am pour la résine carboxylique chargée en cations  $UO_2^{2+}$  et  $Am^{3+}$ , en noir, ainsi que pour deux références : l'oxyde  $AmO_2$  (rouge) et un oxalate d'(U,Am) (gris).

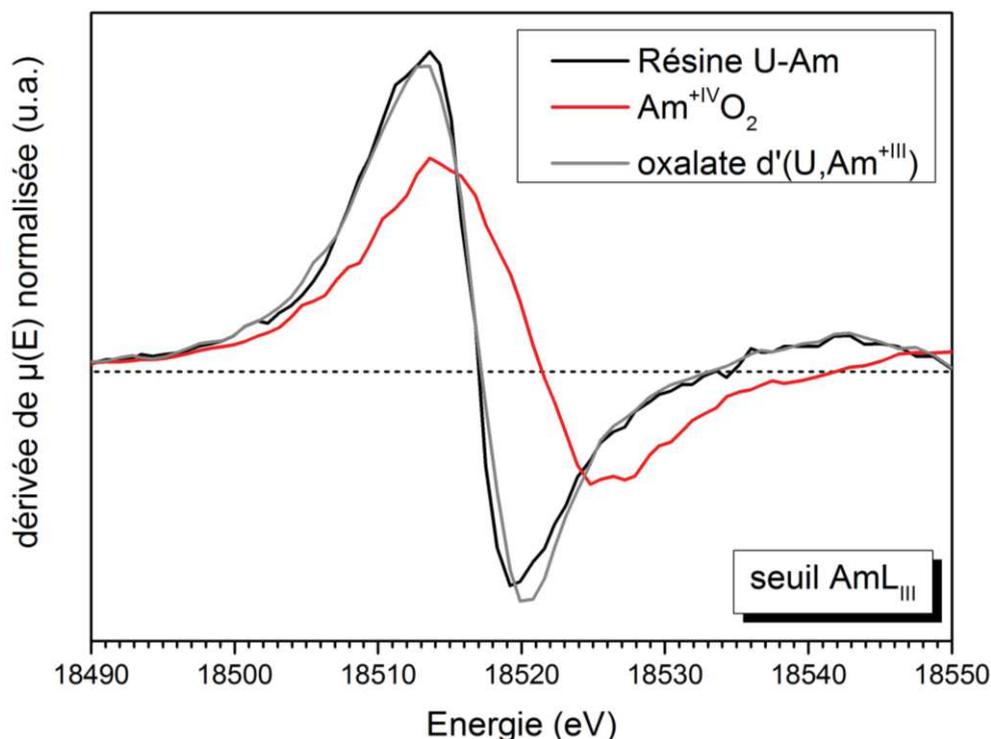


Figure II-18. Dérivées des spectres XANES normalisés enregistrés à  $T_a$  au seuil  $L_{III}$  de l'Am pour la résine carboxylique chargée en cations  $UO_2^{2+}$  et  $Am^{3+}$ , en noir, ainsi que pour deux références : l'oxyde  $AmO_2$  (rouge) et un oxalate d'(U,Am) (gris).

L'observation des trois spectres XANES montre que l'échantillon de résine mixte possède un Am dont l'allure du spectre XANES est relativement similaire à celui d'un Am à la valence +III. De plus, l'intersection de la dérivée du spectre expérimental de la résine chargée en cations  $UO_2^{2+}$  et  $Am^{3+}$  est située à la même énergie que celle de la dérivée du spectre de l'oxalate d'(U,Am), confirmant une valence trivalente pour les deux composés.

Du point de vue du XANES, l'Am peut être défini comme de valence +III après complexation dans la résine. L'affinement des spectres EXAFS qui suit, permet désormais de reconstituer son environnement proche et de mettre en évidence un possible endommagement important du polymère autour du cation, dû à un effet d'auto-irradiation de l'Am.

### 2.2.2. EXAFS

L'enregistrement du spectre EXAFS de la résine chargée en cations  $UO_2^{2+}$  et  $Am^{3+}$  s'est fait en même temps que celui du spectre XANES, au seuil  $L_{III}$  de l'U et de l'Am, à  $T_a$ , sur la ligne MARS du synchrotron SOLEIL. Les détails de l'acquisition et du traitement de données sont présentés en annexe, pages 219 et 222.

Concernant le seuil de l'uranium, la Figure II-19 présente le spectre expérimental et l'affinement associé en fonction du nombre d'onde  $k$ , tandis que la Figure II-20 présente la transformée de Fourier correspondant au spectre EXAFS enregistré et l'affinement réalisé. Ce spectre se révèle, dans le domaine des grands nombres d'onde, beaucoup plus bruité que le spectre enregistré à 15 K sur la

ligne ROBL (*Rosendorf Beamline*) de l'ESRF pour la résine chargée en cations uranyles purs. Les informations contenues aux grands nombres d'onde sont donc de moindre qualité pour le spectre enregistré au seuil  $L_{III}$  pour la résine mixte chargée en cations uranyles et américium, en comparaison du spectre EXAFS caractéristique de la résine uniquement chargée en cations uranyles.

Les distances interatomiques issues du modèle moléculaire calculé précédemment, définissant l'environnement optimal autour du cation uranyle complexé dans la résine, ont été utilisées comme bases de l'affinement du nouveau spectre EXAFS caractéristique de la première sphère de coordination de l'U dans la résine mixte chargée en  $UO_2^{2+}$  et en  $Am^{3+}$ . Le modèle de départ comprend donc autour de l'U deux doubles liaisons U=O, l'assimilant à un cation uranyle, deux groupements carboxyliques COO bidentés complexants et deux molécules d'eau libres. Les distances issues de l'affinement sont ainsi comparées au modèle calculé dans le Tableau II-3, rassemblant l'intégralité des paramètres affinés et caractéristiques de l'affinement. Le modèle calculé utilisé a ainsi très bien fonctionné pour faire converger ce dernier, s'illustrant par des facteurs d'accord très bas malgré l'aspect bruité initial du spectre (2,8 % au lieu de 0,4-0,6 %). Au sein de la résine chargée en cations uranyles et Am, la signature EXAFS de l'élément U traduit donc bien la présence de ce dernier sous la forme d'un uranyle entouré de deux ligands COO bidentés, permettant la chélation du cation dans la résine. L'affinement ne converge qu'en déclarant une distance relative à deux liaisons U-O supplémentaires, associée à la présence d'eau de structure. Pour rappel, la modélisation moléculaire a précédemment montré qu'il était difficile de relier cette distance à un groupement monodenté COO, ceci s'expliquant par un encombrement stérique trop important au niveau du réseau tridimensionnel de chaînes polymères.

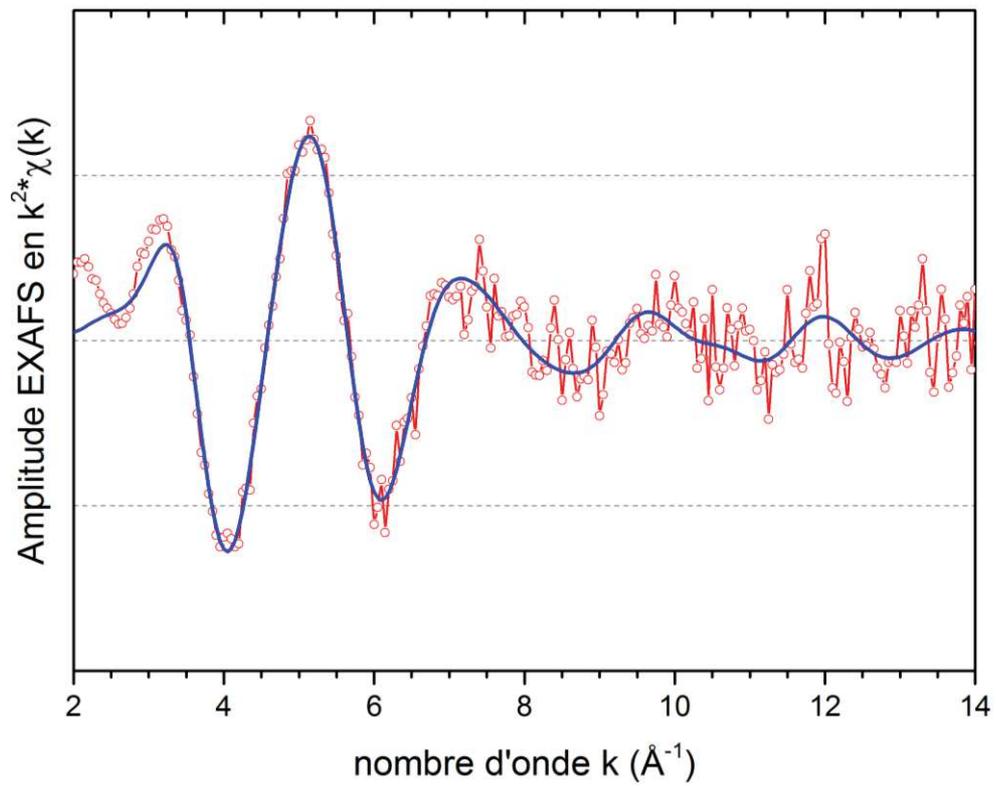


Figure II-19. Spectre EXAFS pondéré en  $k^2$  pour résine chargée en cations uranyles et américium, enregistré au seuil  $L_{III}$  de l'U. Le spectre expérimental est tracé en points rouge. L'affinement réalisé avec les positions calculées est en ligne continue bleue.

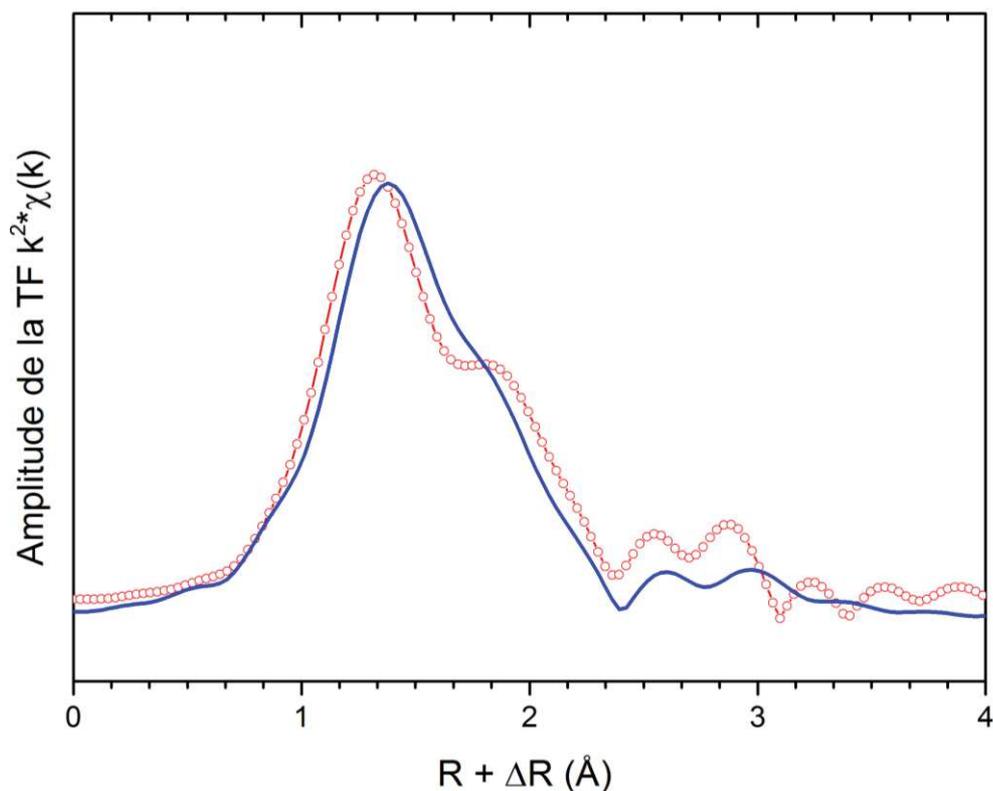


Figure II-20. Transformée de Fourier du spectre EXAFS pondéré en  $k^2$  pour résine chargée en cations uranyles et américium, enregistré au seuil  $L_{III}$  de l'U. Les données expérimentales sont tracées en points rouge. L'affinement réalisé avec les positions calculées est en ligne continue bleue.

Tableau II-3. Données EXAFS obtenues après l'affinement du spectre expérimental de la résine chargée en cations uranyles et américium et comparaison avec les données calculées par modélisation moléculaire, pour le seuil U  $L_{III}$ .  $S_0^2$  est le facteur d'amplitude EXAFS,  $\Delta e_0$  représente le décalage en énergie niveau du seuil,  $\epsilon$  la valeur de bruit moyen,  $R_{factor}$  est le facteur d'accord de l'affinement et  $\Delta\chi^2v$  le facteur de qualité associé. Les valeurs entre parenthèses représentent les incertitudes.

Type de liaison	Distance (Å)	Distance théorique	$\sigma^2$
2 U-O axial	1,80(1)	1,78	0,0062
4 U-O bidenté	2,34(1)	2,47	0,0090
1 U-O monodenté	2,52(1)	2,54	0,0056
2 U...C bidenté	2,87(1)	2,87	0,0078
<b><math>R_{factor} = 2,8 \%</math> ; <math>\Delta\chi^2v = 0,8</math> ; <math>S_0^2 = 0,9</math> ; <math>\Delta e_0 = 4,4</math> ; <math>\epsilon = 0,006</math></b>			

En ce qui concerne le seuil  $L_{III}$  de l'Am, le tracé du spectre EXAFS et de son affinement sont présentés en Figure II-21, tandis que l'équivalent en transformée de Fourier est tracé en Figure II-22. Le spectre expérimental enregistré au seuil de l'Am est beaucoup moins bruité que celui de l'U, alors que les deux seuils ont été enregistrés successivement sur un même échantillon à  $T_a$ . En termes de nombre d'onde, le bruit sur le spectre commence à être conséquent à partir de  $6 \text{ \AA}^{-1}$  pour le seuil de

l'U, alors qu'il faut attendre  $8 \text{ \AA}^{-1}$  pour le seuil de l'Am. En comparaison, l'information issue des grands nombres d'onde est donc meilleure pour l'Am que pour l'U.

Considérant le traitement des données, un modèle structural différent a dû être défini pour l'affinement du spectre expérimental enregistré au seuil  $L_{III}$  de l'Am. En effet, l' $\text{Am}^{3+}$  ne peut pas être complexé de la même manière que l'U dans la résine. La première différence réside au niveau de la distance relative aux deux doubles liaisons oxygène entourant l'U. L'Am n'étant pas présent dans la résine sous la forme -yle, du fait de sa valence +III, les chemins interatomiques correspondants doivent être retirés. Concernant la complexation par les groupements COO de la résine, selon une configuration bidentée ou monodentée, le modèle utilisé pour l'affinement s'est inspiré de la coordination d'un cation  $\text{Am}^{3+}$  dans un oxalate, défini par Tamain *et al.* [197]. Dans ce cas, l'Am est complexé par trois ligands oxalate bidentés et hydraté par trois molécules d'eau. Le même schéma a ainsi été reproduit pour l'affinement en adaptant les ligands oxalate  $\text{C}_2\text{O}_4$  en COO. Les trois molécules d'eau ont été définies par trois distances U-O simples similaires. N'ayant pas de référence de distances particulières pour ce type de chélation, les distances associées aux trois chemins interatomiques définis au départ de l'affinement étaient de  $2,5 \text{ \AA}$  pour les deux distances U-O (COO bidenté et molécule d'eau) et  $2,7 \text{ \AA}$  pour la distance U...C du groupement carboxylique bidenté. Ces valeurs sont en accord avec l'ordre de grandeur des distances interatomiques définies pour la structure du citrate d' $\text{Am}^{3+}$  révélant le même type de chélation pour l'Am [198]. Aucune distance théorique de référence n'est donc définie dans le tableau rapportant les paramètres de l'affinement pour le spectre enregistré au seuil de l'américium (Tableau II-4).

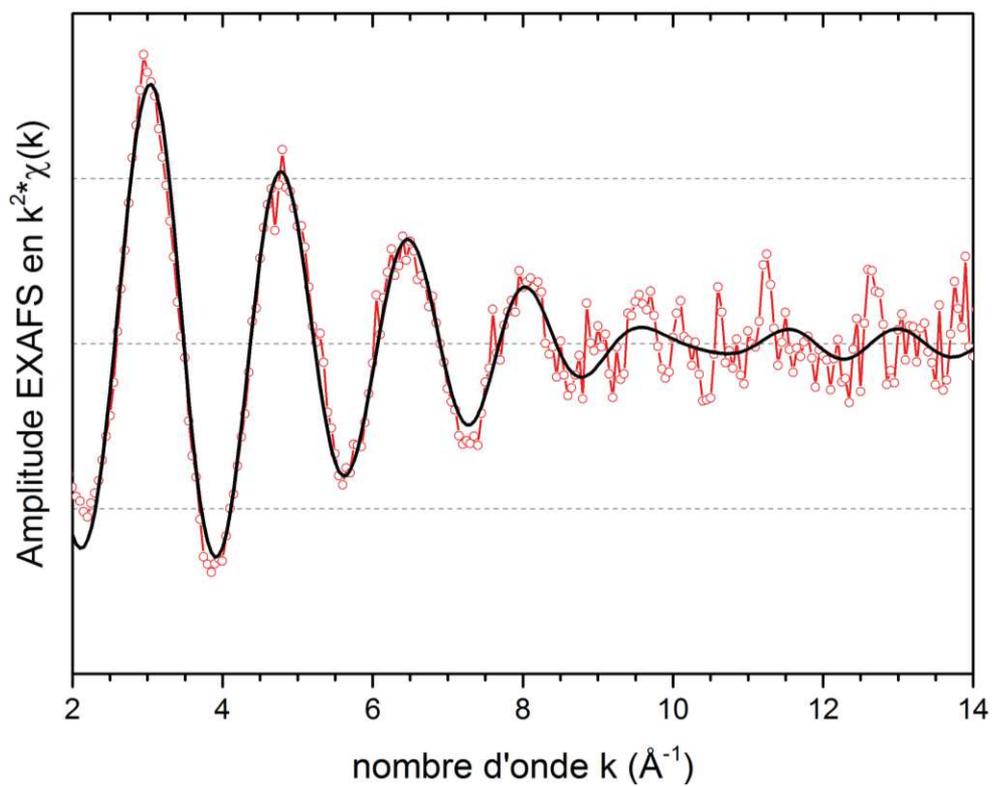


Figure II-21. Spectre EXAFS pondéré en  $k^2$  pour résine chargée en cations uranyles et américium, enregistré au seuil  $L_{III}$  de l'Am. Le spectre expérimental est tracé en points rouge. L'affinement réalisé est en ligne continue noire.

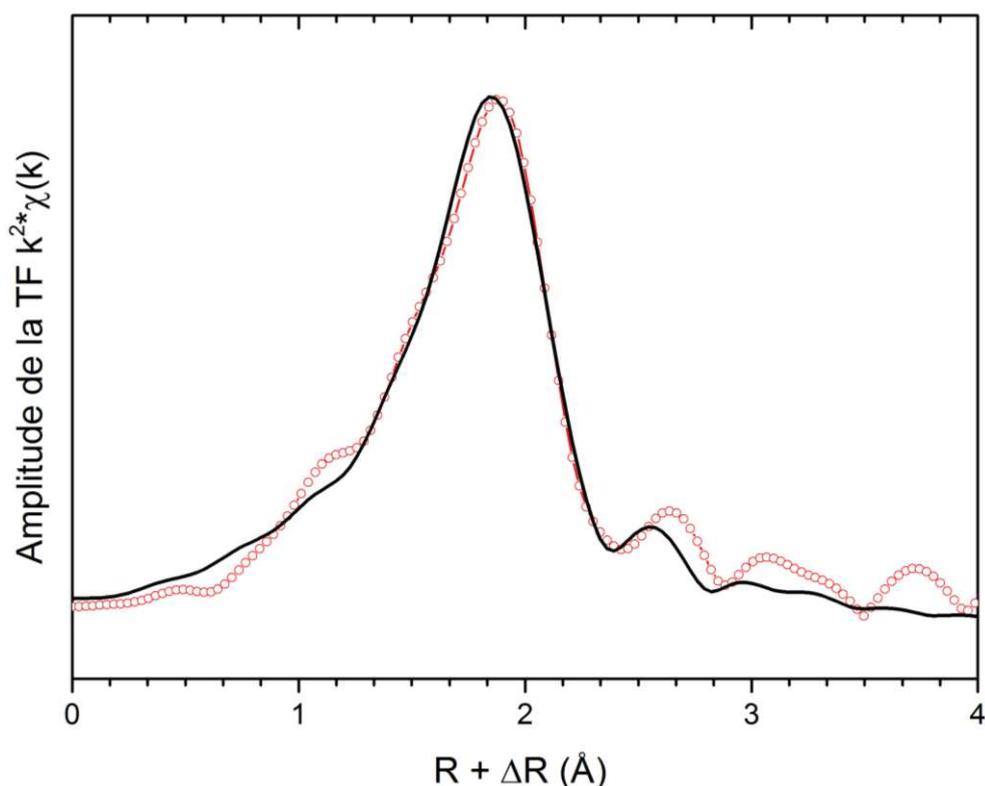


Figure II-22. Transformée de Fourier du spectre EXAFS pondéré en  $k^2$  pour résine chargée en cations uranyles et américium, enregistré au seuil  $L_{III}$  de l'Am. Le spectre expérimental est tracé en points rouges. L'affinement réalisé est en ligne continue noire.

Tableau II-4. Données EXAFS obtenues après l'affinement du spectre expérimental de la résine chargée en cations uranyles et américium, pour le seuil Am  $L_{III}$ .  $S_0^2$  est le facteur d'amplitude EXAFS,  $\Delta e_0$  représente le décalage en énergie niveau du seuil,  $\varepsilon$  la valeur de bruit moyen,  $R_{factor}$  est le facteur d'accord de l'affinement et  $\Delta\chi^2v$  le facteur de qualité associé. Les valeurs entre parenthèses représentent les incertitudes.

Type de liaison	Distance (Å)	$\sigma^2$
6 Am-O bidenté	2,56(1)	0,0081
3 Am-O monodenté	2,41(1)	0,0036
3 Am...C bidenté	2,91(1)	0,0168
<b><math>R_{factor} = 1,1\%</math> ; <math>\Delta\chi^2v = 0,4</math> ; <math>S_0^2 = 1,0</math> ; <math>\Delta e_0 = 5,1</math> ; <math>\varepsilon = 0,006</math></b>		

Le modèle proposé et testé à partir de la complexation de l'Am<sup>3+</sup> par des ligands oxalates a permis de faire rapidement converger l'affinement, et d'obtenir de faibles valeurs pour les facteurs d'accord. Les distances interatomiques appartiennent à la gamme de distances définie pour ce type de chélation [197,198]. Ainsi, les trois chemins associés à la présence d'eau de structure possèdent la plus petite distance Am-O (2,41 Å), tandis que les 6 distances Am-O relatives aux trois groupements carboxyliques complexants sont un peu plus élevées (2,56 Å). Cet ordre de grandeur reste proche des distances mises en évidence autour du cation uranyle, de même pour le chemin U...C à 2,91 Å.

D'autres modes de complexation ont été testés pour l'affinement, en faisant varier la quantité de groupement COO bidentés, et en introduisant la présence de groupements monodentés, mais aucune configuration n'a permis d'obtenir de meilleurs facteurs d'accord que ceux de la configuration retenue. A titre d'exemple, le  $\Delta\chi^2_v$  passe de 0,4 à 5, en supprimant les distances relatives aux ligands bidentés et en passant à une complexation totalement monodenté, faisant intervenir d'autres distances et la contribution de plus de chemins U...C (6 au lieu de 3).

Pour résumer, l' $\text{Am}^{3+}$  fixé au sein de la résine carboxylique semble être complexé par trois ligands COO bidentés, et entouré de trois molécules d'eau. Du point de vue de l'encombrement stérique induit par la présence de trois groupements bidentés, la chélation peut être envisagée par trois chaînes polymères différentes, ou éventuellement par deux chaînes polymères se faisant face, la première utilisant deux groupements COO, et la seconde un seul. Cela entraîne cependant certainement une contrainte locale sur la chaîne polymère utilisant deux fonctions carboxyliques, induite par l'angle entre les deux atomes d'O pour chaque groupement complexant.

Un calcul de modélisation a finalement été effectué par D. Guillaumont pour simuler l'environnement de l'Am mis en évidence et confirme le modèle défini par EXAFS. Les trois ligands COO requis proviennent de trois chaînes libres les unes par rapport aux autres et conduisent à la formation d'un complexe comme illustré dans la Figure II-23.

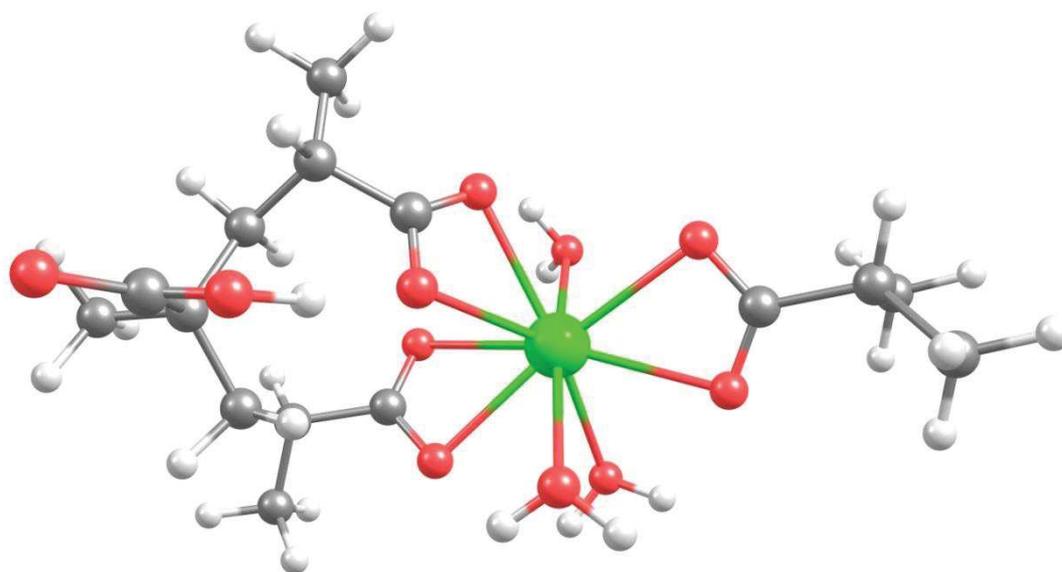


Figure II-23. Structure calculée obtenue pour définir l'environnement du cation Am complexé dans la résine par modélisation, prenant en compte les résultats de l'EXAFS et confirmant la chélation par trois ligands COO bidentés. La nomenclature atomique est la suivante : vert – Am ; rouge – O ; gris – C ; blanc – H.

En conclusion, l'affinement des spectres EXAFS associés aux éléments U et Am au sein de la résine chargée a permis de mettre en évidence plusieurs caractéristiques : un environnement similaire entre l'U dans la résine uniquement chargée en cations uranyles et celui présent dans la résine mixte étudiée dans cette partie. Malgré une qualité de spectre moins bonne à l'enregistrement pour cette

dernière, les résultats de l'affinement associé permettent de conclure que l'U possèdent un environnement similaire dans les deux résines. L'affinement des distances interatomiques et des chemins associés autour de l'Am dans la résine mettent en évidence une chélation similaire à celle obtenue dans un oxalate à base d'Am. L'influence de l'auto-irradiation de l'Am au sein de la résine n'a cependant pas été décelable par cette étude de spectroscopie, notamment pour l'Am, via la qualité des spectres enregistrés et des affinements obtenus, caractéristiques d'un environnement reproductible et bien défini autour des cations U et Am. Si une perte de masse d'environ 8 % a été notée au cours du stockage de la résine, entre la synthèse de la résine et la fabrication des échantillons pour les analyse XAS, témoignant de la radiolyse au sein de l'échantillon, cet effet ne semble pas impacter la formation d'un complexe ionique formés autour des cations. Une modification du type de complexe est cependant envisageable mais nécessiterait une étude spécifique à l'enregistrement de spectres XAS sur des résines à différents stades de vieillissement.

Finalement, il peut être précisé que, comme pour la résine uniquement chargée en cations uranyles, aucune contribution atomique n'est relevée pour des distances supérieures à 3 Å. Cette donnée est en accord avec la dispersion des cations dans la résine et leur éloignement moyen à hauteur de 6 Å, empêchant d'enregistrer un signal correspondant à une distance U...U.

### 2.3. Bilan

Cette partie a permis de caractériser, du point de vue de la spectroscopie d'absorption des rayons X, la résine chargée en cations  $\text{UO}_2^{2+}$  et  $\text{Am}^{3+}$ , selon un rapport atomique U/Am de 85/15.

Dans un premier temps, l'analyse des spectres XANES et la comparaison avec les références identifiées au seuil  $L_{III}$  de l'U et de l'Am a permis de mettre en évidence un uranium à la valence +VI face à un Am trivalent. Le degré d'oxydation +VI de l'U est ainsi en accord avec la complexation d'un cation uranyle au sein de la résine. L'Am sous forme cationique est également connu pour se complexer au degré d'oxydation +III en solution.

Dans un second temps, l'affinement des spectres EXAFS a conduit à la détermination de l'environnement proche des cations U et Am dans la résine, et ce, via la définition des distances interatomiques associées à des liaisons moléculaires. L'U semble ainsi entouré de deux fonctions carboxyliques et de deux molécules d'eau, de la même manière que l'U complexé au sein de la résine uniquement chargée en cations uranyles. L'Am quant à lui, présente une complexation typique d'autres structures déjà étudiées (oxalate, citrate), via la présence de trois ligands COO bidentés, et une hydratation à hauteur de trois molécules d'eau.

### 3. Conclusion du chapitre II

Ce premier chapitre s'est attaché à comprendre le mode de fixation des cations actinides  $\text{UO}_2^{2+}$  et  $\text{Am}^{3+}$  dans la résine carboxylique protonée. Dans un premier temps, la caractérisation d'une résine chargée uniquement en cations uranyles a permis de se focaliser sur la complexation de ce cation, en s'affranchissant de la présence de l'Am au sein du polymère. Deux types de spectroscopie ont été utilisées pour caractériser la structure de la résine après échange : la spectroscopie IR et le XAS.

La combinaison de ces deux méthodes a conduit à l'obtention des résultats qui suivent. Le spectre XANES de la résine chargée en cations uranyles a été enregistré au seuil  $L_{III}$  de l'U, et comparé à l'acétate d'uranyle, référence synthétisée et utilisée pour sa structure proche de la résine via la présence de groupes fonctionnels COO complexant l'ion  $\text{UO}_2^{2+}$ . L'analyse des deux spectres met ainsi en évidence leur similitude et la valence identique pour les deux composés. L'acétate d'uranyle possédant, un degré d'oxydation +VI sous la forme uranyle, le même degré d'oxydation peut être retenu pour l'U fixé dans la résine carboxylique.

Concernant le mode de complexation du cation uranyle dans la résine, la combinaison des résultats obtenus par spectroscopie IR et via l'affinement du spectre EXAFS enregistré au seuil  $L_{III}$  de l'U a permis une première définition de la première sphère de coordination du cation. La spectroscopie IR, via la comparaison du spectre enregistré sur la résine chargée en  $\text{UO}_2^{2+}$  avec celui de la résine protonée, révèle l'apparition de deux bandes caractéristiques de la présence de groupements COO bidentés complexants de l'uranyle. Cette donnée est confirmée par l'affinement du spectre EXAFS enregistré au seuil de l'U, conduisant à l'obtention de distances caractéristiques de ligands COO bidentés, au nombre de deux, en premiers voisins de l'U. La présence d'au moins une autre liaison U-O est également nécessaire pour faire converger l'affinement, pouvant caractériser soit un groupement COO monodenté complexant de l'U soit une molécule d'eau. Le spectre IR de la résine chargée révèle quant à lui la présence des deux espèces après chargement et ne permet donc pas de conclure quant à cette donnée.

Ainsi, afin de valider l'environnement mis en évidence par EXAFS, un calcul de modélisation moléculaire a été réalisé à partir des données expérimentales. Le complexe optimal généré autour de l'uranyle est ainsi composé de deux ligands COO bidentés et de deux molécules d'eau. L'encombrement stérique généré autour du cation ne permet finalement pas de rajouter un groupement COO monodenté en plus des deux ligands bidentés. La bande observée par IR peut ainsi correspondre à des complexes ponctuels de l' $\text{UO}_2^{2+}$  à base de ligands monodentés, mais ne peut pas représenter le mode de complexation caractéristique de la résine carboxylique.

Dans un second temps, la caractérisation structurale de la résine mixte chargée en cations  $\text{UO}_2^{2+}$  et  $\text{Am}^{3+}$ , suivant un rapport atomique U/Am (85/15), a été réalisée par XAS. L'analyse des spectres XANES révèle ainsi une valence +VI pour l'U, via une allure de spectre identique à celui enregistré pour la résine chargée en cations uranyles, et +III pour l'Am. L'affinement du spectre EXAFS enregistré au seuil  $L_{III}$  de l'U a été réalisé en partant du modèle moléculaire calculé à la fin de la première section, modèle qui permet de faire converger l'affinement. L'environnement du cation

uranyle dans la résine mixte reste donc le même que dans la résine chargée uniquement en  $\text{UO}_2^{2+}$ , avec un entourage composé de deux ligands COO bidentés et de deux molécules d'eau. Les distances interatomiques obtenues révèlent de très faibles variations de longueur entre les deux résines. Il semble donc que la présence d'Am et le phénomène d'auto-irradiation associé n'impactent pas la première sphère de coordination de l'U dans la résine carboxylique. Concernant l'environnement de l'Am, le modèle de complexation de ce dernier par des ligands oxalate a été utilisé et a permis de faire converger l'affinement du spectre EXAFS enregistré au seuil  $L_{III}$  de l'Am. Trois groupements COO bidentés complexent donc l'Am dans la résine. Ce dernier est également hydraté par trois molécules d'eau. La qualité du spectre EXAFS enregistré et les excellents facteurs d'accord de l'affinement associé révèlent une structure bien définie autour de l'Am, peu impactée par l'auto-irradiation du cation. Si le phénomène de radiolyse est bien présent et s'exprime par une perte de masse pendant le stockage de la résine, la structure du polymère semble bien conservée, notamment autour des cations U et Am.

Les résultats structuraux mis en évidence pour le chargement de ces résines permettent de conclure à un mode de fixation déjà très optimisé. Le rendement de chargement partiel des sites de la résine ne tient, en effet, pas compte de l'encombrement stérique provoqué dans la résine par la présence des cations actinides. L'espacement moyen de 6 Å met bien en évidence l'importante densité cationique au sein de la résine. Il semble donc difficile d'augmenter le rendement de fixation dans ces conditions, limité par l'organisation des cations dans la résine et la sollicitation de deux ou trois chaînes polymères pour complexer chaque cation.



# CHAPITRE III : CONVERSION THERMIQUE DES RESINES CHARGEES SOUS ATMOSPHERE OXYDANTE

Comme cela a précédemment été introduit, le procédé WAR appliqué à la synthèse d'oxydes mixtes d'actinides est fondé sur deux traitements thermiques permettant de passer de l'état amorphe de la résine chargée à un état cristallin. Un premier, sous atmosphère oxydante, est requis pour éliminer le squelette carboné du polymère par combustion. Le second a quant à lui pour vocation la synthèse de la solution solide requise  $U_{1-x}Am_xO_{2+\delta}$  ( $0,10 \leq x \leq 0,20$ ).

Ce chapitre est consacré à la caractérisation du premier traitement thermique appliqué aux résines chargées, réalisé sous atmosphère oxydante et permettant de les convertir en oxyde. Dans un premier temps, l'étude est orientée sur le suivi en température de la résine pendant le traitement thermique de conversion oxydante sous air, par diffraction des rayons X et spectroscopie d'absorption des rayons X, tandis qu'une caractérisation poussée de l'oxyde intermédiaire obtenu fait l'objet de la seconde partie du chapitre.

## 1. Caractérisation structurale en température de la conversion thermique sous air

Le cycle de conversion thermique sous air a été défini au cours d'études précédentes, et se caractérise par une montée en température jusqu'à 973 K à la vitesse de  $1,5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ , suivie d'un palier de 4 h [104,199]. La température maximale et le temps de palier ont été choisis de manière à optimiser le compromis entre une microstructure poreuse correspondant à une surface réactive importante de l'oxyde, et une consolidation suffisante de ce dernier pour garantir une bonne tenue mécanique et donc, préserver la morphologie sphérique de départ.

Le premier enjeu de l'étude de cette conversion thermique sous atmosphère oxydante a été de comprendre et décomposer les différentes actions se produisant au cours du déliantage du squelette carboné. Au cours de la thèse de Remy [29], une analyse thermogravimétrique réalisée sur les résines, dont le ratio atomique  $Am/(U+Am)$  était de 10 %, associée à une analyse des gaz de sortie de la cellule, avait permis d'identifier la gamme de températures dans laquelle s'effectue la combustion de la matière organique. Ainsi, l'essentiel du carbone présent dans les résines est évacué sous forme gazeuse ( $CO_2$ ,  $CO$ ) entre 400 et 600 K, correspondant à une perte de masse globale de 53 %, valeur en accord avec la perte de masse théorique correspondant au polymère calculée à partir du motif de la résine [104]. Cette information permet de supposer que les cations fixés sur la résine amorphe se réarrangent sous forme cristalline dans cette même plage de températures, de manière concomitante à la combustion du squelette carboné. Ce phénomène de cristallisation se trouve favorisé par la faible distance inter-cationique (6 Å) mise en évidence dans le chapitre II.

Pour approfondir cette hypothèse, deux caractérisations en température – diffraction des rayons X et spectroscopie d'absorption des rayons X – ont été mises en œuvre sur les précurseurs amorphes chargés en  $\text{UO}_2^{2+}$  et  $\text{Am}^{3+}$ , suivant un ratio atomique  $\text{Am}/(\text{U}+\text{Am})$  de 15 %, afin d'identifier les grandes étapes thermiques de la formation d'un oxyde dit intermédiaire, en considérant une synthèse en deux étapes de microsphères de composition  $\text{U}_{0,85}\text{Am}_{0,15}\text{O}_{2\pm\delta}$ .

## 1.1. Diffraction des rayons X à haute température - DRX-HT

### 1.1.1. Conditions expérimentales

Les mesures de DRX-HT sur poudre ont été réalisées au LEFCA (CEA Cadarache) en utilisant l'équipement présenté en annexe, page 225. Les cycles thermiques définis pour ces analyses étaient composés de paliers isothermes au cours desquels un diagramme de DRX est enregistré dans un domaine angulaire large ( $15-110^\circ 2\theta$ ) par pas de  $0,02^\circ$  pour un temps de comptage par position angulaire de 0,2 s. La vitesse de montée ou de descente en température entre chaque plateau était de  $5 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Pour l'étude de la conversion thermique des résines sous atmosphère oxydante, un échantillon d'environ 50 mg de microsphères de résine chargée, dont la synthèse a été décrite dans le chapitre II, a été utilisé après avoir été broyé manuellement. L'enregistrement a été effectué sous air statique.

Afin de reproduire au mieux le cycle de conversion thermique sous air, les durées de paliers d'enregistrement, fixés tous les 25 K, ont été optimisées pour approcher au mieux une vitesse moyenne de montée de  $1,5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ , vitesse choisie ici pour préserver la morphologie des microsphères pendant le déliantage de la matière carbonée. Dans le cadre de l'étude structurale en température, le palier de 4h n'a pas été effectué à 973 K. La montée a donc été poursuivie jusqu'à 1200 K afin de suivre la stabilité de l'oxyde formé dans une plus large gamme de températures, permettant si nécessaire d'envisager une température maximale de conversion plus élevée pour une meilleure consolidation des microsphères.

### 1.1.2. Résultats

La Figure III-1 présente la carte d'iso-intensité issue des diagrammes de DRX sur poudre enregistrés sur les résines chargées pendant leur conversion thermique sous air, dans la gamme de températures 293 K – 1200 K. Il est intéressant de noter la présence d'un matériau amorphe jusqu'à 825 K, s'illustrant par une absence totale de pics de diffraction autres que ceux du porte-échantillon en platine. La phase cristalline caractéristique des microsphères apparaît ainsi entre 800 et 825 K. Cette apparition tardive à 825 K, température assez élevée, justifie la formation rapide des pics fins qui suit, correspondant à une cristallisation très rapide du matériau. Ce mode de cristallisation est très différent de celui observé pour d'autres composés dont les premiers pics caractéristiques d'un oxyde apparaissent à plus basse température (400 K), avec une diminution progressive de la largeur des pics. C'est ainsi le cas de la phase  $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ , dont la formation a été suivie par DRX-HT sur poudre en partant de précurseurs résine chargés en cations  $\text{Ce}^{3+}$  et  $\text{Gd}^{3+}$  préalablement broyés et

pour lequel ce phénomène a été observé sur la large gamme de températures suivante : 500 K et 1200 K [200].

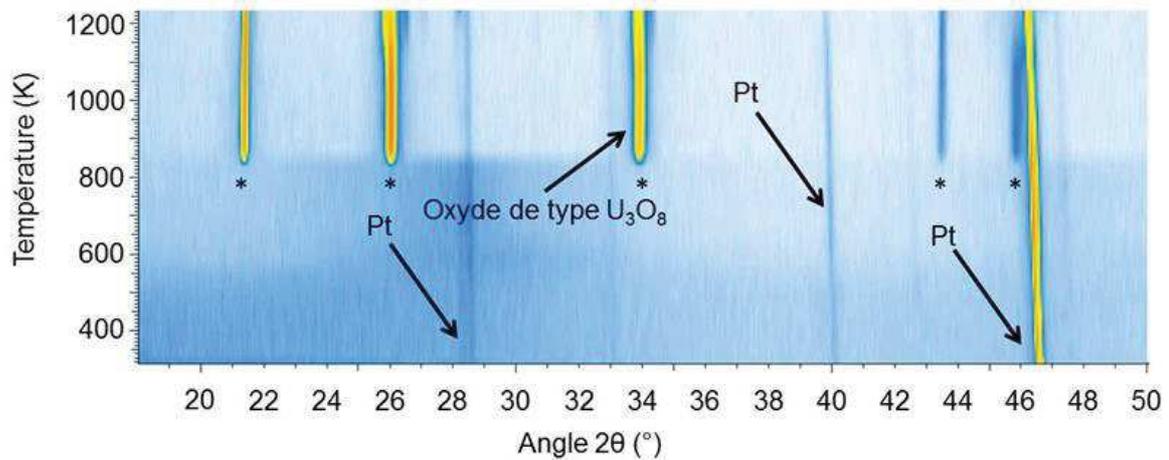


Figure III-1. Carte d'iso-intensité issue des diagrammes de DRX sur poudre obtenus pendant la conversion thermique sous air des résines chargées en U et Am préalablement broyées – les pics indexés avec une \* sont attribués à la phase oxyde formée.

La phase formée à partir de 825 K correspond à une seule phase dont la position des pics concorde avec deux structures possibles : l'oxyde  $\alpha'$ - $U_3O_8$ , appartenant au groupe d'espace  $P-62m$ , ou l'oxyde  $\alpha$ - $UO_3$ , de groupe d'espace  $P-3m1$ . L'identification précise et les caractéristiques de cet oxyde seront détaillées dans la partie 2 de ce chapitre à partir de caractérisations *ex-situ* réalisées à température ambiante sur la phase synthétisée. Il est cependant intéressant de noter la formation d'un composé monophasé au cours de la conversion thermique sous air, sans la présence d'oxydes simples additionnels à base d'U ou d'Am.

## 1.2. Spectroscopie d'absorption des rayons X en température

### 1.2.1. Conditions expérimentales

Les premières mesures de XAS en température ont été réalisées sur le synchrotron ANKA dans l'enceinte du complexe scientifique KIT (*Karlsruhe Institut Technologie*), à Karlsruhe en Allemagne. Un dispositif dédié a permis pour la première fois de réaliser des mesures de XANES en température sur des composés américiés, afin de déterminer les valences prises par les cations U et Am tout au long de la conversion thermique sous air. L'ensemble de cette expérience a été effectué dans une boîte en Plexiglas® isolée permettant de confiner l'expérience et autorisant la manipulation d'actinides. Le dispositif a été installé au niveau du faisceau de rayons X sur la ligne de lumière INE du synchrotron ANKA.

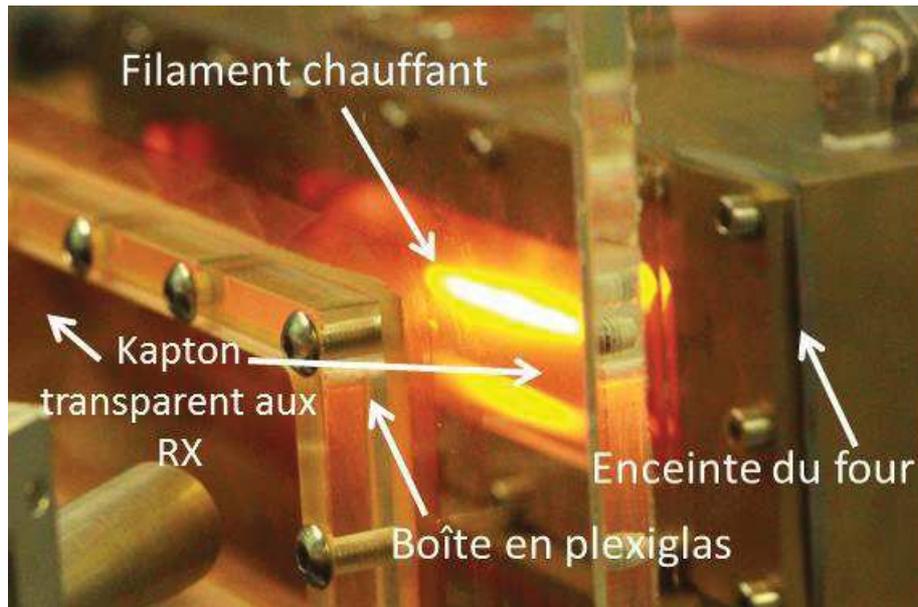
Pour cette mesure, un four sous atmosphère contrôlée de type filament chauffant a été utilisé. Plus particulièrement, une microsphère de résine chargée en cations U et Am a été placée au centre d'un

trou réalisé au milieu de la longueur du filament chauffant de tungstène-platine (Figure III-2 et Figure III-3).

L'ensemble du dispositif a été placé sur la ligne de lumière de manière à ce que le faisceau de rayons X passe par le trou du filament chauffant, traversant la bille, conduisant à la mesure de spectres XANES en transmission et, le cas échéant, en fluorescence (les deux modes d'enregistrement sont détaillés en annexe, page 219). Au niveau du filament, le four et la boîte en Plexiglas® sont équipés de fenêtres en kapton, matériau transparent aux rayons X, permettant la récupération par les détecteurs dédiés, du signal transmis et de fluorescence sans perte d'intensité. La présence du kapton ne remet pas en cause l'herméticité de ces deux enceintes, testée au préalable. Ainsi d'un point de vue radiologique, le four et le contrôle de son atmosphère associé correspondent à une première enceinte de confinement dynamique, tandis que la boîte en Plexiglas® définit la seconde, en mode statique. La présence de ces deux niveaux de confinement est nécessaire pour manipuler un échantillon radioactif à base d'Am. Un rond de gants a été monté sur la boîte en Plexiglas®, permettant quelques manipulations hors chauffe, et notamment la détection d'une éventuelle contamination à l'extérieur du four, à l'aide d'un contaminamètre présent dans la seconde enceinte.



*Figure III-2. Photographie du filament de tungstène-platine utilisé pour la chauffe. La microsphère de résine est initialement fixée dans le trou central.*



*Figure III-3. Photographie du filament en cours de chauffe, inséré dans le four sous atmosphère contrôlée.*

L'expérience dans son ensemble est visible sur la Figure III-4, où sont photographiés la boîte en Plexiglas® permettant le double confinement statique de l'expérience et le four à l'intérieur duquel se trouve le filament en cours de chauffe.

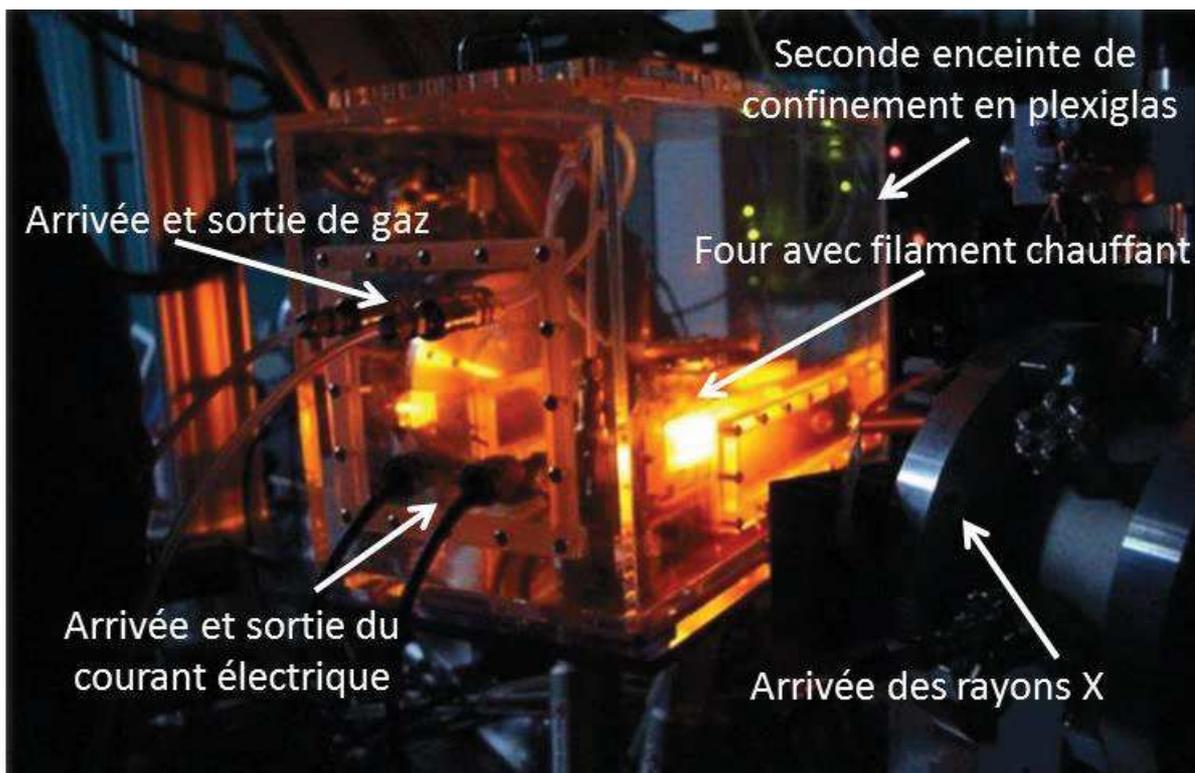


Figure III-4. Photographie de l'expérience de XAS en température installée sur la ligne synchrotron INE à ANKA. La boîte en Plexiglas® est visible autour du four dans lequel est fixé le filament chauffant.

Ce dispositif adapté aux mesures sur synchrotron a permis d'enregistrer des spectres XANES de la température ambiante ( $T_a$ ) jusqu'à 1000 K. Les spectres présentés ensuite ont été enregistrés en transmission aux seuils  $L_{III}$  de l'U et de l'Am. La rampe de température de  $1,5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  a été reproduite au mieux en optimisant la longueur des paliers d'enregistrement des spectres à des températures espacées de 100 K à partir de 600 K. La variation importante de volume de la microsphère entre 400 K et 600 K, n'a pas permis de la maintenir en position stable sur le filament. Il n'a donc pas été possible d'enregistrer des spectres entre ces deux températures. Seule, une montée lente a permis de maintenir la microsphère sur le filament

### 1.2.2. Résultats

La Figure III-5 présente les spectres normalisés enregistrés au seuil  $L_{III}$  de l'uranium pour cinq températures sélectionnées :  $T_a$ , 600 K, 750 K, 850 K et 1000 K. Ils sont comparés aux spectres de référence du nitrate d'uranyle et des oxydes  $\text{UO}_3$  et  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Le spectre enregistré à température ambiante est similaire à celui enregistré dans le chapitre II pour les résines chargées en  $\text{UO}_2^{2+}$  ou  $\text{UO}_2^{2+}/\text{Am}^{3+}$ . L'allure générale se révèle être toujours semblable à celle du nitrate d'uranyle avec deux distances U-O très espacées, identifiables par la présence de deux maxima d'oscillations rapprochés après le seuil, au niveau de la raie blanche. La configuration uranyle implique, en effet, l'existence de doubles liaisons U=O de part et d'autre du cation, dont la distance (1,76 Å [201]) est beaucoup plus petite que les autres distances simples U-O (à partir de 2,1 Å).

La référence U cristallisant dans l'oxyde  $\text{UO}_3$  possède, quant à elle, deux maxima au niveau de la raie blanche, mais de manière moins marquée que pour un U en configuration uranyle. Cela correspond à deux distances U-O moins espacées (*i.e.* 2,1 Å et 2,38 Å [202,203]) sans la présence de doubles liaisons à 1,76 Å. Le degré d'oxydation de l'U dans l' $\text{UO}_3$  est, de son côté, hexavalent. Dans le cas de la phase de référence  $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$  enregistrée et obtenue en conditions oxydantes, un seul maximum est observé au niveau de la raie blanche, témoin de distances U-O très rapprochées (2 liaisons U-O à 2,07 Å et 4 à 2,16 Å pour une seule à 2,54 Å). L'U de cet oxyde prend une double valence +V/+VI, mise en évidence pour la première fois par Kvashnina *et al* par XAS haute résolution [135]. A température ambiante,  $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$  est un oxyde stœchiométrique, avec la répartition de charges suivante : 1/3 d' $\text{U}^{+VI}$  et 2/3 d' $\text{U}^{+V}$ , pour une valence moyenne de 5,33.

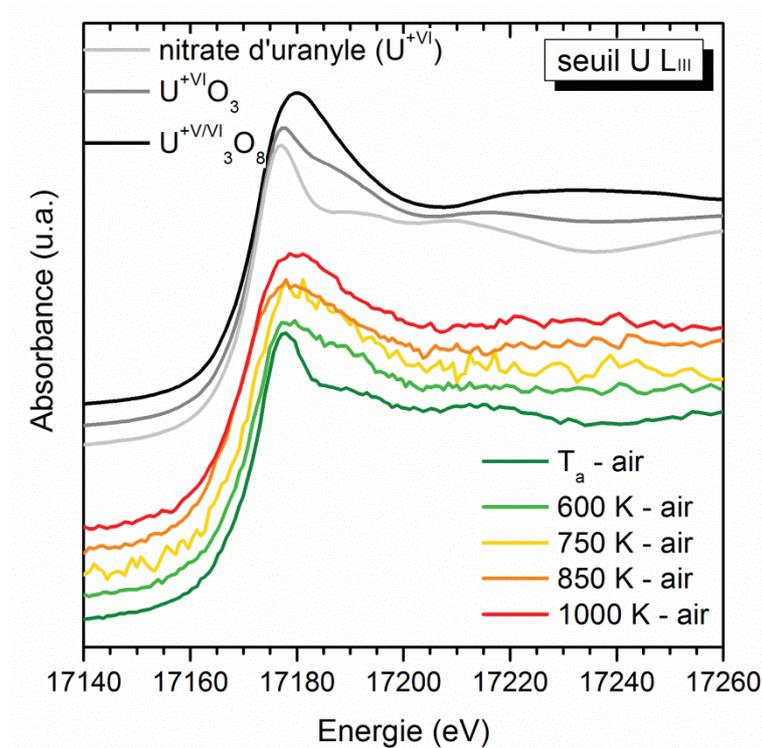


Figure III-5. Spectres XANES normalisés enregistrés au seuil de l'U  $L_{III}$  sur une microsphère de résine chargée en U et Am, de la température ambiante à 1000 K.

A 600 K, une évolution de l'environnement de l'U dans le matériau est observée. A cette température, la majorité du déliantage a eu lieu, mais aucune phase cristalline n'est encore détectée par DRX. L'allure des courbes enregistrées à 600 K et 750 K montre ainsi clairement une transition vers un environnement de type  $\text{UO}_3$  autour de l'U, avec la présence d'un épaulement après la raie blanche. Même si le réarrangement n'est pas visible à grande échelle, le XANES en température prouve qu'à l'échelle locale, l'U commence dès 600 K à former des complexes cristallins impossibles à détecter dans les conditions d'enregistrement de la DRX. A partir de 850 K, température proche de celle de cristallisation déterminée par DRX-HT, et jusqu'à 1000 K, l'allure des spectres XANES est proche de celle d'un atome d'U cristallisant dans une structure  $\text{UO}_3$ . Cependant, un léger décalage au niveau du seuil d'absorption (saut au seuil) vers les plus basses énergies est également enregistré à

ces températures, marquant la formation d' $U^{+V}$  dans la structure. Ce résultat est, quant à lui, révélateur de l'apparition d'un oxyde de type  $U_3O_8$ .

La disparition des deux maxima au niveau de la raie blanche, présents à  $T_a$ , laisse donc progressivement place à une seule oscillation plus large, intermédiaire entre  $UO_3$  et  $U_3O_8$ . Cette modification illustre, dans tous les cas, un rapprochement des distances interatomiques U-O entre elles. A 1000 K, la présence d'une valence mixte  $U^{+V/VI}$  et de deux distances U-O encore assez espacées semblent ainsi indiquer la présence de l'U dans une configuration intermédiaire entre  $UO_3$  et  $U_3O_8$ .

La Figure III-6 montre les spectres enregistrés au seuil  $L_{III}$  de l'Am pour des températures identiques à celles du seuil de l'U. Les spectres obtenus à partir de l'oxyde simple  $AmO_2$  et d'un oxalate mixte d'(U,Am) [196], dont la composition a été définie dans le chapitre II, sont employés respectivement comme références pour l'Am à la valence +IV et à la valence +III. De manière globale, la position de la raie blanche révèle, pour tous les spectres, la présence d'un Am totalement trivalent, que ce soit dans la résine ou dans l'oxyde intermédiaire formé. Seule la différence d'allure entre le spectre enregistré à température ambiante et ceux obtenus en température (similaires entre eux), rend compte d'une modification d'environnement entre l'Am fixé dans la résine amorphe (cf. chapitre II) et l'Am présent dans le matériau à partir de 600 K. Néanmoins, aucune référence de ce type de phase n'existe du point de vue de l'Am. L'observation de ces spectres ne permet donc pas de dire si l'Am s'inscrit dans une structure proche d' $UO_3$  ou  $U_3O_8$ , comme pour l'U.

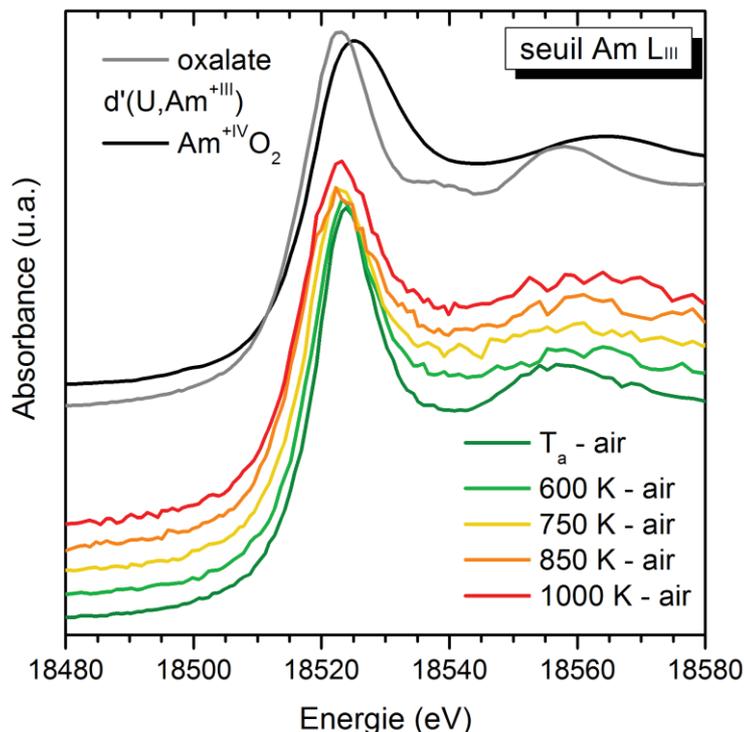


Figure III-6. Spectres XANES normalisés enregistrés au seuil de l'Am  $L_{III}$  sur une microsphère de résine chargée en U et Am, de la température ambiante à 1000 K.

### 1.3. Bilan de l'étude en température

La combinaison des résultats obtenus par DRX-HT et par XANES en température a permis de mettre en évidence une température de cristallisation de 825 K pour laquelle est observée l'apparition de pics bien résolus, caractéristiques d'un oxyde de type  $U_3O_8$  ou  $UO_3$ . Si aucun ordre à longue distance n'est observé avant cette température, les spectres XANES enregistrés au seuil  $L_{III}$  de l'U révèlent la modification progressive, dès 600 K, de l'environnement de ce cation avec la transition d'une configuration uranyle à un uranium cristallisant dans un environnement intermédiaire entre  $UO_3$  et  $U_3O_8$  à 1000 K. Des zones cristallines locales et nanométriques, indétectables par DRX sur poudre dans les conditions d'enregistrement, semblent donc se former rapidement dès 600 K (avant 825 K et la détection d'un oxyde monophasé au sens de la DRX). L'enregistrement des spectres XANES au seuil  $L_{III}$  de l'Am en température révèle quant à lui la présence d'un Am totalement trivalent au cours de la conversion thermique, quelle que soit la température. L'étude de l'oxyde monophasé formé après la conversion thermique sous air à 973 K, par affinement du diagramme de DRX et des spectres EXAFS enregistrés à température ambiante, est désormais nécessaire pour accéder aux paramètres structuraux précis du composé monophasé mis en évidence.

## 2. Oxyde ( $U_{1-x}Am_x$ ) $_3O_8$ formé à l'issue de la conversion thermique sous air

Cette étude a été intégralement réalisée sur des microsphères oxydes obtenues après conversion sous air à 973 K pendant 4 h, de résines échangeuses d'ions chargées en cations  $UO_2^{2+}$  et  $Am^{3+}$  suivant un ratio  $Am/(U+Am)$  de 10 %at.

### 2.1. Etude structurale

#### 2.1.1. Détermination des caractéristiques du sous-réseau cationique par DRX

La Figure III-7 présente le diagramme de diffraction des RX sur poudre enregistré à température ambiante sur les microsphères oxydes préparées selon les conditions expérimentales décrites en annexe, page 224, et broyées.

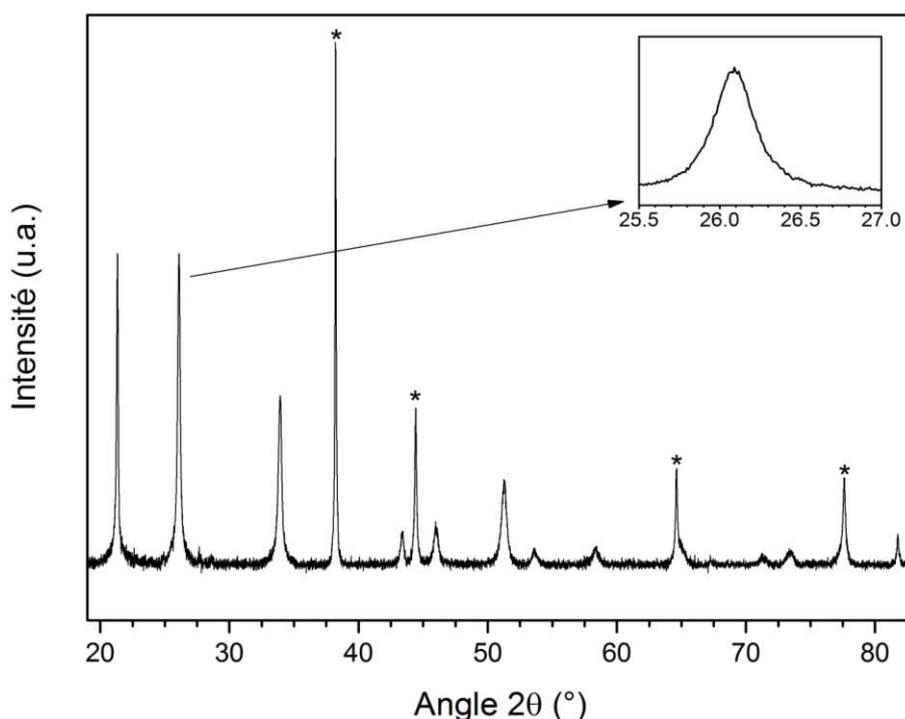


Figure III-7. Diagramme de DRX sur poudre enregistré sur les microsphères d'oxyde broyées obtenues après la conversion sous air de résines chargées en U et Am – les pics avec une \* correspondent à l'or rajouté comme phase étalon. Le bruit de fond et la contribution  $K\alpha_2$  ont été retirés à l'aide du logiciel EVA Diffrac<sup>plus</sup>.

L'observation du diagramme et la comparaison avec des phases oxydes à base d'U, préexistantes dans des bases de données, permet d'isoler, de la même manière que dans le cadre de l'étude en température, les phases  $\alpha'$ - $U_3O_8$  et  $\alpha$ - $UO_3$  comme structures possédant la même distribution de pics, appartenant respectivement aux groupes d'espace  $P-62m$  et  $P-3m1$ . La phase  $\alpha'$  de l'oxyde  $U_3O_8$

n'existe qu'à haute température, au-dessus de 500 K [157], tandis que la phase  $\alpha$  de l'oxyde  $UO_3$  est sa phase la plus commune à température ambiante [165]. Les deux phases possèdent le même sous-réseau cationique avec un site métallique unique en (0 0 0), mais présentent des différences au niveau de l'arrangement des atomes d'O. Dans le cas du groupe d'espace  $P-3m1$ , qui correspond à une structure trigonale, les anions sont répartis sur deux sites distincts O1 (0 0 0,5) et O2 (1/3 2/3 0,17), tandis que pour le groupe d'espace  $P-62m$ , définissant une maille hexagonale, les atomes d'O sont partagés sur trois positions différentes : O1 (0,7453 0 0), O2 (0,3609, 0 0,5), O3 (1/2 0 2/3) (Figure III-8).

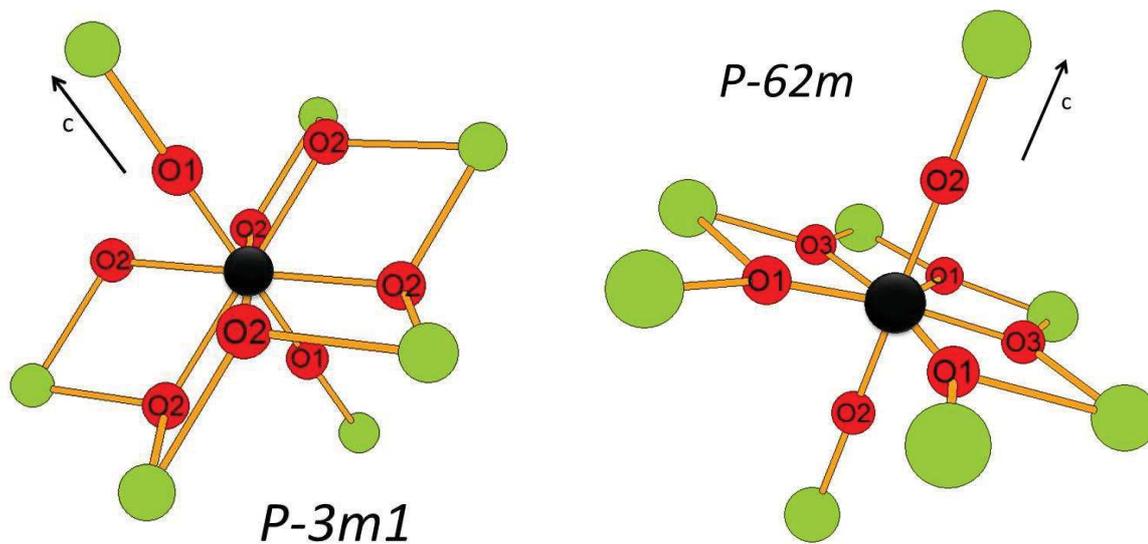


Figure III-8. Représentation des premières sphères de coordination anionique et cationique pour l'U en configuration  $\alpha-UO_3$  (gauche) et  $\alpha'-U_3O_8$  (droite). Atome noir : U central, atome vert : U, atome rouge : O, liaison orange : simple.

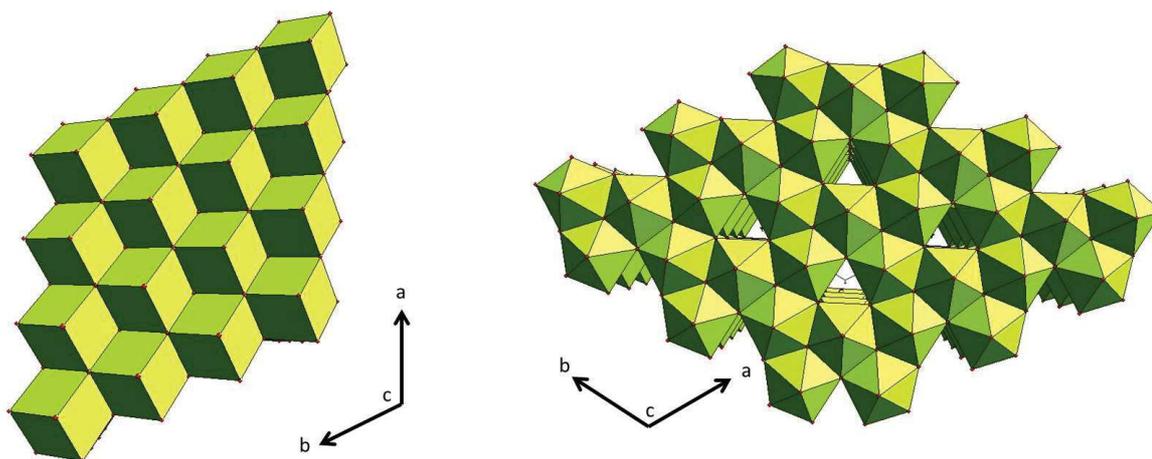


Figure III-9. Polyèdres de coordination cationiques (vert) des structures  $\alpha-UO_3$  (gauche) et  $\alpha'-U_3O_8$  (droite) dans le plan  $x0y$ , perpendiculaire à l'axe  $c$ . Les atomes d'O sont représentés en rouge aux arêtes.

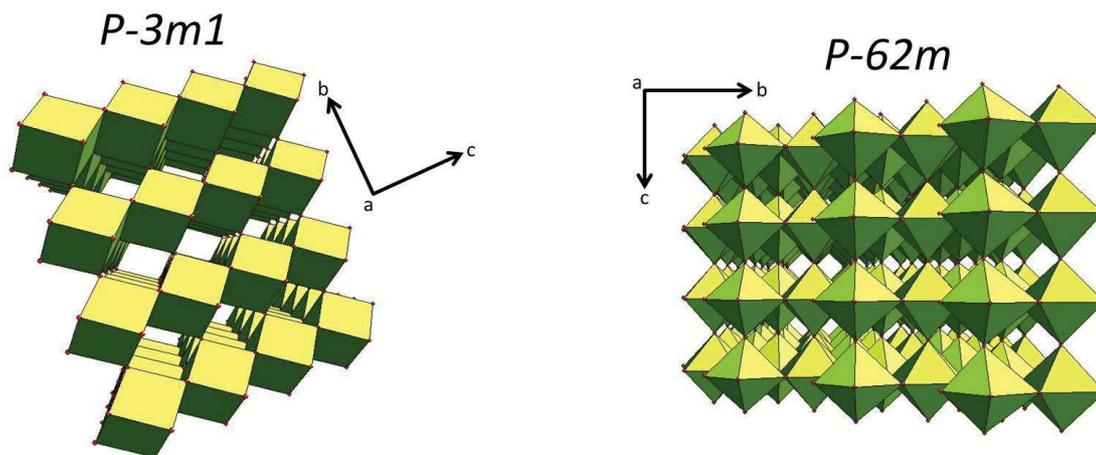


Figure III-10. Polyèdres de coordination cationiques (vert) des structures  $\alpha$ - $\text{UO}_3$  (gauche) et  $\alpha'$ - $\text{U}_3\text{O}_8$  (droite) dans le plan  $yOz$ , perpendiculaire à l'axe  $a$ . Les atomes d'O sont représentés en rouge aux arêtes.

L'observation des polyèdres de coordination reliant les atomes d'O autour des cations, pour les deux oxydes, sur les Figure III-9 et Figure III-10, révèle que la structure trigonale de l'oxyde  $\alpha$ - $\text{UO}_3$  est totalement compacte dans le plan  $xOy$ , à l'inverse de la phase  $\alpha'$ - $\text{U}_3\text{O}_8$ , et donc plus compacte. Le point commun de ces deux structures réside dans l'enchaînement d'atomes U et O selon l'axe  $c$ . En comparant l'environnement anionique autour d'un cation U sur cet axe (en noir sur la Figure III-8), les différences entre les deux structures sont facilement observables. Ainsi, dans le cas de l'oxyde  $\alpha$ - $\text{UO}_3$ , les atomes d'O constituant le polyèdre de coordination de l'U ne sont pas alignés sur un même plan, à l'inverse de ceux définissant l'oxyde  $\alpha'$ - $\text{U}_3\text{O}_8$ . Pour simplifier, le proche environnement du cation considéré en noir dans le groupe d'espace  $P-3m1$  a été aplani sur un même plan  $xOy$  dans le cas du groupe d'espace  $P-62m$ . La structure  $\alpha'$ - $\text{U}_3\text{O}_8$  peut donc être considérée comme lamellaire, via l'observation de polyèdres de coordination des cations, selon l'axe  $c$ , de forme bipyramidale à base pentagonale.

Par comparaison, la conversion thermique de résines chargées uniquement en cations uranyles donne lieu à la formation de microsphères d'oxyde de type  $\alpha$ - $\text{U}_3\text{O}_8$ , forme conventionnelle de l'oxyde stable à température ambiante. Ce travail a été effectué à partir des microsphères de résine chargées en cations  $\text{UO}_2^{2+}$  caractérisées dans le chapitre II et produites dans le cadre de la thèse de Remy [199]. Le groupe d'espace correspondant aux positions des pics présents sur le diagramme est  $C2mm$ , définissant une maille orthorhombique [156]. Cette dernière possède deux sites métalliques différents, le premier pour l' $\text{U}^{+VI}$  en coordonnées (0,96080 0 0) et le second pour l' $\text{U}^{+V}$  en coordonnées (0 0,32380 0). Cinq positions anioniques sont recensées : O1 (0,58200 0 0), O2 (0,95000 0 0,5), O3 (0,19400 0,12390 0), O4 (0,31700 0,32940 0) et O5 (0,99600 0,32180 0,5). L'observation, en Figure III-11, des polyèdres de coordination reliant les atomes d'O uniquement autour des cations  $\text{U}^{+V}$  met en évidence le même type de structure lamellaire que pour l'oxyde  $\alpha'$ - $\text{U}_3\text{O}_8$ , selon l'axe  $c$ . Tous les cations,  $\text{U}^{+V}$  et  $\text{U}^{+VI}$  confondus, sont alignés selon l'axe  $c$ , en interposant un atome d'O entre deux

cations. Que ce soit pour l' $U^{+V}$  ou pour l' $U^{+VI}$ , leur environnement proche est relativement similaire à celui de l' $U$  dans la maille hexagonale, à savoir entouré de 5 atomes d' $O$  dans le plan équatorial (Figure III-8). Ces observations révèlent que la structure hexagonale est une version simplifiée de la maille orthorhombique, principalement illustrée par la présence d'un site cationique unique dans le cas de l'oxyde  $\alpha-U_3O_8$ , contre deux, distinguant les valences  $+V$  et  $+VI$  de l' $U$  pour l'oxyde  $\alpha-U_3O_8$ .

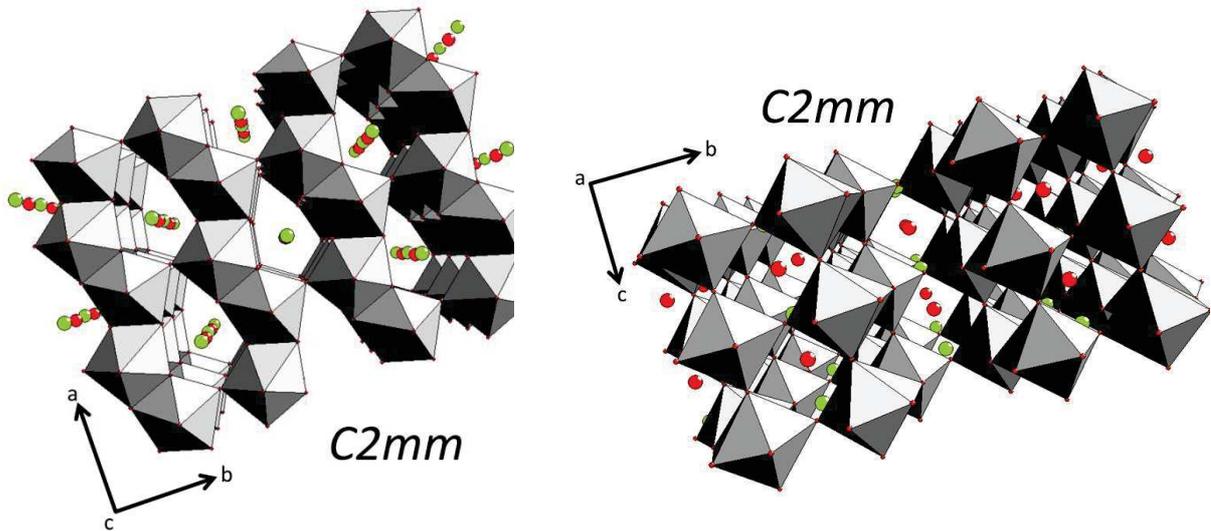


Figure III-11. Polyèdres de coordination autour de l' $U^{+V}$  (gris) de la structure  $\alpha-U_3O_8$ , à gauche dans le plan  $x0y$  perpendiculaire à l'axe  $c$ , et à droite dans le plan  $y0z$  perpendiculaire à l'axe  $a$ . Les atomes d' $O$  sont représentés en rouge aux arêtes et dans la maille avec les atomes d' $U^{+VI}$  en vert.

Le diagramme de DRX sur poudre enregistré sur les microsphères d'oxyde broyées est donné à gauche de la Figure III-12. A droite de cette figure est fourni l'affinement réalisé par la méthode Le Bail en utilisant le groupe d'espace identifié. Pour garantir la bonne position angulaire des pics, un étalon pulvérulent à base d'or a été rajouté à l'échantillon broyé (Annexe, page 226).

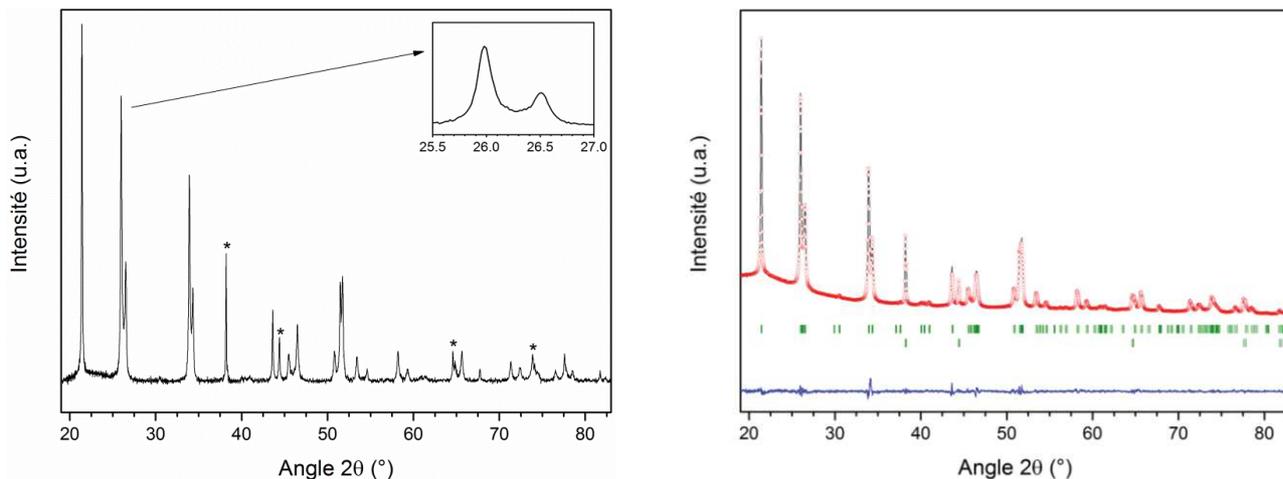


Figure III-12. (A gauche) Diagramme de diffraction des RX sur poudre enregistré sur des microsphères d'oxyde de type  $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$  broyées – les pics avec une \* correspondent à la phase or rajoutée comme étalon. Le bruit de fond et la contribution  $K\alpha_2$  ont été retirés à l'aide du logiciel EVA Diffrac<sup>plus</sup> (A droite) Résultats de l'affinement de LeBail correspondant. Le diagramme expérimental est en noir, le diagramme calculé en rouge, la différence entre les deux en bleu et les positions des pics de Bragg en vert.

L'observation conjointe des diagrammes obtenus après la conversion sous air des microsphères de résine chargées en cations  $\text{UO}_2^{2+}$  purs et  $\text{UO}_2^{2+}$  et  $\text{Am}^{3+}$  met en évidence une différence majeure au niveau des pics à  $26,5^\circ$  et  $33^\circ$  (cf. encadrés des Figure III-7 et Figure III-12). En effet, ce pic est dédoublé dans le cas du groupe d'espace  $C2mm$  et devient unique pour les groupes d'espace  $P-62m$  et  $P-3m1$ , révélant un changement de maille pour l'oxyde obtenu après la conversion sous air de la résine mixte chargée en U et Am. Une modification de la répartition des atomes dans cet oxyde, par rapport à l'oxyde  $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$  pur, constitue donc la première marque d'une influence de l'Am dans la phase obtenue. Sa présence induit ainsi une transformation de phase, d'une maille orthorhombique vers une maille hexagonale ou trigonale, pour l'oxyde synthétisé.

La détermination des paramètres structuraux de la phase oxyde obtenue a été réalisée par affinement de Le Bail à l'aide du logiciel Jana [204,205], en testant les deux groupes d'espace identifiés. La Figure III-13 présente les résultats de l'affinement obtenu avec la maille hexagonale. Les résultats pour la maille trigonale sont relativement similaires en raison de leur sous-réseau cationique commun, dont le signal diffracté par rayons X est très supérieur à celui du sous-réseau anionique négligé. Les résultats des deux affinements sont reportés dans le Tableau III-1.

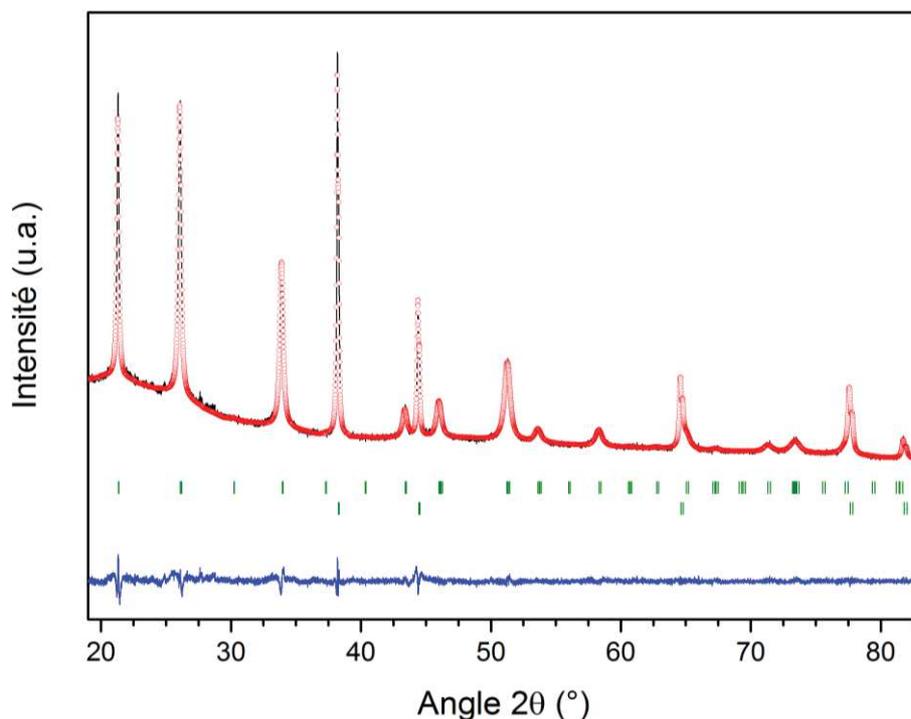


Figure III-13. Résultats de l'affinement de Le Bail sur le diagramme de diffraction des RX sur poudre obtenu pour les microsphères d'oxyde après conversion sous air de résines chargées en U et Am. Le diagramme expérimental est en noir, le diagramme calculé en rouge, la différence entre les deux en bleu et les positions des pics de Bragg en vert.

Les paramètres de maille obtenus pour la maille hexagonale sont les suivants :  $a = 6,838(2) \text{ \AA}$ ;  $c = 4,171(2) \text{ \AA}$  pour un volume total de  $169,05(1) \text{ \AA}^3$ . Sachant que dans le cas de la maille trigonale, le paramètre  $a$  devient égal à celui de la maille hexagonale divisé par  $\sqrt{3}$ , l'affinement avec le groupe d'espace  $P-3m1$  donne des paramètres concordants :  $a = 3,480(2) \text{ \AA}$  and  $c = 4,167(2) \text{ \AA}$  pour un volume de maille total de  $56,33(1) \text{ \AA}^3$ .

Par comparaison, la phase  $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$  synthétisée par conversion sous air des résines chargées uniquement en cations uranyles conduit, après affinement, aux paramètres structuraux suivants :  $a = 6,720(2) \text{ \AA}$ ;  $b = 11,952(2) \text{ \AA}$ ;  $c = 4,146(2) \text{ \AA}$  pour un volume de maille total égal à  $333,02(1) \text{ \AA}^3$ . Ces valeurs très proches de la littérature confirment la pureté de la phase  $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$  prise comme référence [156,157,181].

Tableau III-1. Paramètres des affinements de Le Bail réalisés sur les diagrammes de diffraction des RX sur poudre enregistrés sur l'oxyde à base d'U et d'Am et sur la référence  $\text{U}_3\text{O}_8$ .

	$\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ pur	Oxyde à base d'U et d'Am	
	$C2mm$	$P-62m$	$P-3m1$
Groupe d'espace	$C2mm$	$P-62m$	$P-3m1$
GOF (qualité de l'affinement)	1,44	1,30	1,50
Rp	2,54	2,79	2,82
wRp	3,48	3,60	3,74

Afin de pouvoir comparer la structure de la phase  $\alpha$ - $U_3O_8$  avec celle de la phase d'intérêt contenant de l'américium, il est utile de normaliser les paramètres de maille et les volumes obtenus sur la maille orthorhombique. Une maille hexagonale est ainsi une maille orthorhombique particulière dont le paramètre b est égal au paramètre a multiplié par  $\sqrt{3}$ . Comme la maille trigonale est identique à la maille hexagonale à un facteur  $\sqrt{3}$  près, les calculs de normalisation ne sont présentés que pour le groupe d'espace  $P-62m$ . Ils sont reportés avec les paramètres de la phase  $\alpha$ - $U_3O_8$  pure dans le Tableau III-2.

Tableau III-2. Comparaison des paramètres de maille et des volumes normalisés pour la référence  $U_3O_8$  et l'oxyde à base d'U et d'Am affiné avec le groupe d'espace  $P-62m$ .

		$\alpha$ - $U_3O_8$ pur	Oxyde à base d'U et d'Am
Maille orthorhombique	a (Å)	6,720(2)	6,838(2)
	b (Å)	11,952(2)	11,844(2)
	c (Å)	4,146(2)	4,171(2)
	Volume (Å <sup>3</sup> )	333,02(1)	338,10(1)

Il apparaît que les paramètres a et c sont nettement augmentés dans le cas de l'oxyde contenant de l'Am, tandis que le paramètre b se trouve diminué. Le volume total de la maille correspondant, normalisé par rapport au groupe d'espace  $C2mm$ , est finalement significativement augmenté, avec un gonflement global d'environ 5 Å<sup>3</sup>. Ainsi, le changement de maille entre des microsphères d' $U_3O_8$  pur et celles contenant 10 %at d'Am permet de formuler l'hypothèse d'une substitution de ce dernier dans la maille  $U_3O_8$ , formant ainsi le composé  $U_{2,70}Am_{0,30}O_8$ . La transition du groupe d'espace  $C2mm$  vers un nouveau groupe d'espace caractéristique d'une maille hexagonale ou trigonale en était le premier indicateur. A maille équivalente, la dilatation du volume liée à la présence de l'Am apporte désormais la preuve de cette substitution.

L'oxyde mixte synthétisé possède donc un sous-réseau cationique de maille hexagonale ou trigonale, avec un unique site métallique sur lequel se répartissent les cations uranium et américium, ce dernier étant en substitution. La DRX sur poudre ne permet cependant pas de statuer sur le choix du groupe d'espace à adopter. Afin de compléter l'étude sur la détermination du groupe d'espace, une expérience de diffraction neutronique a été réalisée sur le même type de composé mixte.

### 2.1.2. Etude du sous-réseau anionique par affinement couplé neutrons/DRX – utilisation de l'oxyde simulant $U_{2,70}Nd_{0,30}O_8$

Une expérience de diffraction de neutrons a été menée sur un oxyde mixte où l'Am a été remplacé par un simulant le néodyme (Nd), et synthétisé via l'utilisation du procédé WAR. Le rapport atomique Nd/(U+Nd) est quant à lui resté égal à 10 %at. L'étude s'est attachée à déterminer avec précision la nature du groupe d'espace associé à l'oxyde mixte intégrant de l'Am dans sa structure par substitution, grâce à l'obtention d'un diagramme de diffraction neutronique.

Dans un premier temps, l'échantillon cible a été caractérisé par diffraction des rayons X sur poudre afin de vérifier que la conversion sous air de résines chargées en  $UO_2^{2+}$  et  $Nd^{3+}$  conduit bien à la formation d'un oxyde mixte. Le diagramme de diffraction des RX sur poudre de l'échantillon obtenu

est fourni en Figure III-14. Il présente la même distribution de pics que dans le cas du composé  $U_{2,70}Am_{0,30}O_8$  caractérisé dans la section précédente, le rendant compatible avec les groupes d'espace  $P-62m$  et  $P-3m1$ , respectivement hexagonal et trigonal. Ce premier résultat permet de confirmer la synthèse du même type de composé en remplaçant l'Am par le Nd, et valide la pertinence de l'expérience de diffraction neutronique qui suit.

Alors que les rayons X fournissent une intensité du signal croissante avec l'augmentation du numéro atomique (Z) de l'atome analysé, les neutrons ne sont pas dépendants du numéro atomique mais seulement de la section efficace de diffusion caractérisant l'interaction des neutrons incidents avec le noyau de l'atome. Les sections efficaces des trois atomes constituant la solution solide étudiée ont le même ordre de grandeur (U : 8,908, Nd : 16,6 et O : 4,233 [206]) et permettent ainsi d'acquérir un signal caractéristique des trois espèces représentées.

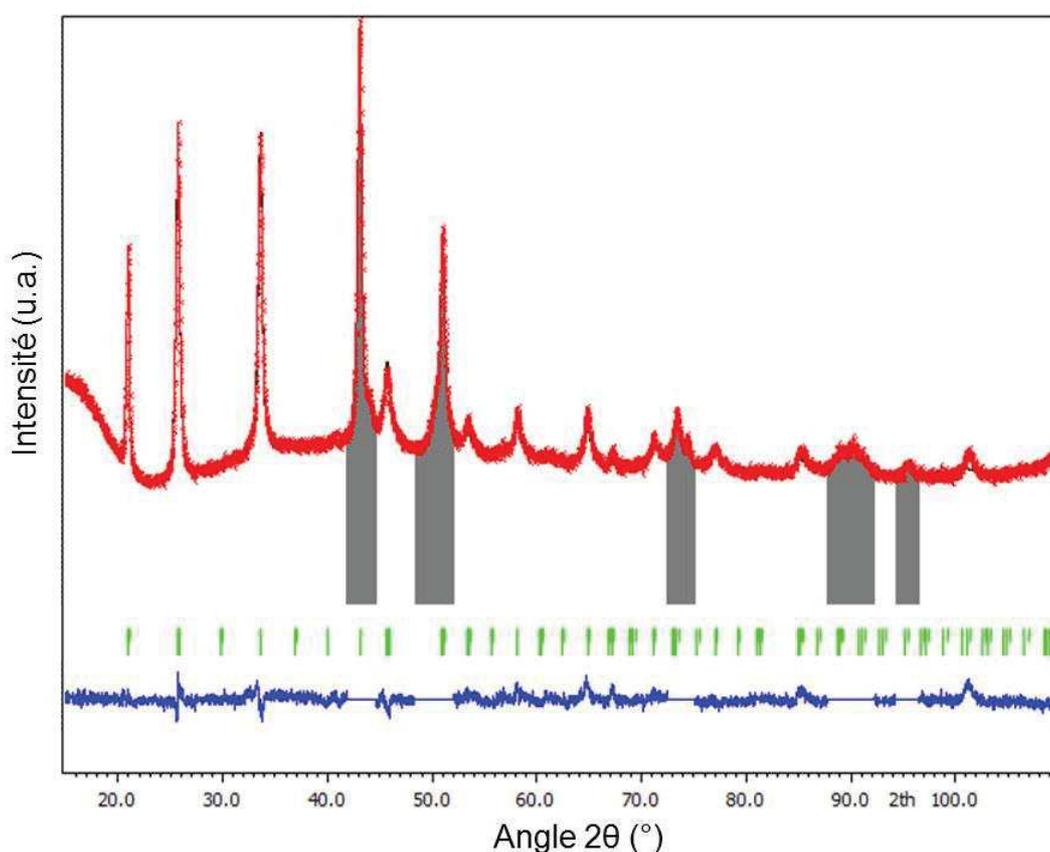


Figure III-14. Diagramme de diffraction des RX sur poudre et résultats de l'affinement Rietveld obtenu pour les microsphères d'oxyde après conversion sous air de résines chargées en U et Nd. Le diagramme expérimental est en noir, le diagramme calculé en rouge, la différence entre les deux en bleu et les positions des pics de Bragg en vert. Les pics en gris correspondent aux zones exclues associées au porte-échantillon.

Le diagramme de diffraction de neutrons de l'échantillon oxyde à base d'U et de Nd a été enregistré sur la ligne 3T2 du réacteur expérimental Orphée au CEA Saclay, dans un conteneur en

vanadium, élément chimique transparent aux neutrons, permettant de s'affranchir de toute contribution du porte-échantillon. Le détail des conditions expérimentales est présenté en annexe, page 227. La Figure III-15 montre le diagramme expérimental obtenu. Suite à l'acquisition des données de diffraction de neutrons, un affinement Rietveld couplé a été réalisé en combinant ces dernières avec les données de diffraction des rayons X. Le paramètre de maille obtenu, en cas de convergence du diagramme expérimental avec la structure théorique choisie, résulte donc de l'affinement conjoint du diagramme de diffraction de rayons X et de celui des neutrons. Les données des deux diagrammes sont ainsi rendues interdépendantes.

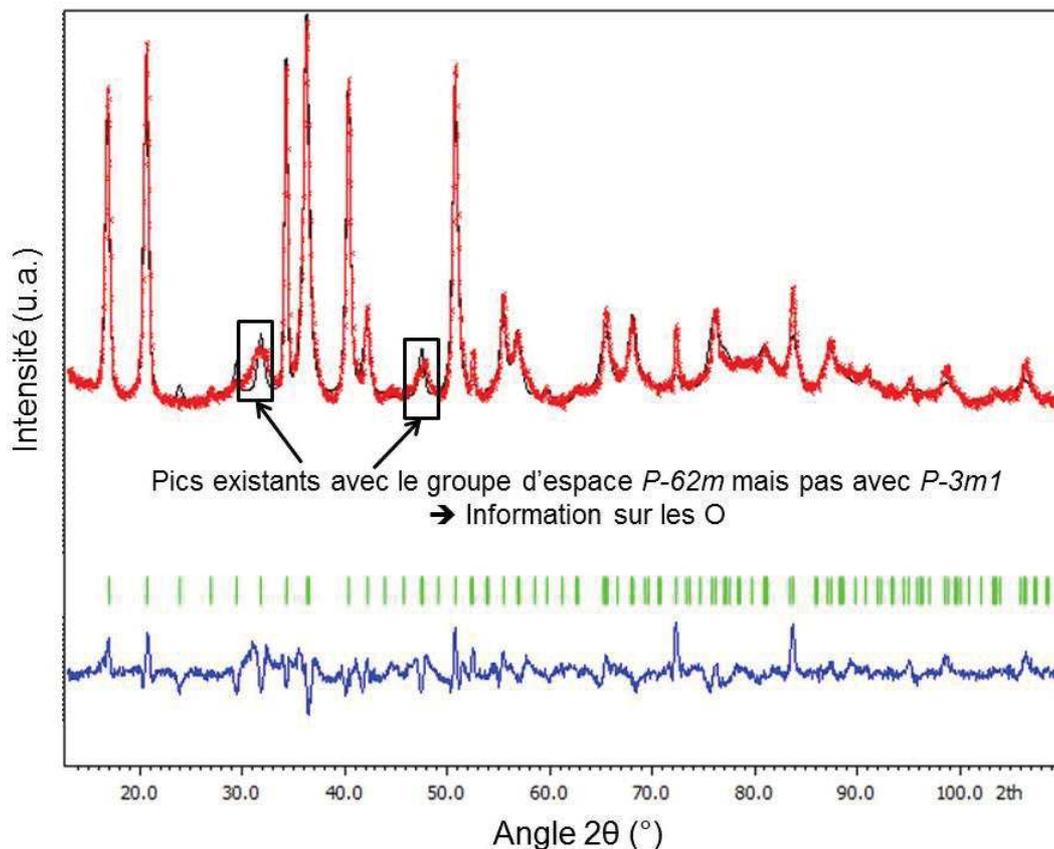


Figure III-15. Diagramme de diffraction neutronique et résultats de l'affinement Rietveld obtenu pour les microsphères d'oxyde après conversion sous air de résines chargées en U et Nd. Le diagramme expérimental est en noir, le diagramme calculé en rouge, la différence entre les deux en bleu et les positions des pics de Bragg en vert.

Dans ce cadre, les groupes d'espace  $P-62m$  et  $P-3m1$  ont été testés. Il apparaît alors que le groupe d'espace trigonal ne permet pas d'attribuer tous les pics enregistrés par diffraction neutronique, à la différence de la structure hexagonale. Deux pics sont ainsi concernés et entourés sur la Figure III-15. Ils sont présents dans le diagramme de diffraction des neutrons calculé à partir du groupe d'espace  $P-62m$  mais pas pour celui calculé avec  $P-3m1$ . La différence de pics enregistrés par diffraction des rayons X et par diffraction neutronique est ainsi caractéristique de l'organisation des O.

La présence de pics supplémentaires est significative d'un degré de symétrie supplémentaire au niveau du réseau anionique dans la structure hexagonale. Considérant les oxydes à base d'U caractéristiques des structures hexagonale et trigonale, respectivement  $\alpha'$ -U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> et  $\alpha$ -UO<sub>3</sub>, la différence entre les deux relève notamment, dans le cas de l'oxyde U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, de la présence de lacunes d'O sur certains sites anioniques occupés dans le cas de l'oxyde UO<sub>3</sub>. Ceci complexifie le sous-réseau anionique et se traduit par la création de nouvelles positions [207]. Pour rappel, la Figure III-8 révèle que le polyèdre de coordination de l'U est constitué de six atomes non alignés dans le cas de l'oxyde  $\alpha$ -UO<sub>3</sub>, contre cinq alignés dans le plan équatorial pour  $\alpha'$ -U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. L'oxyde mixte synthétisé, présentant une substitution du Nd, et plus généralement d'un autre cation métallique, sur un site U, conduit donc à la formation d'une structure hexagonale de groupe d'espace *P-62m*. L'observation des deux pics caractéristiques de l'organisation des O dans la maille révèle cependant une largeur à mi-hauteur beaucoup plus grande que pour les autres pics. Il est probable que cette différence de largeur résulte de la contribution moyenne de plusieurs pics sur ces deux positions et témoigne d'un fort désordre au niveau du sous-réseau anionique. Cette première indication d'un désordre au niveau de la position des atomes d'O sera approfondie ultérieurement avec l'étude EXAFS de spectroscopie d'absorption des rayons X menée sur les microsphères de composition U<sub>2,70</sub>Am<sub>0,30</sub>O<sub>8</sub>.

L'affinement Rietveld couplé des diagrammes de diffraction des RX et des neutrons donne de bons paramètres d'accord (Tableau III-3), associés aux paramètres structuraux suivants :  $a = 6,832(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 4,165(2) \text{ \AA}$  pour un volume de maille total de  $168,3(1) \text{ \AA}^3$ .

Tableau III-3. Paramètres de l'affinement Rietveld couplé entre les données RX et neutroniques pour l'oxyde à base d'U et de Nd.

Oxyde à base d'U et de Nd			
Groupe d'espace <i>P-62m</i>	Moyenne	RX	Neutrons
GOF (qualité de l'affinement)	2,02	1,46	2,86
Rp	2,36	2,21	3,24
wRp	3,63	2,88	4,42

Comme dans le cas du composé à base d'Am, la dilatation du volume total de la maille, associée au changement de groupe d'espace (*C2mm* vers *P-62m*) est bien révélateur de la substitution du Nd sur le site U. La correspondance des intensités enregistrées et calculées, via l'affinement Rietveld, est finalement une indication de plus en faveur de la substitution, alors qu'une simple insertion des cations dans la maille aurait produit une différence entre le diagramme enregistré et celui calculé, du fait d'une mauvaise estimation de la quantité de cations impliqués. De même que pour l'Am, la conversion sous air de résinées échangeuses d'ions chargées en U et Nd conduit à la formation d'une solution solide similaire (U<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>)<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, et du composé U<sub>2,70</sub>Nd<sub>0,30</sub>O<sub>8</sub> pour un taux de substitution de 10 %at. Cette étude sur simulant, a permis, grâce à la diffraction de neutrons, de déterminer avec précision la nature du groupe d'espace en présence pour ces oxydes mixtes. Ainsi, le groupe d'espace *P-62m* a été retenu comme le plus proche de l'oxyde mixte synthétisé, avec cependant une

hétérogénéité au niveau de la largeur à mi-hauteur des pics caractéristiques du sous-réseau anionique. Celle-ci est attribuée à un probable désordre de ce dernier et reste à confirmer par EXAFS.

## 2.2. Spectroscopie d'absorption des rayons X

Les mesures de spectroscopie d'absorption des rayons X présentées dans les deux sections suivantes ont été réalisées sur des microsphères d'oxyde à base d'U et d'Am, calcinées à 973 K sous air, suivant le traitement défini pour la conversion thermique de résines échangeuses d'ions chargées en actinides, pour un ratio atomique Am/(U+Am) de 10 %. L'échantillon concerné provient du même lot que celui qui a été étudié précédemment par DRX dans la section 2.1 de ce chapitre. Les spectres ont été collectés à 15 K sur la ligne de lumière ROBL au synchrotron ESRF. La préparation des échantillons et le dispositif expérimental sont décrits en annexe, page 222.

### 2.2.1. XANES

Le spectre XANES de l'oxyde mixte de type  $U_3O_8$  à base d'U et d'Am est présenté en Figure III-16 au seuil  $L_{III}$  de l'Am. Il est comparé aux références  $Am^{+III}$  et  $Am^{+IV}$ , respectivement représentés par les spectres des échantillons d'oxalate d'(U,Am) (en rouge) et d' $AmO_2$  (en noir). La position du seuil d'énergie de l'échantillon d'intérêt révèle un Am totalement trivalent dans l'oxyde à 15 K. Cette valence est identique à celle observée dans la section 1.2.2, présentant les résultats de XANES en température. Ceci confirme que l'Am reste également au degré d'oxydation +III dans l'oxyde mixte après le retour à température ambiante.

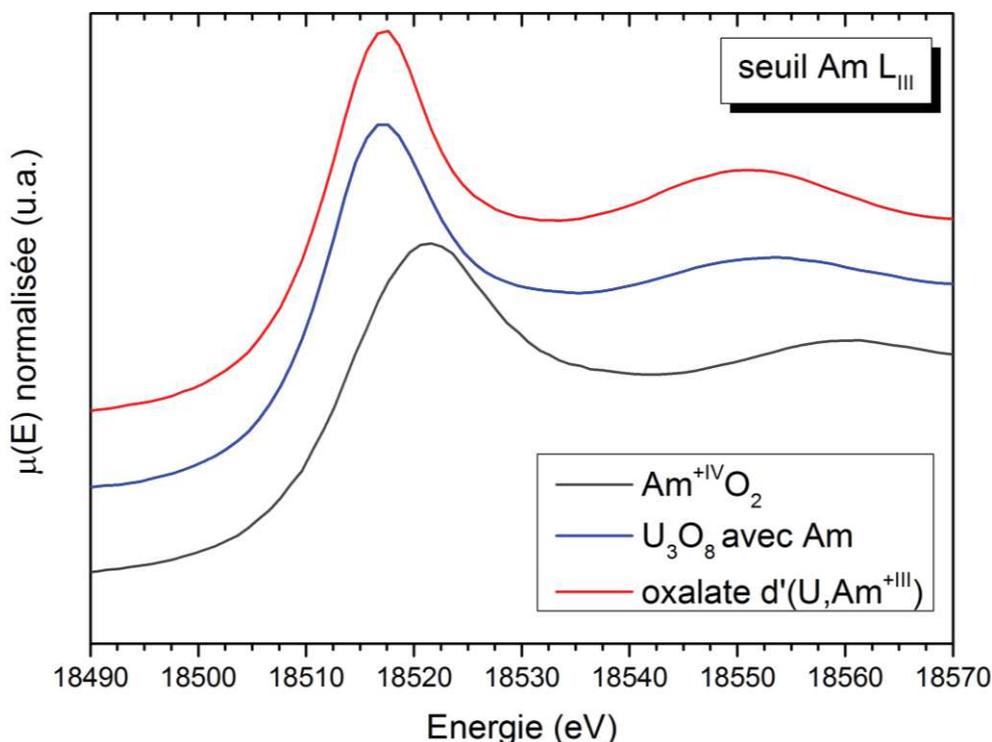


Figure III-16. Spectres XANES normalisés enregistrés au seuil de l'Am  $L_{III}$  à 15 K – la référence  $AmO_2$  est en gris, l'oxyde mixte  $U_{2,70}Am_{0,30}O_8$  est en bleu et la référence oxalate d'(U,Am) est en rouge.

Concernant la valence de l'U, les mesures ont été enregistrées au seuil  $L_{III}$ , pour l'oxyde mixte  $U_{2,70}Am_{0,30}O_8$ . Ce dernier est comparé aux références pures  $U_3O_8$  (en noir) et  $UO_3$  (en rouge). Les trois spectres sont présentés en Figure III-17, et les dérivées correspondantes, normalisées en énergie, en Figure III-18. Comme précédemment mentionné dans le cadre du XANES en température, la référence  $\alpha-UO_3$  possède deux maxima distincts après le seuil d'absorption, caractéristiques de deux distances U-O assez différentes (*i.e.* 2,1 Å et 2,38 Å) pour un degré d'oxydation +VI pur [202,203]. La référence  $\alpha-U_3O_8$  présente quant à elle un seul maximum au niveau de la raie blanche, témoin du rapprochement des valeurs des distances U-O en configuration  $C2mm$  (2 liaisons U-O à 2,07 Å et 4 à 2,16 Å pour un seul à 2,54 Å). L'U de cet oxyde prend une double valence +V/+VI et, à température ambiante, il peut être rappelé qu' $\alpha-U_3O_8$  est un oxyde stœchiométrique, induisant la répartition de charges suivante : 1/3 d' $U^{+VI}$  et 2/3 d' $U^{+V}$  pour une valence moyenne de 5,33.

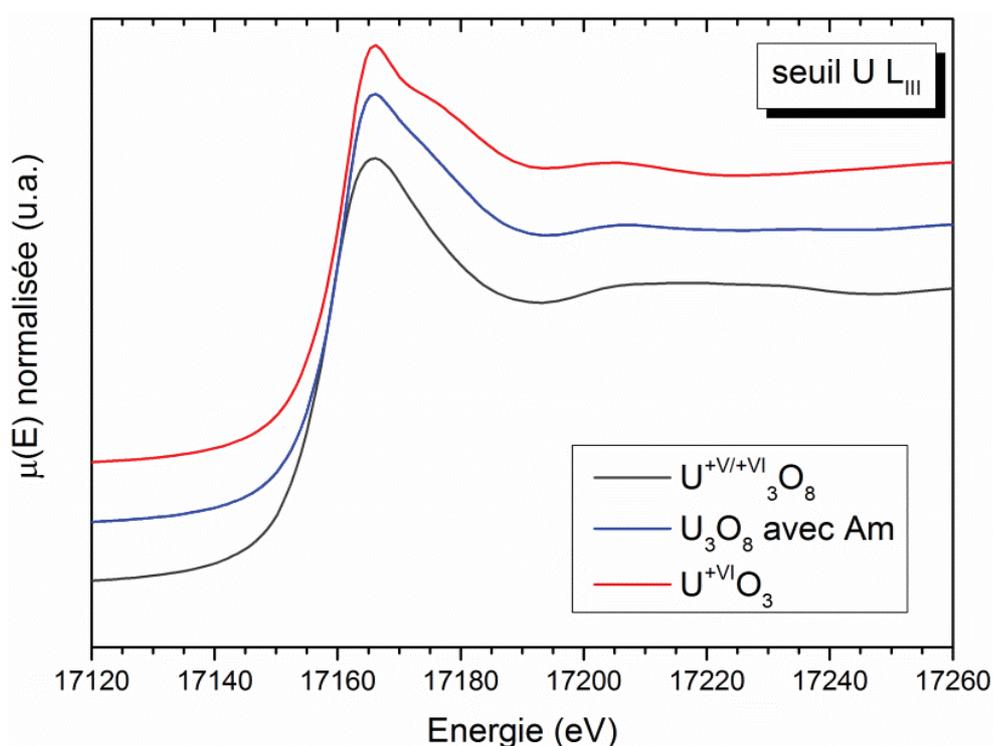


Figure III-17. Spectres XANES normalisés enregistrés au seuil de l'U  $L_{III}$  à 20 K – la référence  $U_3O_8$  est en gris, l'oxyde mixte  $U_{2,70}Am_{0,30}O_8$  est en bleu and la référence  $UO_3$  est en rouge.

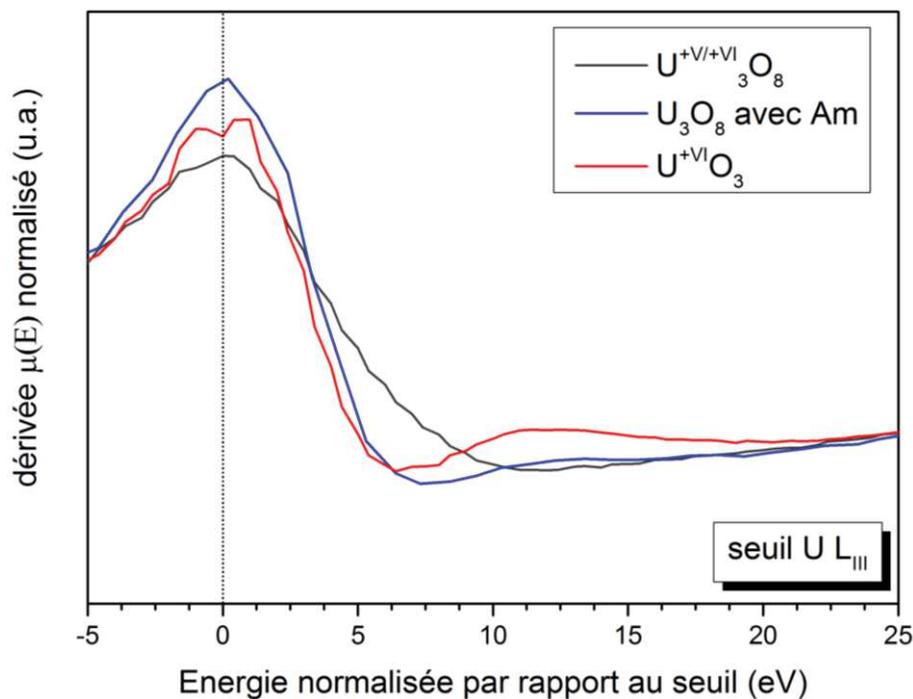


Figure III-18. Dérivées des spectres XANES normalisés enregistrés au seuil de l'U  $L_{III}$  à 20 K – la référence  $U_3O_8$  est en gris, l'oxyde mixte  $U_{2,70}Am_{0,30}O_8$  est en bleu and la référence  $UO_3$  est en rouge.

L'observation du spectre de l'échantillon d'intérêt en Figure III-17 montre une allure intermédiaire entre les deux références, comme dans le cas du XANES en température, avec un épaulement supplémentaire à la raie blanche après le seuil d'absorption, autour de 17180 eV. Ce résultat est révélateur de la présence de deux distances U-O plus distinctes dans l'oxyde mixte à base d'U et d'Am converti sous air que dans la référence  $\alpha-U_3O_8$  synthétisée dans les mêmes conditions. Cette hypothèse est approfondie dans la partie suivante, par l'affinement des spectres EXAFS correspondants.

Concernant la valence prise par l'U dans la solution solide, la position de la raie blanche révèle un double degré d'oxydation, comme dans le cas de l'oxyde  $U_3O_8$ . En considérant 10 %at d'Am au degré d'oxydation +III sur les sites U de valence +V ou +VI, la compensation de charges nécessaire pour obtenir une solution solide stœchiométrique décale la valence moyenne de l'U de 5,33 à 5,59. Cela induit donc une quantité d' $U^{+VI}$  plus grande que dans l' $U_3O_8$  pur, à savoir 60 %at au lieu de 33 %at. La configuration uranyle n'existant qu'avec un U à la valence +VI, ces considérations sont en faveur de l'hypothèse formulée par observation de l'allure du spectre XANES de l'échantillon, faisant intervenir deux gammes de distances U-O.

La technique de combinaison linéaire des spectres XANES peut, dans certains cas, être utilisée pour quantifier la valence exacte prise par un atome dans un échantillon. Elle se fonde sur la comparaison du spectre expérimental avec deux références dont les valences encadrent la sienne, pour déterminer la contribution pondérée de chaque spectre référence dans le spectre enregistré. Dans le cas du seuil  $L_{III}$  de l'U, se fonder sur les références  $UO_3$  et  $U_3O_8$  reste très délicat pour estimer

précisément la valence moyenne de l'U et confirmer ou infirmer la présence accrue d'U<sup>+VI</sup>. En effet, la largeur de trou profond au seuil L<sub>III</sub> de l'élément U est très étroite (environ 7 eV) et permet difficilement de différencier quantitativement les énergies des raies blanches pour les différentes valences prises par le cation. L'estimation faite par combinaison linéaire conduit cependant à la répartition suivante pour le spectre expérimental de l'oxyde U<sub>2,70</sub>Am<sub>0,30</sub>O<sub>8</sub>: 30 %at d'U sous la forme UO<sub>3</sub> pour 70 %at d'U sous la forme U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. Considérant la présence de 33 %at d'U<sup>+VI</sup> pour 66 %at d'U<sup>+V</sup> dans l'U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, les 70 %at peuvent être pondérés par la proportion de chacune des deux valences. Considérant 100 %at d'U<sup>+VI</sup> dans l'UO<sub>3</sub>, la répartition des valences pour l'U dans l'U<sub>2,70</sub>Am<sub>0,30</sub>O<sub>8</sub> peut être estimée comme suit : 53 %at d'U<sup>+VI</sup> pour 47 %at d'U<sup>+V</sup>. Dans ce cas de figure, la valence moyenne de l'U dans cet oxyde est égale à 5,53, nécessitant 1 %at de lacunes d'O pour compenser complètement les 10 %at d'Am<sup>+III</sup> en substitution, en considérant un oxyde stœchiométrique. Tenant compte de l'incertitude associée à la largeur de trou profond pour l'élément U, ce résultat semble accréditer l'hypothèse d'une quantité supérieure à la normale d'U à la valence +VI permettant de compenser la présence d'Am trivalent. Seule une expérience de XANES haute résolution, associée à d'autres moyens de caractérisation tels que la diffraction de neutrons (Chapitre IV2.2.1.2), permettrait ainsi d'apporter la résolution suffisante pour confirmer ces valeurs et permettre la quantification exacte des proportions d'U<sup>+V</sup> et d'U<sup>+VI</sup> et la stœchiométrie en O associée.

Les précédents résultats de DRX ont validé l'hypothèse de la substitution de l'Am dans la phase U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, grâce aux changements structuraux observés. La connaissance du degré d'oxydation de l'Am via les résultats XANES permet maintenant d'approfondir ces interprétations. En effet, la taille de l'Am trivalent dans un environnement hexaédrique est de 1,115 Å pour 0,9 Å pour l'U<sup>+V</sup> et 0,87 Å pour l'U<sup>+VI</sup> [143]. Ces considérations renforcent ainsi la justification du gonflement de maille observé par DRX dans le Tableau III-2 imputée à l'Am.

Pour terminer l'étude de cet oxyde mixte U<sub>2,70</sub>Am<sub>0,30</sub>O<sub>8</sub>, l'analyse des spectres EXAFS qui suit vise à déterminer précisément les distances interatomiques impliquées, et à les comparer avec celles des références. Les valeurs résultantes pourront ainsi être mises en corrélation avec les conclusions précédentes, notamment sur la réduction d'une partie des distances interatomiques U-O.

### 2.2.2. EXAFS

L'analyse du spectre EXAFS de l'oxyde mixte à base d'U et d'Am a été réalisée par comparaison avec les résultats EXAFS du spectre de l'oxyde α-U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> de référence, synthétisé dans les mêmes conditions. Tous les spectres présentés dans cette partie ont été affinés en k<sup>2</sup>. Le spectre de la référence et sa transformée de Fourier sont présentés en points gris, respectivement dans les Figure III-20 et Figure III-21. Les affinements sont superposés aux spectres expérimentaux en ligne noire continue. Les paramètres structuraux déterminés par l'affinement de la référence α-U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> sont quant à eux répertoriés et comparés aux distances caractéristiques de la configuration α-U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> cristallisant dans le groupe d'espace C2mm dans le Tableau III-4. Pour plus de clarté, le modèle défini pour l'affinement du spectre expérimental a été déterminé à partir des paramètres cristallographiques de l'oxyde α-U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, référencés dans la littérature [208]. Il a précédemment été évoqué que, même si l'U<sup>+V</sup> et l'U<sup>+VI</sup> ne possèdent pas le même site cationique, leur proche environnement atomique est très

similaire et permet de ne considérer qu'un seul modèle pour l'EXAFS. Les chemins atomiques contribuant dans le spectre sont ainsi générés par calcul et correspondent aux premières sphères anioniques et cationiques représentées dans la Figure III-19. La partie gauche de la figure met en évidence deux atomes d'O et deux atomes d'U sur le même axe que l'atome U absorbteur et selon la direction c. Le plan équatorial est quant à lui constitué de 5 atomes d'O et 6 atomes d'U. La partie droite de la figure permet, quant à elle, de distinguer les variations de distances dans l'oxyde  $\alpha$ - $U_3O_8$  pour les atomes du même type. Trois distances U-O sont ainsi considérées pour l'affinement, et 4 distances U...U, pour les premières sphères de coordination anioniques et cationiques. Leurs valeurs sont répertoriées dans le Tableau III-4.

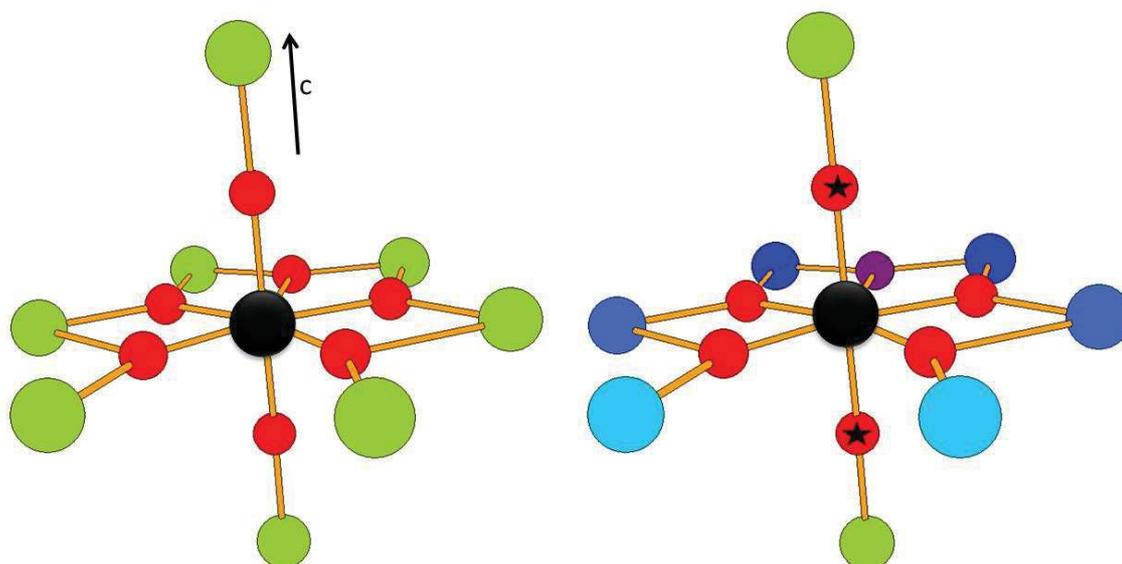


Figure III-19. (à gauche) premières sphères de coordination anionique et cationique pour l'U en configuration orthorhombique avec en noir l'atome U absorbteur, en vert les atomes d'U et en rouge les atomes d'O ; (à droite) premières sphères de coordination anionique et cationique pour l'U en configuration orthorhombique où chaque symbole ou couleur différente peut être associée à une distance propre.

Les distances obtenues après l'affinement du spectre de la référence sont proches du modèle calculé pour tous les chemins simples requis dans l'affinement, excepté dans le cas de la première distance U-O. Elle correspond à la distance la plus courte, dite axiale, selon l'axe c. De la même manière, le seul facteur de Debye-Waller, représentatif de la largeur de distribution autour de la distance associée, possédant une valeur assez haute ( $0,03 \text{ \AA}^2$ ) alors que tous les autres sont inférieurs à  $0,01 \text{ \AA}^2$ , se réfère au premier chemin interatomique U-O. Dans le cas de cette première distance simple correspondant à la liaison U-O axiale, l'information requise pour l'affinement se situe au début du spectre EXAFS. Or l'extraction de ce dernier pour ce type d'oxyde, en utilisant le logiciel ARTEMIS (Annexe, page 219), est complexe pour les nombres d'ondes bas, pouvant conduire à une dégradation de la qualité de l'affinement à ce niveau. Ceci conduit à la détermination d'une distance imprécise pour le premier chemin, ainsi qu'à un facteur de Debye-Waller élevé avec de fortes incertitudes. Néanmoins, si la valeur obtenue suite à l'affinement de cette distance est difficilement

significative, le reste des chemins montre une correspondance quasi-parfaite avec les distances U-O et U...U caractérisant l'oxyde  $\alpha-U_3O_8$  cristallisant dans le groupe d'espace  $C2mm$ . Plus particulièrement les chemins simples U...U montrent une excellente corrélation, avec un affinement des distances jusqu'à 5,6 Å, révélant la grande stabilité du sous-réseau cationique.

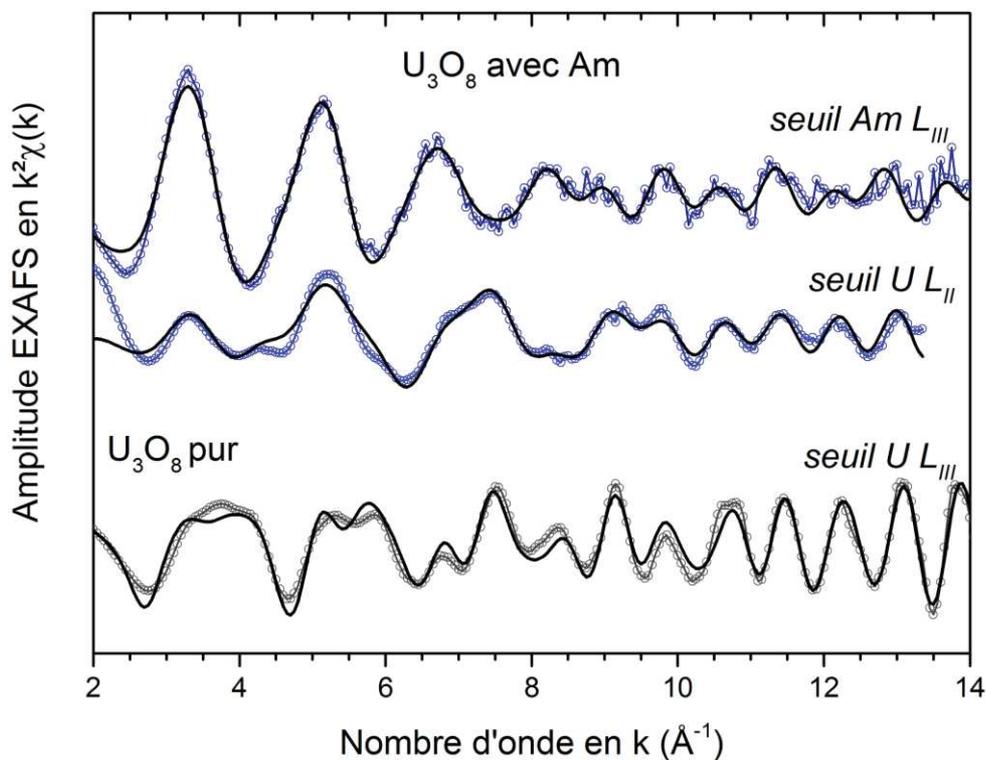


Figure III-20. Spectres EXAFS pondérés en  $k^2$  pour la référence  $U_3O_8$  et l'oxyde mixte  $U_{2,7}Am_{0,3}O_8$ .

Les spectres expérimentaux sont tracés en points (gris :  $U_3O_8$  pur au seuil de l'U  $L_{III}$  ; bleu clair et bleu : l'oxyde mixte  $U_{2,7}Am_{0,3}O_8$  respectivement aux seuils de l'U  $L_{II}$  et Am  $L_{III}$ ), les affinements sont en lignes continues noires.

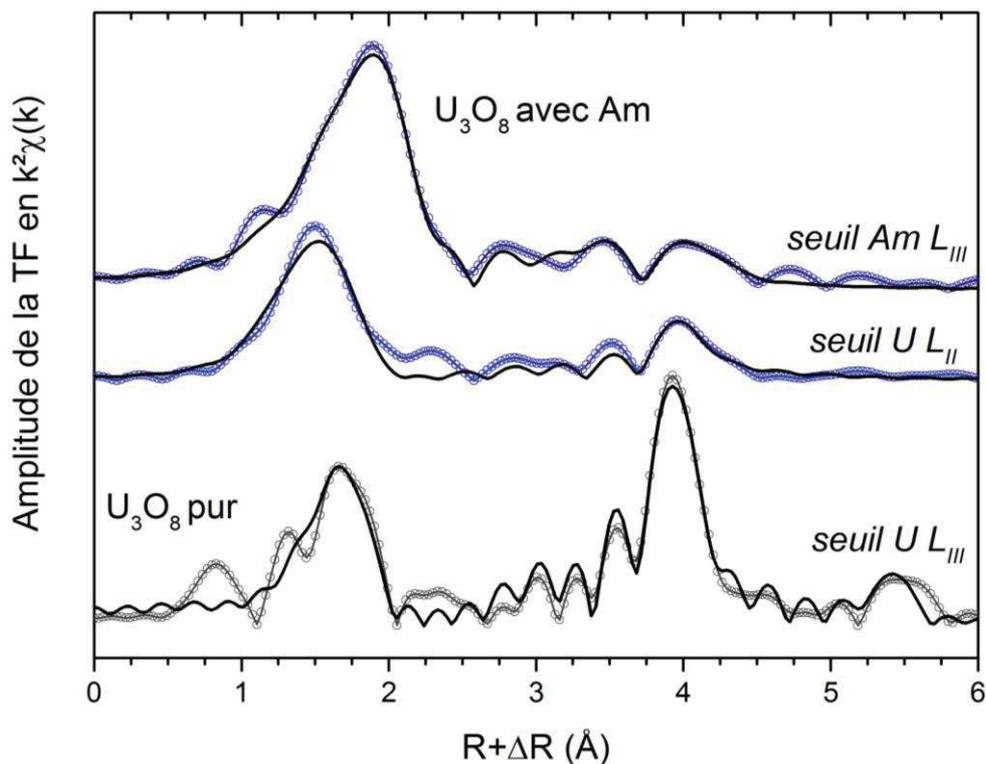


Figure III-21. Transformées de Fourier des spectres EXAFS pondérés en  $k^2$  pour la référence  $U_3O_8$  et l'oxyde mixte  $U_{2,7}Am_{0,3}O_8$ . Les spectres expérimentaux sont tracés en points (gris :  $U_3O_8$  pur au seuil de l'U  $L_{III}$  ; bleu clair et bleu : l'oxyde mixte  $U_{2,7}Am_{0,3}O_8$  respectivement aux seuils de l'U  $L_{II}$  et Am  $L_{III}$ ), les affinements sont en lignes continues noires.

Tableau III-4. Données EXAFS obtenues après l'affinement du spectre de la référence  $U_3O_8$  et comparaison avec les données cristallographiques caractéristiques du groupe d'espace  $C2mm$ , pour le seuil U  $L_{III}$ .  $S_0^2$  est le facteur d'amplitude EXAFS,  $\Delta e_0$  représente le décalage en énergie au niveau du seuil,  $\epsilon$  la valeur de bruit moyen,  $R_{factor}$  est le facteur d'accord de l'affinement et  $\Delta\chi^2v$  le facteur de qualité associé. Les valeurs entre parenthèses représentent les incertitudes.

Type de liaison	Distance	Distance théorique (Å)	$\sigma^2$
2 U-O axiales	1,89(5)	2,07	0,0301
4 U-O équatoriales	2,21(1)	2,16	0,0077
1 U-O équatoriale	2,59(1)	2,54	0,0237
2 U...U équatoriales	3,70(1)	3,74	0,0084
2 U...U équatoriales	3,84(1)	3,88	0,0138
2 U...U équatoriales	4,14(1)	4,18	0,0061
2 U...U axiales	4,16(1)	4,15	0,0061
8 U...U diagonales	5,62(1)	5,59	0,0078
<b><math>R_{factor} = 3,1 \%</math> ; <math>\Delta\chi^2v = 0,57</math> ; <math>S_0^2 = 0,8</math> ; <math>\Delta e_0 = 5,85</math> ; <math>\epsilon = 0,004</math></b>			

Considérant à présent l'échantillon d'intérêt, les affinements au seuil de l'U ont été réalisés en utilisant les positions atomiques du groupe d'espace  $P-62m$ , validées par la diffraction neutronique,

produisant un premier affinement concluant. Sa grande similarité avec le groupe d'espace *C2mm* utilisé pour l'U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> pur permet de définir les mêmes chemins simples au départ (Figure III-19), avec quelques variations de longueurs théoriques associées au changement d'atome absorbeur dans le cas du seuil de l'Am. Les Figure III-20 et Figure III-21 montrent respectivement les spectres EXAFS en k<sup>2</sup> et les transformées de Fourier correspondantes pour l'oxyde mixte, au seuil L<sub>II</sub> de l'U et L<sub>III</sub> de l'Am. Les données expérimentales sont tracées en points bleu clair pour le seuil de l'U et bleu foncé pour celui de l'Am. Les affinements sont superposés en ligne noire.

Le Tableau III-5 récapitule quant à lui les paramètres structuraux obtenus après affinement et comparés à la théorie pour le seuil L<sub>III</sub> de l'Am. La première donnée importante est le très bon facteur d'accord obtenu après affinement avec le modèle utilisé. La bonne correspondance du modèle cristallographique U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> permet ainsi de déterminer des distances interatomiques entourant l'Am absorbeur et valide d'une autre manière la substitution complète de l'Am dans la structure. De façon générale, les distances Am-O sont plus grandes que les distances U-O dans l'oxyde de référence U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> pur, avec cependant de faibles facteurs de Debye-Waller ( $\leq 0,003 \text{ \AA}^2$ ). Cet ordre de grandeur est caractéristique de liaisons Am-O stables et possédant un faible désordre électronique induit par l'utilisation du cryostat. L'augmentation de la longueur des chemins simples reliant l'Am absorbeur aux atomes d'O peut, quant à elle, s'expliquer en considérant le degré d'oxydation trivalent de l'Am. En effet, il est très différent de la valence moyenne attendue pour les sites métalliques dans le cas d'un oxyde U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> pur, à savoir 5,33. L'attraction entre les Am<sup>+III</sup> et les atomes d'O est donc moins forte qu'avec les cations plus chargés U<sup>+V</sup> et U<sup>+VI</sup>, provoquant un rallongement des distances Am-O correspondantes. De plus, le rayon ionique des cations mis en jeu peut être pris en compte. Comme cité précédemment dans la partie XANES, en configuration hexaédrique, l'Am trivalent possède un rayon ionique beaucoup plus élevé que l'U : 1,115 Å pour 0,87 Å dans le cas de l'U<sup>+VI</sup> et 0,9 Å pour l'U<sup>+V</sup> [143]. Ainsi, la présence d'un atome plus gros contribue à renforcer l'écartement des atomes voisins autour de lui. Considérant maintenant l'affinement des distances Am...U, il converge uniquement dans le cas où les six chemins simples dans le plan équatorial sont considérés à égale distance de l'Am et fortement rapprochés de l'atome absorbeur, alors même que les deux cations dont la distance correspond aux U placés en axial sont plus éloignés les uns par rapport aux autres. La réduction des distances équatoriales Am...U est relativement opposée à la variation du reste des chemins qui est caractéristique d'un gonflement structural. Elle n'est donc rendue possible que si les chemins Am-O et Am...U sont dé-corrélés dans ce plan. A l'inverse des atomes axiaux, alignés ensemble et suivant l'axe c, les anions et les cations composant le plan équatorial autour de l'atome absorbeur ne sont pas alignés dans des directions communes. Ainsi, dans le cas d'une très forte distorsion autour de l'Am, il est possible que les atomes d'O et les cations l'entourant ne soient pas déplacés de la même manière, provoquant une réduction des distances du sous-réseau cationique contre une augmentation des distances Am-O. De plus, l'EXAFS ne donnant qu'une indication de distance, et non de position atomique à proprement parler, il est également envisageable que les atomes attribués au plan équatorial dans la configuration de référence ne s'y trouvent plus dans le cas de l'Am (cf. structure  $\alpha$ -UO<sub>3</sub> en Figure III-8). Si les anions et les cations n'appartiennent plus au même plan, cela rend d'autant plus facile des variations de distances opposées pour les chemins

correspondants. En revanche, tous les atomes considérés dans le plan axial varient de la même manière, ce qui est cohérent avec une dilatation de la maille selon l'axe c observée par DRX.

Tableau III-5. Données EXAFS obtenues après l'affinement du spectre de l'oxyde mixte  $U_{2,70}Am_{0,30}O_8$  et comparaison avec les données cristallographiques caractéristiques du groupe d'espace P-62m, pour le seuil Am  $L_{III}$ .  $S_0^2$  est le facteur d'amplitude EXAFS,  $\Delta e_0$  représente le décalage en énergie au niveau du seuil,  $\epsilon$  la valeur de bruit moyen,  $R_{factor}$  est le facteur d'accord de l'affinement et  $\Delta\chi^2v$  le facteur de qualité associé. Les valeurs entre () représentent les incertitudes.

Type de liaison	Distance (Å)	Distance théorique (Å)	$\sigma^2$
2 Am-O axiales	2,26(1)	2,07	0,0033
4 Am-O équatoriales	2,46(2)	2,21	0,0032
1 Am-O équatoriale	2,93(2)	2,68	0,0022
6 Am-U équatoriales	3,69(2)	[3,74-4,18]	0,0178
2 Am-U axiales	4,27(2)	4,15	0,0028
<b><math>R_{factor} = 7,7 \%</math> ; <math>\Delta\chi^2v = 4,56</math> ; <math>S_0^2 = 1,0</math> ; <math>\Delta e_0 = 6,02</math> ; <math>\epsilon = 0,012</math></b>			

Si l'affinement du spectre EXAFS au seuil de l'Am révèle de fortes distorsions structurales avec une augmentation notable de toutes les distances Am-O et une réduction des distances Am...U appartenant au plan équatorial, l'évolution de l'environnement de l'U se révèle également assez complexe. Les résultats de l'affinement du spectre enregistré au seuil  $L_{II}$  de l'U sont résumés dans le Tableau III-6. Garder les chemins simples associés aux distances présentées dans la Figure III-19 n'a pas permis de faire converger l'affinement. Plusieurs modifications ont donc dû être apportées dans la définition des distances pour faire converger l'affinement. Concernant, dans un premier temps, les chemins simples U-O, il a été nécessaire de diviser la contribution du premier chemin le plus court, caractéristique de la distance U-O axiale, en deux chemins possédant des distances différentes, de poids identiques. La première distance est ainsi similaire à celle définie par la structure théorique de la référence  $U_3O_8$ , avec une valeur de 2,03(1) Å pour 2,07 Å. La seconde distance U-O axiale se retrouve, après affinement, très diminuée et égale à 1,78(1) Å. Cette longueur se rapproche sensiblement de la distance axiale théorique d'un groupement uranyle, caractérisée par une double liaison U=O et égale à 1,76 Å [201]. Pour rappel, la présence d'Am à la valence +III dans l'oxyde mixte  $U_{2,70}Am_{0,30}O_8$  induit une compensation de charges nécessaire pour garantir l'électroneutralité dans le solide, à travers une présence accrue d' $U^{+VI}$  (53 % au lieu de 33 %). L'affinement du spectre EXAFS semble donc révéler que l' $U^{+VI}$ , présent en plus grande quantité, s'organise en configuration uranyle, illustrée par l'apparition de doubles-liaisons U=O.

Concernant les chemins U-O affiliés au plan équatorial, les valeurs obtenues pour les distances après affinement correspondent bien au modèle théorique avec les valeurs suivantes : 2,16(1) Å au lieu de 2,21 Å pour les quatre chemins équivalents, et 2,62(1) Å au lieu de 2,67 Å pour le cinquième chemin, possédant une distance unique. Concernant les facteurs de Debye-Waller, ils se concentrent autour de la même valeur, 0,01 Å<sup>2</sup>, valeur révélatrice d'un certain désordre dans le cas d'une mesure

en cryostat. La comparaison des transformées de Fourier des spectres EXAFS de la référence U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> et de l'oxyde mixte au seuil de l'U illustre bien les précédents résultats. Ainsi la contribution correspondant aux chemins U-O est décalée vers les faibles distances dans le cas de l'échantillon d'intérêt, révélant l'importance de la participation de la liaison courte à 1,78 Å dans l'affinement. Se focalisant désormais sur le sous-réseau cationique, d'importantes variations de distances au niveau des chemins simples sont également mises en évidence par l'affinement. Il est important de noter que malgré les trois distances U...U du plan équatorial déclarées dans le modèle, l'utilisation d'une seule distance moyenne a permis d'obtenir le meilleur affinement. Ainsi la valeur obtenue pour les six chemins U...U situés dans le plan équatorial de l'atome absorbeur se trouve dans l'intervalle de distances U...U recensées pour l'oxyde  $\alpha$ -U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. La distance correspondant aux deux chemins U...U axiaux ne présente, quant à elle, pas de variation significative. La contribution de cette dernière distance a été pondérée à 50 %, puisque les deux chemins correspondants ne sont considérés existants que reliés aux distances U-O axiales normales. Ainsi, le plan équatorial autour de l'U semble, comme dans le cas de l'environnement de l'Am, être très contraint par la substitution de ce dernier dans l'U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, à l'inverse des chemins axiaux. Il est également apparu qu'ajouter les chemins triple et quadruple liés à la distance U-O axiale de 2,07 Å augmente considérablement la qualité de l'affinement. Les chemins multiples (U-O-U<sub>x</sub>...-O-U) étant affinés avec la distance axiale normale, cela renforce l'hypothèse de la présence de complexes uranyle dans l'oxyde qui ne seraient donc pas liés en axial. La structure ne se construirait selon l'axe c que grâce aux distances normales, laissant les complexes uranyles libres (non liés dans cette direction).

Tableau III-6. Données EXAFS obtenues après l'affinement du spectre de l'oxyde mixte U<sub>2,70</sub>Am<sub>0,30</sub>O<sub>8</sub> et comparaison avec les données cristallographiques caractéristiques du groupe d'espace P-62m, pour le seuil U L<sub>II</sub>. S<sub>0</sub><sup>2</sup> est le facteur d'amplitude EXAFS,  $\Delta e_0$  représente le décalage en énergie au niveau du seuil,  $\epsilon$  la valeur de bruit moyen, R<sub>factor</sub> est le facteur d'accord de l'affinement et  $\Delta\chi^2\nu$  le facteur de qualité associé. Les valeurs entre () représentent les incertitudes.

Type de liaison	Distance (Å)	Distance théorique (Å)	$\sigma^2$
(50 %) 2 U-O axiales	2,03(1)	2,07	0,0165
(50 %) 2 U=O'	1,78(1)	2,07	0,0036
4 U-O équatoriales	2,16(1)	2,21	0,0085
1 U-O équatoriale	2,62(1)	2,67	0,0159
6 U...U équatoriales	4,01(2)	[3,74-4,18]	0,0137
(50 %) 2 U...U	4,17(1)	4,14	0,0015
<b>R<sub>factor</sub> = 3,6 % ; <math>\Delta\chi^2\nu</math> = 29,37 ; S<sub>0</sub><sup>2</sup> = 0,9 ; <math>\Delta e_0</math> = -4,77 ; <math>\epsilon</math> = 0,003</b>			

L'affinement des spectres EXAFS de l'oxyde mixte U<sub>2,70</sub>Am<sub>0,30</sub>O<sub>8</sub>, comparé à la référence U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, met en évidence de nombreux réarrangements structuraux à courte distance. Ces résultats donnent un premier aperçu de la manière dont l'oxyde U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> s'accommode pour pouvoir incorporer de l'Am en substitution. Ainsi, l'Am, en prenant la place de l'U, provoque une augmentation générale des distances interatomiques autour de lui, à l'exception des distances correspondant aux cations placés sur le plan équatorial, qui diminuent considérablement. Ces variations opposées sont rendues

possibles par le fait que les anions et les cations présents dans le plan équatorial ne sont pas alignés selon les mêmes directions, permettant un gonflement du sous-réseau anionique pour une contraction du sous-réseau cationique dans ce plan. Les variations de distances au niveau des chemins simples au seuil de l'U ne sont, quant à elles, pas révélatrice de fortes modifications induites par la présence d'Am dans l'oxyde, à courte distance. Les valeurs affinées restent ainsi en accord avec la théorie selon l'axe c. La différence majeure se situe cependant au niveau du sous-réseau anionique, dont l'affinement n'est rendu possible que par l'ajout d'une distance U-O axiale, non liée au sous réseau cationique et beaucoup plus courte que celle de référence, *i.e.* 1,78 Å, caractéristique de la double liaison U=O axiale d'un groupement uranyle. Ainsi, la réduction d'une partie des distances U-O établie par l'observation des spectres XANES est confirmée par l'affinement des spectres EXAFS. Cela concorde avec la présence d'un excès d'U<sup>+VI</sup> (autour de 53 %at) dans la structure pour compenser l'Am<sup>+III</sup>, nécessitant une organisation structurale particulière. La Figure III-22 résume les deux configurations moyennes établies par l'analyse des spectres EXAFS autour de l'U et de l'Am. Ainsi, il semblerait que malgré les distorsions constatées sur le plan équatorial de l'Am, l'Am<sup>+III</sup> et l'U<sup>+V</sup> possèdent un proche environnement typique de la configuration U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> pur, comme illustré par la partie gauche de la Figure III-22. Concernant l'U<sup>+VI</sup>, la mise en évidence de la configuration uranyle où les doubles liaisons U=O ne sont pas reliées au niveau axial différencie la première sphère de coordination anionique de l'environnement classique, malgré des distances U-O et U..U associées au plan équatorial en accord avec la configuration U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. Cette organisation inédite est présentée sur la partie droite de la Figure III-22.

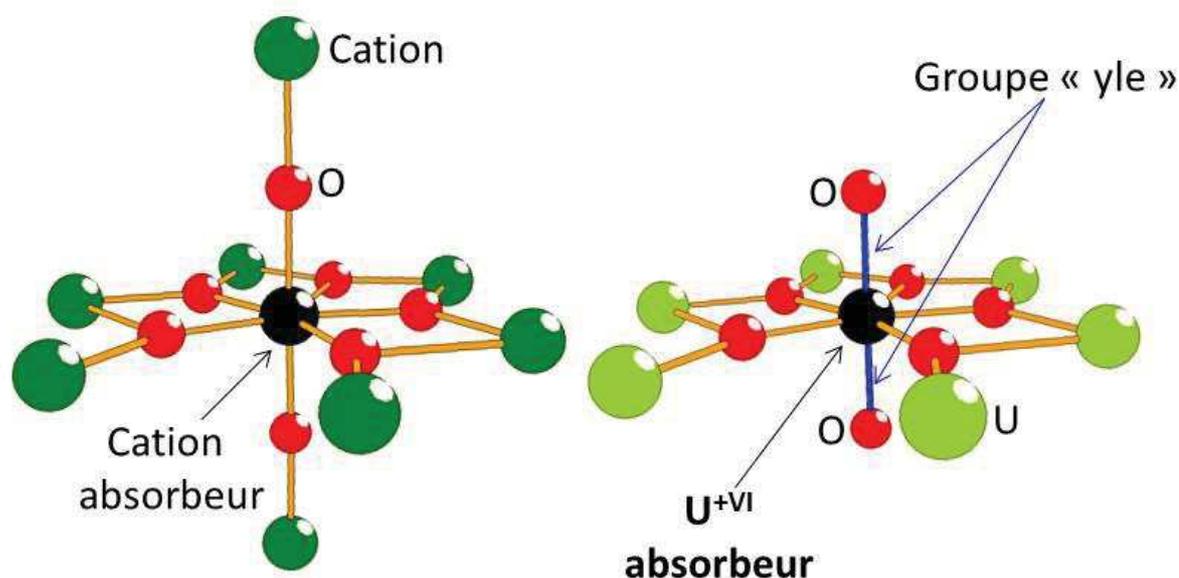


Figure III-22. (A gauche) Premières sphères de coordination anionique et cationique dans la configuration P-62m – (A droite) Premières sphères de coordination anionique et cationique pour l'U<sup>+VI</sup> en configuration uranyle avec la présence de doubles liaisons U=O ; atome noir : absorbeur, atome vert foncé : U ou Am, atome vert clair : U, atome rouge : O, liaison orange : simple, liaison bleue : double.

### 3. Conclusion du chapitre III

La conversion sous air des résines chargées en  $\text{UO}_2^{2+}$  et  $\text{Am}^{3+}$  est une première étape clé dans la synthèse de microsphères  $\text{U}_{1-x}\text{Am}_x\text{O}_{2+x}$  ( $0,10 \leq x \leq 0,20$ ). Cette étape est requise pour permettre l'élimination du squelette carboné de la résine par oxydation et la formation concomitante d'un premier oxyde intermédiaire.

Ce chapitre s'est ainsi concentré, dans un premier temps, sur l'étude en température par DRX-HT et XAS de la formation de cet oxyde, via la conversion thermique sous air de résines chargées en U et Am pour un ratio atomique Am/(U+Am) de 15 %. Aucune organisation à longue distance détectable par DRX sur poudre n'a été enregistrée avant 825 K, température d'apparition des premiers pics témoins de la présence d'une phase cristalline. La structure formée est monophasée et concorde avec un oxyde de type  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Les mesures de XANES en température ont permis de déterminer avec précision la valence prise par les cations U et Am pendant toute la phase de conversion sous air. Ainsi, l'Am possède un degré d'oxydation totalement trivalent que ce soit dans la résine ou une fois cristallisé dans un oxyde, tandis que l'U, initialement +VI sous forme uranyle, se réduit progressivement pour stabiliser une valence mixte +V/+VI à partir de 825 K. Cette première section du chapitre permet donc de retenir la formation tardive d'un oxyde autour de 800 K, alors que la majorité de la matière carbonée est évacuée à des températures inférieures à 600 K. Une seule phase cristalline est alors formée, dont les pics de diffractions des RX correspondants, associés aux degrés d'oxydation identifiés pour les cations U et Am, tendent à indiquer une structure de type  $\text{U}_3\text{O}_8$ .

Dans un second temps, une étude structurale approfondie de l'oxyde formé a donc été réalisée par DRX, diffraction de neutrons et XAS, à partir de microsphères d'oxyde issues de la conversion thermique sous air de résines chargées en U et Am pour un ratio atomique Am/(U+Am) de 10 %. Le diagramme de DRX sur poudre enregistré sur la phase à haute température correspond à celui enregistré sur la phase après retour à température ambiante. L'identification de phases a conduit à une bonne corrélation avec la phase HT de l'oxyde  $\text{U}_3\text{O}_8$ , nommée  $\alpha'$ , hexagonale et de groupe d'espace  $P-62m$ , et avec la phase trigonale  $\alpha\text{-UO}_3$ , de groupe d'espace  $P-3m1$ . Les sous-réseaux cationiques des deux structures étant identiques, il n'a pas été possible de les différencier par DRX sur poudre. Néanmoins, le calcul des paramètres de maille après affinement, pour les deux structures, montre une dilatation conséquente du volume de la maille, en accord avec une substitution de l'Am dans cette dernière, correspondant à la formule suivante pour le composé oxyde formé :  $\text{U}_{2,70}\text{Am}_{0,30}\text{O}_8$ . Une expérience de diffraction neutronique sur un oxyde mixte similaire, intégrant 10 %at de Nd dans sa structure à la place de l'Am, a permis de conclure sur le groupe d'espace impliqué. L'interaction des neutrons avec la matière ne dépendant pas du numéro atomique au contraire des RX, un diagramme de diffraction a pu être enregistré, révélant une information équivalente sur la répartition des atomes d'O et des cations U et Nd. Le diagramme obtenu montre ainsi la même distribution de pics que la structure hexagonale de groupe d'espace  $P-62m$ , se distinguant cependant de celle de la structure trigonale de groupe d'espace  $P-3m1$ . Deux pics différent ainsi entre les deux phases, absents dans le cas de l'oxyde  $\alpha\text{-UO}_3$  de groupe d'espace  $P-3m1$ , et attribués à la répartition des atomes O. La structure de l'oxyde mixte  $\text{U}_{2,70}\text{Am}_{0,30}\text{O}_8$  peut donc

être associée au groupe d'espace  $P-62m$ , avec un arrangement des atomes d'O plus complexe que dans le cas du groupe d'espace  $P-3m1$ . En effet, la différence de largeur à mi-hauteur entre les deux pics d'intérêt, plus larges, et le reste du diagramme suggère la présence d'un désordre structural propre au sous-réseau anionique et caractérisé en EXAFS. L'analyse de la position des seuils d'absorption pour les spectres XANES collectés à température ambiante, aux seuils de l'U et de l'Am, confirme la distribution de charges enregistrée à haute température, à savoir un U de valence mixte +V/VI, et un Am totalement trivalent. L'allure globale de la courbe pour le seuil de l'U est quant à elle intermédiaire entre l' $U_3O_8$  pur et l' $UO_3$ , suggérant la présence de distances U-O relativement différentes dans la solution solide. Cette hypothèse est en accord avec la compensation de charges nécessaire due à la présence d'Am<sup>+III</sup> dans la maille  $U_3O_8$  et pouvant s'expliquer par une présence accrue d'U<sup>+VI</sup> dans l'oxyde : autour de 53 %at déterminés par combinaison linéaire des spectres XANES, au lieu de 33 %at dans un oxyde  $U_3O_8$  simple. Elle est confirmée par l'étude EXAFS qui a mis en évidence deux environnements distincts autour des cations. Le premier cas, adopté par l'Am et l'U<sup>+V</sup>, correspond, malgré quelques distorsions, à des distances caractéristiques de la structure hexagonale  $P-62m$ . Le second cas, en revanche, met en évidence la formation de groupements « yle » autour de l'U de degré d'oxydation +VI, à travers la présence de distances caractéristiques de doubles liaisons U=O, non liées au sous-réseau cationique. Cette configuration inédite vient valider la compensation de charges de l'Am<sup>+III</sup> par un excès d'U<sup>+VI</sup>, qui semble se réorganiser via la formation de groupements « yle » en première sphère de coordination anionique et confirmer l'hypothèse de la présence d'un désordre anionique détectable par diffraction neutronique.

Ce chapitre III a ainsi permis de caractériser intégralement la conversion sous air des résines en oxyde d'un point de vue structural. La structure inédite de l'oxyde mixte  $U_{2.70}Am_{0.30}O_8$  a pu être étudiée pour la première fois, à travers la mise en évidence d'une substitution possible par un élément trivalent, ici l'Am, dans un oxyde  $U_3O_8$ . Le changement de groupe d'espace, d'une structure orthorhombique vers une structure hexagonale, permet ainsi de casser l'ordre de charges au niveau du sous-réseau cationique, en passant de deux positions U pour l'oxyde pur, attribuées chacune à U<sup>+V</sup> et U<sup>+VI</sup>, à une seule pour l'oxyde mixte où trois éléments à trois valences différentes cohabitent, *i.e.* Am<sup>+III</sup>, U<sup>+V</sup> et U<sup>+VI</sup>. Ceci valide l'hypothèse de substitution mise en évidence par la dilation du volume de la maille. Finalement les résultats de XAS ont permis de formuler les premières hypothèses de réorganisation structurale par compensation de l'Am<sup>+III</sup> en position métal, via l'existence d'une majorité d'U à la valence +VI réorganisée en formant des groupements uranyle.





# CHAPITRE IV : FORMATION DE LA SOLUTION SOLIDE $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ ( $0,10 \leq x \leq 0,20$ ) SOUS ATMOSPHERE REDUCTRICE

Une fois la résine chargée en cations  $UO_2^{2+}$  et  $Am^{3+}$  suivant le ratio atomique désiré, deux traitements thermiques sont requis pour synthétiser la solution solide  $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$  ( $0,10 \leq x \leq 0,20$ ) recherchée. Le premier, réalisé sous air, a fait l'objet du chapitre III et permet la combustion du squelette carboné de la résine, concomitamment à la formation d'un premier oxyde mixte  $(U_{1-x}Am_x)_3O_8$  ( $0,10 \leq x \leq 0,20$ ). Le second traitement thermique nécessite quant à lui une atmosphère réductrice pour réduire la solution solide  $(U_{1-x}Am_x)_3O_8$  et donc synthétiser l'oxyde  $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$  ( $0,10 \leq x \leq 0,20$ ). L'objet de ce chapitre est de comprendre la formation de cette solution solide via l'utilisation du procédé WAR. Ainsi, dans un premier temps, la caractérisation *in-situ* par DRX et XANES de la formation de la solution solide  $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ , partant de l'oxyde mixte  $(U_{1-x}Am_x)_3O_8$ , a été menée afin de déterminer les étapes clés du traitement thermique sous atmosphère réductrice. Plus particulièrement, cette étude a pour finalité l'identification des températures caractéristiques de la transformation de phase de l'oxyde  $(U_{1-x}Am_x)_3O_8$  ( $0,10 \leq x \leq 0,20$ ) vers la solution solide recherchée  $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$  ( $0,10 \leq x \leq 0,20$ ), et des degrés d'oxydation associés pour les espèces U et Am. Dans un deuxième temps, une caractérisation structurale de la solution solide formée a été réalisée à partir des résultats de l'affinement du diagramme de DRX sur poudre enregistré à température ambiante après réduction. Cette analyse a été associée aux données issues du traitement des spectres EXAFS enregistrés sur le matériau. L'étude *in-situ* par DRX de la ré-oxydation de la solution solide a finalement permis de connaître les caractéristiques structurales de la solution solide  $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$  en conditions extrêmes d'entreposage, pour une teneur atomique en Am de 15 %.

## 1. Caractérisation structurale en température de la réduction du composé $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$

Le chapitre III s'est concentré sur la caractérisation de la conversion thermique sous air de résines échangeuses d'ions chargées en cations  $UO_2^{2+}$  et  $Am^{3+}$ . Après caractérisation approfondie du matériau formé à l'issue du traitement thermique oxydant, il s'avère qu'une solution solide  $(U_{1-x}Am_x)_3O_8$  est synthétisée en parallèle de l'évacuation du squelette carboné par combustion, pour des rapports atomiques  $Am/(U+Am)$  égaux à 10 ou 15 %at.. Le traitement thermique permettant la réduction de l'oxyde intermédiaire en la solution solide d'intérêt, de formule  $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ , est constitué d'une montée en température sous atmosphère réductrice, à une vitesse de  $1,5 \text{ K.min}^{-1}$  jusqu'à la température de 973 K. Un palier de 1 h est ensuite effectué à cette température afin de consolider la microsphère. Etant donnée la stabilité de l'oxyde mixte synthétisé à l'issue de ce traitement thermique, la vitesse de descente utilisée peut être plus rapide ( $50 \text{ K.min}^{-1}$ ). Les expériences de DRX et de XAS

en température réalisées à partir du composé  $U_{2,70}Am_{0,30}O_8$ . (ratio Am/(U+Am) égal à 10 %at) sont ainsi fondées sur ce traitement thermique.

## 1.1. Diffraction des rayons X en température

### 1.1.1. Conditions expérimentales

Les mesures de DRX en température ont été réalisées dans l'installation nucléaire de base LEFCA (Laboratoire d'Etudes et de Fabrication de Combustibles Avancés) au CEA Cadarache, en utilisant l'équipement présenté en annexe, page 225. Les cycles thermiques sous He-H<sub>2</sub> (4 %) utilisés pour ces enregistrements, de la température ambiante à 2000 K, étaient composés de paliers isothermes au cours desquels un diagramme de DRX sur poudre était enregistré dans un domaine angulaire large (15-110° en 2 $\theta$ ). La vitesse de montée ou de descente en température entre chaque plateau était de 5 K.s<sup>-1</sup>. Pour chaque palier d'enregistrement, le pas était de 0,02°2 $\theta$  pour un temps de comptage de 0,2 s.

Un échantillon d'environ 50 mg de microsphères de composition  $U_{2,70}Am_{0,30}O_8$ , calcinées sous air à 973 K pendant 4 h puis broyé manuellement a été utilisé pour ces analyses.

Afin de reproduire au mieux le cycle de conversion thermique sous air, les durées de palier d'enregistrement, réalisées tous les 25 K, ont été optimisées pour approcher au mieux une vitesse de chauffe de 1,5 K.min<sup>-1</sup>, vitesse utilisée au cours du cycle de conversion.

### 1.1.2. Résultats

L'évolution cristalline de l'oxyde  $(U_{1-x}Am_x)_3O_8$ , possédant 10 %at d'Am en substitution sur le site de l'uranium, est présentée dans la Figure IV-1 en fonction de la température pendant le traitement thermique réalisé sous He-H<sub>2</sub>. Cette carte d'iso-intensité révèle la seule présence de l'oxyde intermédiaire de départ  $U_{2,70}Am_{0,30}O_8$ , et d'une structure cubique de groupe d'espace *Fm-3m*, caractéristique de la solution solide  $U_{1-x}Am_xO_{2+\delta}$ , dont l'apparition est notée autour de 850 K. En dehors des pics caractéristiques du porte-échantillon en molybdène (Mo), aucune autre phase cristalline n'est observée pendant tout le traitement thermique de réduction. La mise en évidence d'un processus de transformation de phase assez direct, sans cristallisation de phases intermédiaires se révèle intéressant pour l'utilisation de ce type de microsphères en tant que précurseurs pour la fabrication de CCAM. En effet, la limitation du nombre d'étapes au cours du procédé utilisé est un facteur favorable dans la fabrication de ces composés dédiés. L'obtention de composés monophasés sans traitement thermique supplémentaire est ainsi un atout pour l'utilisation du procédé WAR.

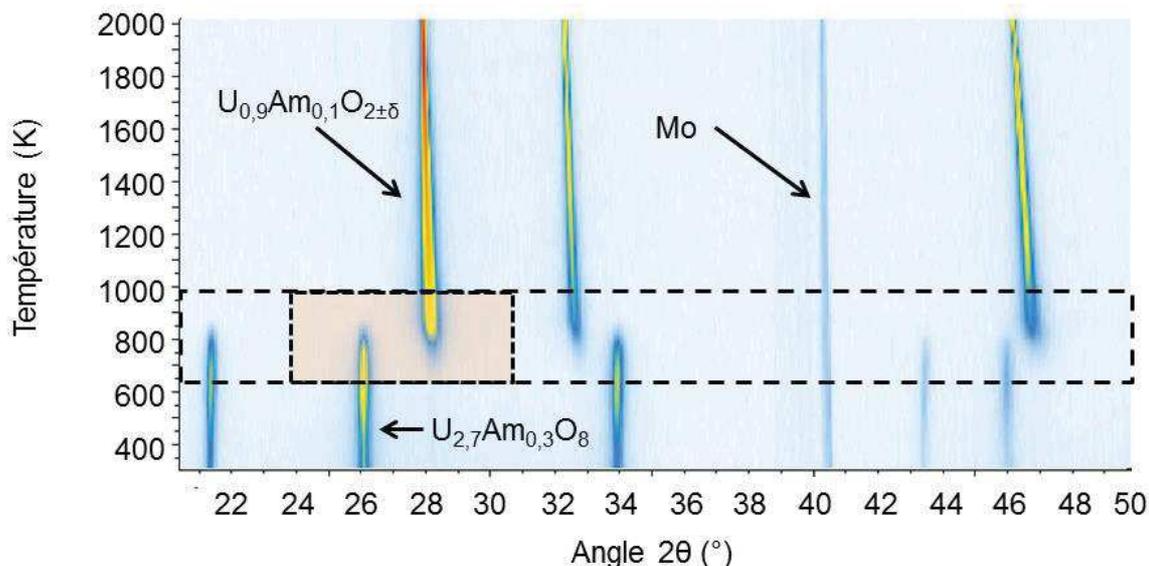


Figure IV-1. Carte d'iso-intensité issue des diagrammes de DRX sur poudre obtenus pendant la réduction sous  $He-H_2$  (4%) de l'oxyde mixte  $U_{2,70}Am_{0,30}O_8$ .

Afin de déterminer précisément les températures caractéristiques de cette transformation de phase, l'évolution, en fonction de la température, de deux pics de diffraction caractéristiques de chacune des deux phases étudiées est représentée entre 25,5 et 29° sur la Figure IV-2, pour une sélection de températures. Concernant la phase  $U_{2,70}Am_{0,30}O_8$ , son intensité augmente avec la température jusqu'à 673 K, témoignant d'une croissance cristalline de l'oxyde avec l'augmentation de la température. A partir de 723 K, température suivant 673 K dans l'enregistrement des données, une chute d'intensité brutale est observée jusqu'à 823 K, dernière température où les pics du composé  $U_{2,70}Am_{0,30}O_8$  sont détectés. L'oxyde intermédiaire disparaît donc, du point de vue de la DRX, entre 823 et 873 K. Dans la limite de résolution de cette expérience, 723 K est également la température à partir de laquelle la première marque d'intensité sur le pic à 28°, pic le plus intense pour la phase fluorine identifiée, est visible. La phase naissante cristallise ensuite avec l'augmentation de la température, se traduisant par une diminution rapide de la largeur à mi-hauteur du pic. La position de ce dernier se décale également vers les bas angles. Ceci s'explique par la dilatation thermique progressive de la maille associée à l'augmentation de température. L'Am étant déjà en substitution dans la maille hexagonale correspondant à la phase  $U_{2,70}Am_{0,30}O_8$ , la transformation de phase inclut seulement le changement de groupe d'espace de  $P-62m$  (cf. chapitre III) vers  $Fm-3m$ , ce dernier caractérisant la structure cubique relative à l'oxyde mixte  $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$ . L'Am n'est donc pas considéré comme s'insérant progressivement en substitution de la structure cubique  $UO_2$  pour former un composé mixte, puisque déjà substitué dans l'oxyde de départ de type  $U_3O_8$ .

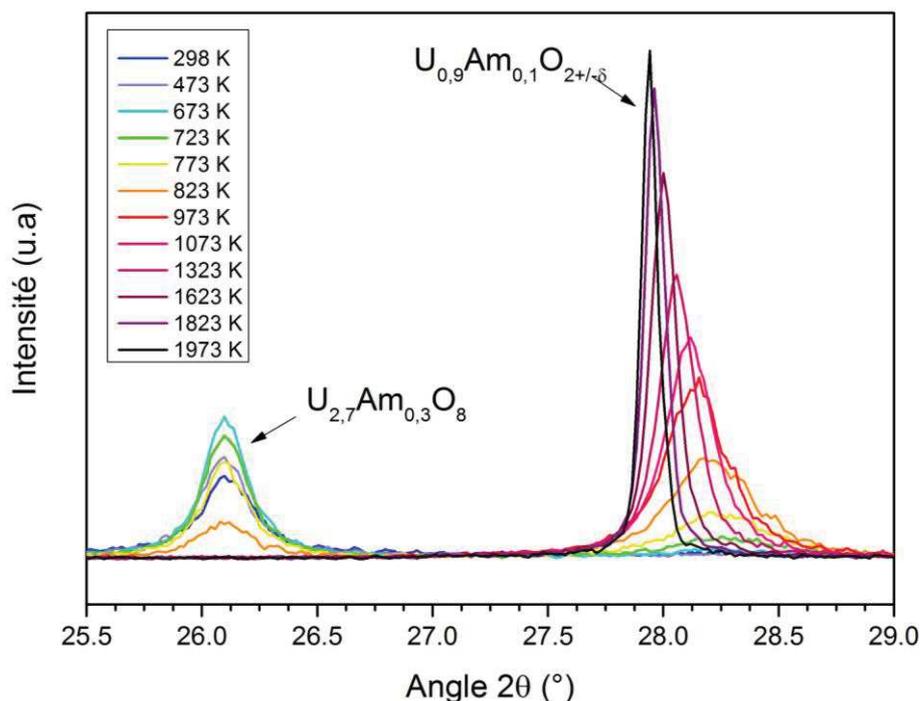


Figure IV-2. Diagrammes de DRX sur poudre obtenus pendant la réduction sous  $He-H_2$  (4 %) de l'oxyde mixte  $U_{2,70}Am_{0,30}O_8$ , en fonction de la température, pour le domaine angulaire  $25,5^\circ-29^\circ$ .

Cette première étude par diffraction des rayons X à haute température permet donc de retenir que, sous atmosphère réductrice, la transformation de phase conduisant à la solution solide recherchée  $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$  ( $x = 0,10$ ) s'effectue à relativement basse température, entre  $723 \pm 50$  K et  $873 \pm 50$  K, température où toute trace de la phase initiale  $U_{2,70}Am_{0,30}O_8$  a disparu (dans les limites de détection). En terme de potentiels d'O équivalents, le composé  $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$  apparaît pour une valeur de  $-523$   $kJ.mol^{-1}$ . Ces considérations sont en adéquation avec le traitement thermique défini pour cette réduction. Le choix de la température maximale s'est donc porté sur 973 K pendant 4 h. A cette température, située 100 K au-dessus de la température de disparition de l'oxyde intermédiaire, la formation de la solution solide peut être considérée comme complète et la microstructure correspondante obtenue suffisamment consolidée pour garantir la cohésion des microsphères lors de leur manipulation.

## 1.2. Spectroscopie d'absorption des rayons X : XANES en température

### 1.2.1. Conditions expérimentales

Les conditions expérimentales du suivi par spectroscopie d'absorption des rayons X du traitement thermique de réduction des microsphères d'oxyde mixte d' $U_{2,55}Am_{0,45}O_8$  sont identiques à celles présentées dans le chapitre III. Pour rappel, l'expérience de XANES en température sous air a été réalisée à partir de microsphères de résine chargées en cations  $UO_2^{2+}$  et  $Am^{3+}$  suivant un ratio atomique de 15 %at, conduisant à la formation d'un composé monophasé dont la formule peut s'écrire  $U_{2,55}Am_{0,45}O_8$ , de la même manière que l'oxyde  $U_{2,70}Am_{0,30}O_8$  mis en évidence dans la seconde partie du chapitre III. Le dispositif utilisé dans cette section a donc permis pour la première fois de réaliser

des mesures de XANES en température afin de déterminer les valences prises par les cations U et Am tout au long de la réduction sous Ar-H<sub>2</sub> (4 %) des microsphères d' $U_{2,55}Am_{0,45}O_8$ . Cette mesure est réalisée dans la continuité de la conversion thermique sous air étudiée sur une microsphère de résine et présenté dans le chapitre III. L'échantillon devenu oxyde est laissé sur le filament après le traitement en température sous atmosphère oxydante, sans redescendre à température ambiante. Ainsi, pour ne pas faire tomber la microsphère oxyde, dont la taille a diminué d'environ 50 % de son volume initial, via des phénomènes de dilatation/contraction thermique, le passage sous Ar-H<sub>2</sub> (4 %) est effectué en plateau à 1000 K. Pour des raisons techniques, 1000 K est donc la première température à partir de laquelle la réduction a été suivie par XANES et ce, même si les mesures de DRX-HT sur poudre ont mis en évidence une réduction de l'oxyde mixte  $U_{2,70}Am_{0,30}O_8$  en  $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm 5}$ , sous atmosphère réductrice, dans une gamme de températures comprise entre 723 et 873 K. Au-delà de cette température, l'oxyde formé est stable sous atmosphère réductrice et seule la taille des domaines cohérents évolue, comme le montre la diminution de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction caractérisant une augmentation de la taille des cristallites.

Les difficultés de manipulation de l'échantillon, nécessitant le palier à 1000 K pour changer d'atmosphère, ne rendent donc pas optimales les conditions expérimentales permettant d'observer les changements de degrés d'oxydation dans la gamme de températures de transformation de phase définie par DRX-HT. Néanmoins, le passage sous atmosphère réductrice à 1000 K devrait conduire à la réduction immédiate de l'oxyde  $U_{2,55}Am_{0,45}O_8$  à cette température et donc aux changements des degrés d'oxydation caractéristiques de cette transformation.

Une fois l'atmosphère réductrice établie dans le four, une nouvelle rampe de température de 1,5 K.min<sup>-1</sup> a été établie en optimisant la longueur des paliers d'enregistrement des spectres à des températures espacées de 200 K jusqu'à 1400 K, afin de suivre l'évolution des degrés d'oxydation du composé  $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm 5}$  en température, dans la zone de stabilité de l'oxyde mixte.

### 1.2.2. Résultats

Les spectres XANES ont donc été collectés au cours du changement d'atmosphère à 1000 K puis lors de la montée en température aux trois paliers suivants : 1000 K, 1200 K et 1400 K. Ainsi, la Figure IV-3 présente les spectres XANES enregistrés sur l'échantillon au seuil L<sub>III</sub> de l'U, pendant le passage sous atmosphère réductrice à 1000 K. Le spectre rouge caractérise l'oxyde intermédiaire  $U_{2,55}Am_{0,45}O_8$  obtenu après la conversion thermique sous air.

Il peut être ainsi rappelé la présence d'un état d'oxydation cationique intermédiaire entre les oxydes  $U_3O_8$  et  $UO_3$  pour ce type de composé. Afin de compenser la présence d'Am<sup>+III</sup>, le rapport  $U^{+VI}/U^{+V}$  est modifié en faveur d'une majorité d' $U^{+VI}$ , s'illustrant par la présence de complexes uranyles dans la structure de l'oxyde intermédiaire à température ambiante, phénomène mis en évidence par caractérisation de l'oxyde  $U_{2,70}Am_{0,30}O_8$ .

Le changement d'atmosphère oxydante à réductrice a été effectué pas à pas avec le passage par une atmosphère intermédiaire inerte pendant 15 min, avant l'ajout progressif d'H<sub>2</sub>, et ce afin de ne pas provoquer de transition brutale pour la microsphère d'oxyde positionnée sur le filament de W. Dès le

passage sous atmosphère inerte, un décalage au niveau du seuil d'absorption de l'U, visible sur la Figure IV-3, est relevé vers les plus basses énergies. Cela marque l'apparition d'U avec des degrés d'oxydation plus bas, tels qu' $U^{+V}$  et  $U^{+IV}$ , au détriment de  $U^{+VI}$ . L'influence de la transition sous atmosphère réductrice est, quant à elle beaucoup plus marquée, avec un nouveau décalage du seuil d'absorption vers les plus basses énergies, associé à une modification de l'allure générale de la courbe (Figure IV-3). En effet, une comparaison du spectre enregistré montre des similarités avec la courbe de l' $UO_2$ , telles que l'affinement de la raie blanche et l'apparition d'un épaulement caractéristique de la structure fluorine, visible après le seuil, autour de 17210 eV. La position de la raie blanche est, quant à elle, révélatrice d'un état d'oxydation intermédiaire entre  $U_4O_9$  et  $UO_2$ .

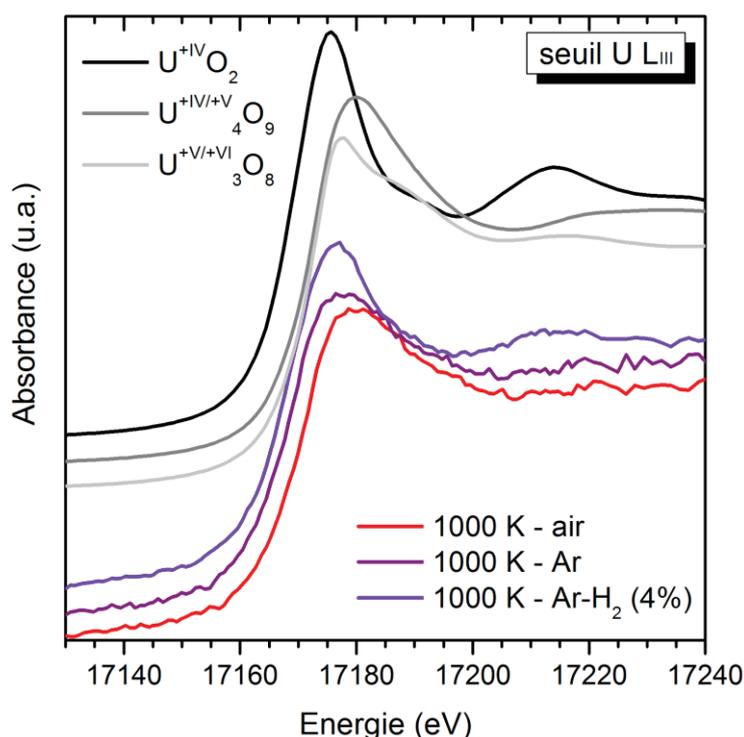


Figure IV-3. Spectres XANES normalisés enregistrés au seuil de l'U  $L_{III}$  sur l'oxyde intermédiaire  $U_{2,55}Am_{0,45}O_8$  formé sous air, au cours de la transition gazeuse sous atmosphère réductrice, à cette même température.

Les spectres XANES enregistrés au seuil  $L_{III}$  de l'Am, montrent l'évolution de la valence de l'Am pendant le passage de l'atmosphère oxydante à l'atmosphère réductrice (Figure IV-4). Au contraire de l'U, les données enregistrées à 1000 K sous air, sous Ar et sous Ar- $H_2$  sont relativement semblables. Aucune évolution n'est à noter pendant le changement de gaz. La position de la raie blanche est la même quelle que soit l'atmosphère de calcination. Elle s'identifie à un Am totalement trivalent, par comparaison aux références et notamment à l'oxalate mixte, dit oxalate d'(U,Am), à base de cations  $UO_2^{2+}$  et  $Am^{3+}$ , utilisé comme référence pour le degré d'oxydation +III pour l'Am, dont la formule exacte est décrite dans le chapitre II [196].

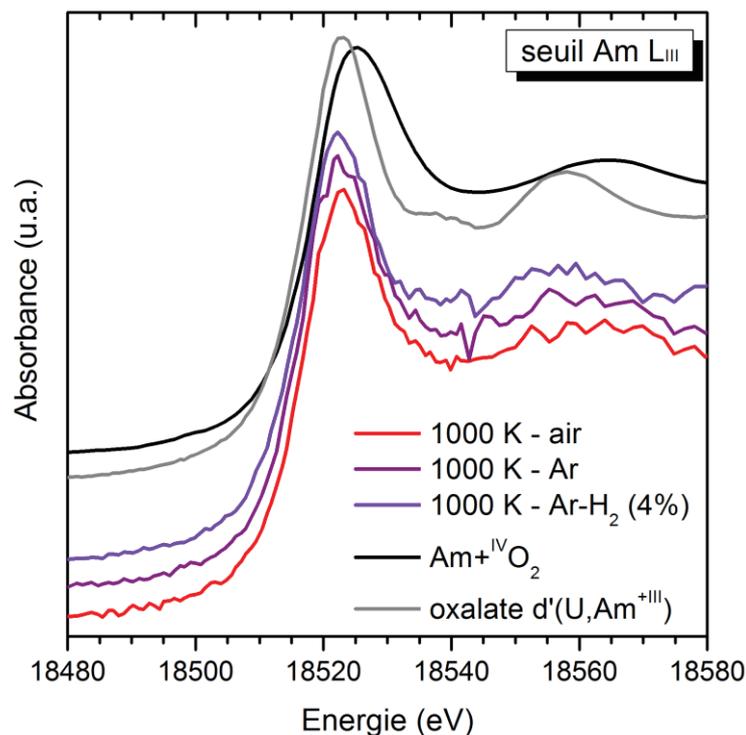


Figure IV-4. Spectres XANES normalisés enregistrés au seuil de l'Am  $L_{III}$  sur l'oxyde intermédiaire  $U_{2,45}Am_{0,45}O_8$  formé sous air, au cours de la transition gazeuse sous atmosphère réductrice, à cette même température.

La Figure IV-5 présente les spectres XANES enregistrés au seuil  $L_{III}$  de l'U pendant la montée en température effectuée de 1200 à 1400 K sous atmosphère réductrice. La comparaison des spectres expérimentaux entre eux et avec les références fournit plusieurs informations. La raie blanche après le seuil d'absorption se positionne toujours de manière intermédiaire entre les raies blanches des références  $U_4O_9$  et  $UO_2$ . En revanche, plus la température augmente et plus celle-ci s'affine, révélant une structure de mieux en mieux cristallisée. Par comparaison aux références, la valence prise par l'U dans l'échantillon est certainement mixte avec un mélange d' $U^{+IV}$  et d' $U^{+V}$ . La présence des deux degrés d'oxydation +IV et +V dans la solution solide  $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$  ( $0,075 \leq x \leq 0,30$ ) a été précédemment démontrée dans les composés stockés à température ambiante, pour ce type de rapport  $Am/(U+Am)$  [209,210]. De plus, en comparant le spectre enregistré à 1400 K et le spectre enregistré après un retour à température ambiante, un léger décalage en énergie est visible entre les deux. Ainsi, la localisation de la raie blanche vers des énergies un peu plus faibles, dans le cas du composé  $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$  placé à haute température, peut se traduire par une quantité plus importante d' $U^{+IV}$  à haute température. Aucune information sur le degré d'oxydation pris par l'U à haute température dans cette solution solide n'avait été relevée jusqu'à présent. Cela rend les résultats présentés ci-dessus, associés à la comparaison avec l'échantillon revenu à température ambiante, d'un grand intérêt afin d'alimenter la base de données thermodynamiques pour le système ternaire U-Am-O. Si l'on considère les valeurs des potentiels d'O correspondant à l'atmosphère Ar- $H_2$  (4 %) utilisée, la valence mixte +IV/V était avérée à une valeur de  $\Delta GO_2 = -499 \text{ kJ.mol}^{-1}$  à la température

ambiante par les précédentes études [209,210]. Ces nouveaux résultats confirment désormais la valence mixte jusqu'à 1400 K, avec une valeur de potentiel d'O équivalent de  $\Delta GO_2 = -538 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

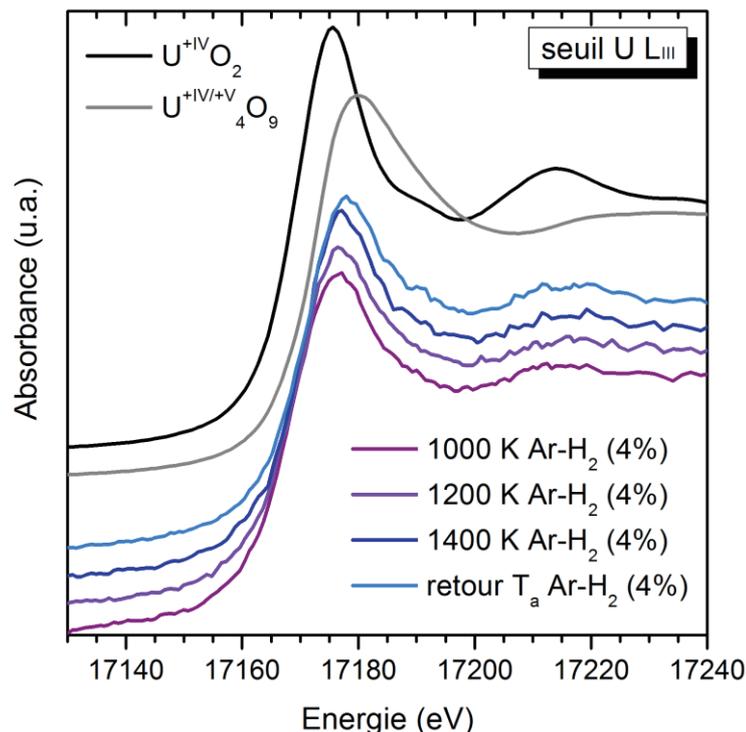


Figure IV-5. Spectres XANES normalisés enregistrés au seuil de l'U  $L_{III}$  sur l'oxyde à base d'U et d'Am pendant la phase de réduction, de 1000 K à 1400 K, amenant à la formation de la solution solide



Concernant le degré d'oxydation pris par l'Am dans le composé  $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$  à haute température, il demeure constant. La Figure IV-6 révèle ainsi une valence totalement trivalente quelle que soit la température sous atmosphère réductrice.

De manière générale, il s'avère que l'augmentation de température induit une augmentation du bruit de fond sur les spectres XANES enregistrés au seuil de l'U et de l'Am, et ce malgré la croissance cristalline conjointe de l'oxyde, s'exprimant par des pics de diffraction des rayons X progressivement plus fins pour la phase fluorine en DRX-HT. Les informations obtenues sur les spectres enregistrés à 1400 K sont ainsi plus bruitées, augmentant l'incertitude associée, que celles obtenues sur les spectres enregistrés aux deux températures plus basses.

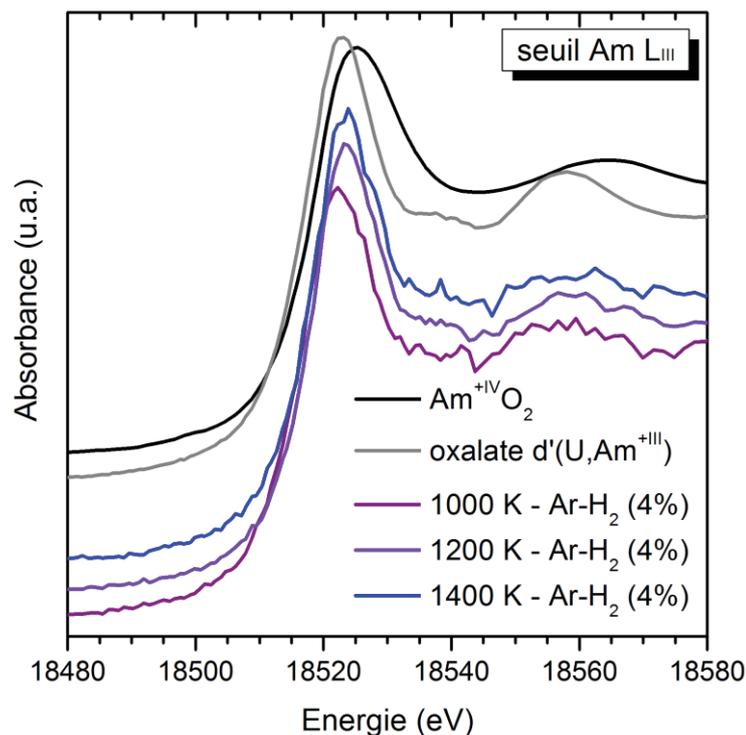


Figure IV-6. Spectres XANES normalisés enregistrés au seuil de l'U  $L_{III}$  sur l'oxyde à base d'U et d'Am pendant la phase de réduction, de 1000 K à 1400 K, amenant à la formation de la solution solide



### 1.3. Bilan de l'étude en température

La combinaison des études en température de DRX sur poudre et de XANES a permis de mieux définir les caractéristiques de la formation de la solution solide  $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$  sous atmosphère réductrice, via l'emploi du procédé WAR pour des rapports atomiques  $Am/(U+Am)$  compris entre 10 et 15 %at. Partant d'un oxyde  $U_{2,70}Am_{0,30}O_8$  obtenu par conversion thermique sous air de résines chargées, le suivi par DRX en température révèle que la réduction de l'oxyde intermédiaire a lieu entre  $723 \pm 50$  K et  $973 \pm 50$  K sous atmosphère réductrice, via la formation d'une structure cubique dans cette gamme de températures. Aucune phase additionnelle n'est observée en dehors des composés monophasés présents avant et après réduction. L'expérience de spectroscopie d'absorption des rayons X réalisée à partir de 1000 K sur une microsphère de composition  $U_{2,55}Am_{0,45}O_8$  montre une réduction du degré d'oxydation de l'U concomitante au changement d'atmosphère à cette température, pour une valence finale +IV/+V. Les modifications de degré d'oxydation observées au seuil de l'U concordent avec la formation de l'oxyde  $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$ . Ces conclusions permettent de considérer que le traitement thermique établi au préalable pour convertir les microsphères d'oxyde semble optimal, avec une température maximale supérieure à la gamme de températures où la phase  $(U_{1-x}Am_x)_3O_8$  est encore observée par DRX, suggérant l'unique présence de la solution solide  $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$  au regard de la DRX. La seconde partie du chapitre va désormais se concentrer sur la caractérisation structurale du composé refroidi à température ambiante, pour un rapport atomique  $Am/(U+Am)$  de 10 %.

## 2. Caractérisation du composé $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$

### 2.1. Etude structurale du sous-réseau cationique par DRX

Le premier type d'étude mené sur le composé  $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$  est une étude par DRX sur poudre, à partir d'un diagramme enregistré sur des microsphères oxyde, réduites à 973 K pendant 1 h. Le pas était de  $0,01^\circ$  pour un temps de comptage de 0,1 s. Comme dans le cas de la DRX-HT sur poudre, l'indexation des pics présents sur le diagramme a conduit à l'identification d'une structure cubique fluorine de groupe d'espace  $Fm-3m$ . De précédents travaux avaient ainsi mis en évidence que le composé mixte  $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$  cristallise dans cette structure [211]. La structure cubique fluorine permet ainsi la substitution de 10 %at d'Am dans la phase  $UO_2$ .

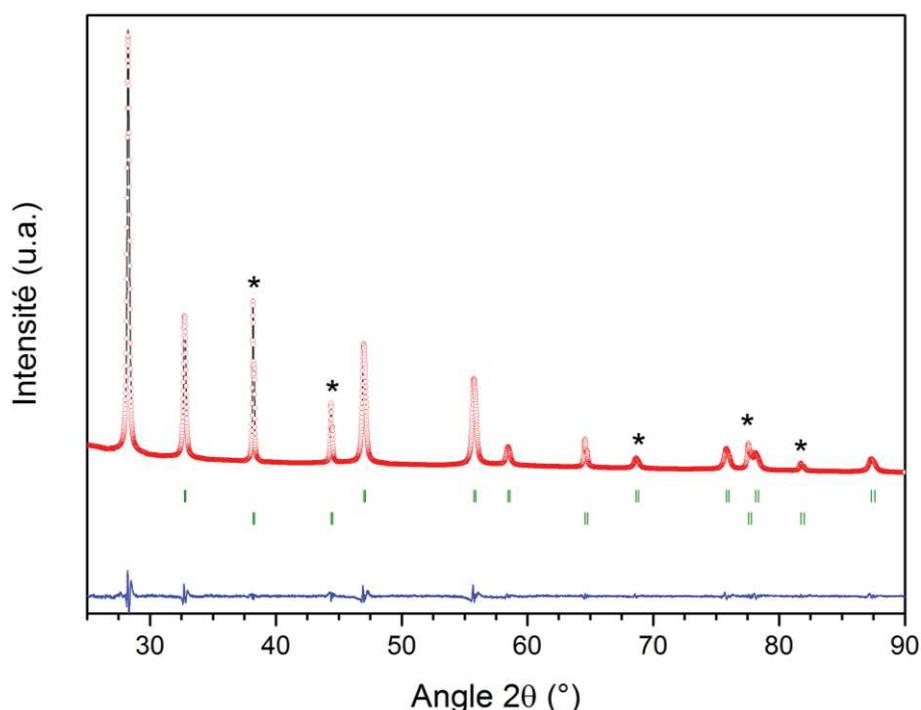


Figure IV-7. Diagramme de DRX sur poudre enregistré sur des microsphères d' $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$  obtenues après réduction puis broyées – les pics avec une \* correspondent à l'or rajouté comme phase étalon. Les résultats de l'affinement LeBail correspondant sont superposés au diagramme. Le diagramme expérimental est en noir, le diagramme calculé en rouge, la différence entre les deux en bleu et les positions des pics de Bragg en vert.

Dans le but de déterminer le paramètre de maille de l'oxyde mixte cubique mis en évidence, un affinement de type Le Bail a été réalisé à partir du diagramme de DRX sur poudre expérimental enregistré, en utilisant le logiciel Jana. L'or utilisé comme étalon a également été pris en compte dans l'affinement avec des paramètres structuraux fixés. Le choix de cette référence pour la position des pics s'explique par deux raisons : les positions des pics de l'or sont bien différenciées de celles de la structure fluorine et évitent tout domaine de recouvrement. De plus, l'or présente une grande stabilité

chimique en température et vis-à-vis de l'irradiation alpha liée à la présence de l'Am. Les grandeurs caractéristiques de l'affinement sont résumées dans le Tableau IV-1.

Tableau IV-1. Paramètres de l'affinement LeBail réalisé sur le diagramme de DRX sur poudre enregistré sur le composé  $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$  obtenu après réduction et broyage des microsphères.

Oxyde $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$	
Groupe d'espace	<i>Fm-3m</i>
Qualité de l'affinement (GOF)	1,63
Rp	3,62
wRp	4,75

Pour cet oxyde, un paramètre de maille de 5,4658(2) Å a été obtenu, correspondant à un volume de maille total de 163,314(1) Å<sup>3</sup>. Cette valeur est en accord avec les paramètres de maille précédemment calculés, autour de 5,466 Å, pour le composé  $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$  obtenu via d'autres voies de synthèse (métallurgie des poudres - voie solide) [212,213] et inférieure au paramètre de l' $UO_2$  pur égal à 5,470 Å [214]. Il apparaît ainsi que les caractéristiques structurales identifiées par DRX sur poudre pour cet oxyde issu du procédé WAR sont similaires à celles des oxydes obtenus par d'autres voies de synthèse où la diminution du paramètre de maille de l'oxyde mixte est observée avec l'augmentation du rapport Am/(U+Am).

De précédentes études ont révélé que les oxydes mixtes à base d'U et d'Am ne suivent pas une loi de Vegard, rendant impossible l'estimation du paramètre de maille à partir du taux d'Am en substitution [210]. Cette valeur supplémentaire de paramètre de maille pour l'oxyde  $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$  en utilisant le procédé WAR ajoute un nouveau point à la composition Am/U+Am = 0,10, et confirme la déviation à la loi de Vegard.

Ces premières analyses ont permis la caractérisation de l'organisation à longue distance dans la solution solide  $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$ , par DRX sur poudre, via la détermination du groupe d'espace associé à la structure de la solution solide, et du paramètre de maille correspondant.

L'étude de spectroscopie d'absorption des rayons X qui suit va permettre d'avoir une vision plus locale de l'arrangement des atomes, à travers la détermination des degrés d'oxydation des cations U et Am et de leur environnement dans la maille cubique identifiée par DRX.

## 2.2. Spectroscopie d'absorption des rayons X

Les mesures de spectroscopie d'absorption des rayons X présentées dans les deux sections suivantes ont été réalisées sur des microsphères de composition  $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$ , calcinées à 973 K sous air pendant 4 h, puis réduites à 973 K pendant 1 h. Ces deux étapes en température constituent le traitement défini pour la conversion thermique complète de résines échangeuses d'ions chargées en actinides. L'échantillon concerné provient du même lot de résine chargée que celui qui a été étudié par DRX dans la section Chapitre III2.1 de ce chapitre. Les spectres ont été collectés à 15 K sur la

ligne de lumière ROBL au synchrotron ESRF. La préparation des échantillons et le dispositif expérimental utilisé sont décrits en annexe, page 222.

## 2.2.1. XANES

### 2.2.1.1. Analyses des spectres

Les spectres présentés dans cette section permettent d'obtenir des informations sur la valence des cations U et Am dans le composé  $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$ , synthétisé par le procédé WAR. Ces derniers seront également comparés à la valence à haute température des cations, déterminée précédemment. La Figure IV-8 présente le spectre XANES expérimental enregistré au seuil  $L_{III}$  de l'U pour l'oxyde mixte considéré. Il est comparé à deux oxydes de référence dont les valences du cation sont connues : les oxydes purs  $UO_2$  et  $\beta-U_4O_9$ . Le premier possède un U à la valence unique +IV, tandis que le second possède une valence mixte +IV/+V, avec une répartition des charges de 50 %at d' $U^{+IV}$  pour 50 %at d' $U^{+V}$  afin d'assurer l'électroneutralité de la structure dans le cas d'un composé stœchiométrique. La comparaison du spectre expérimental enregistré avec les spectres des deux références révèle, pour l'U, une valence intermédiaire entre  $UO_2$  et  $U_4O_9$ . Cette observation est d'autant plus visible sur les courbes dérivées des trois spectres XANES, présentées en Figure IV-9. L'intersection avec la droite coupant l'axe des ordonnées en 0 marque la position de la raie blanche, point où l'intensité absorbée du spectre XANES est maximale, et dont l'abscisse (énergie) sert de repère pour la détermination de la valence du composé. La dérivée de la courbe expérimentale coupe ainsi l'axe des abscisses (absorbance = 0) entre les courbes dérivées des spectres des références  $UO_2$  et  $U_4O_9$ .

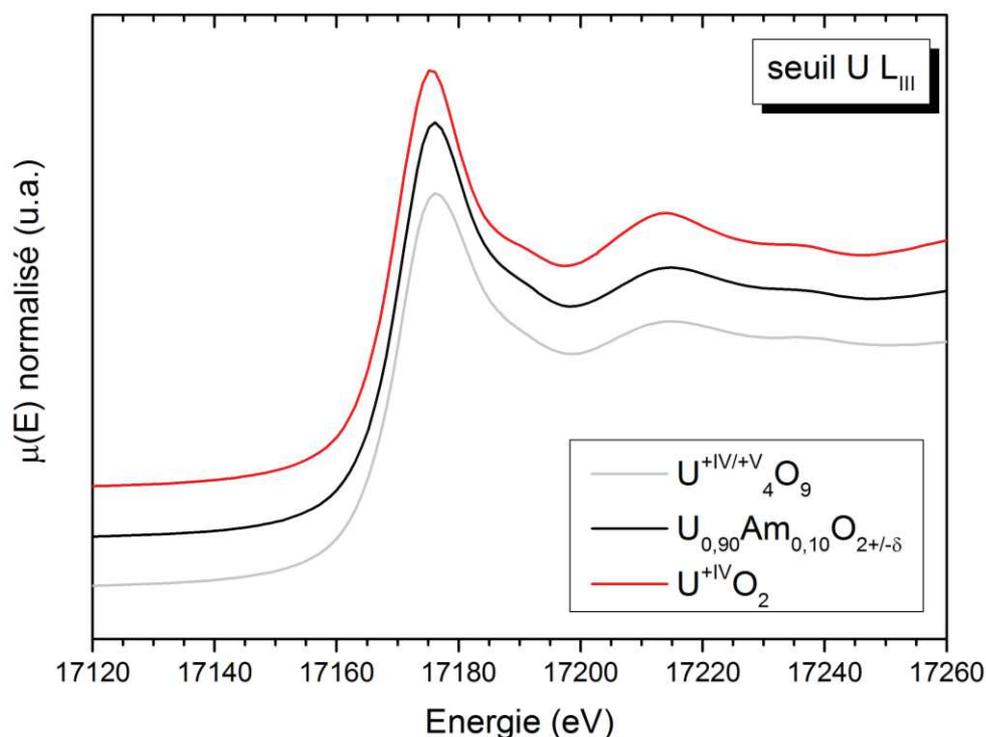


Figure IV-8. Spectres XANES normalisés enregistrés au seuil  $L_{III}$  de l'U pour l'oxyde  $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$  après réduction, à 15 K, ainsi que de deux références : les oxydes  $UO_2$  et  $U_4O_9$ .

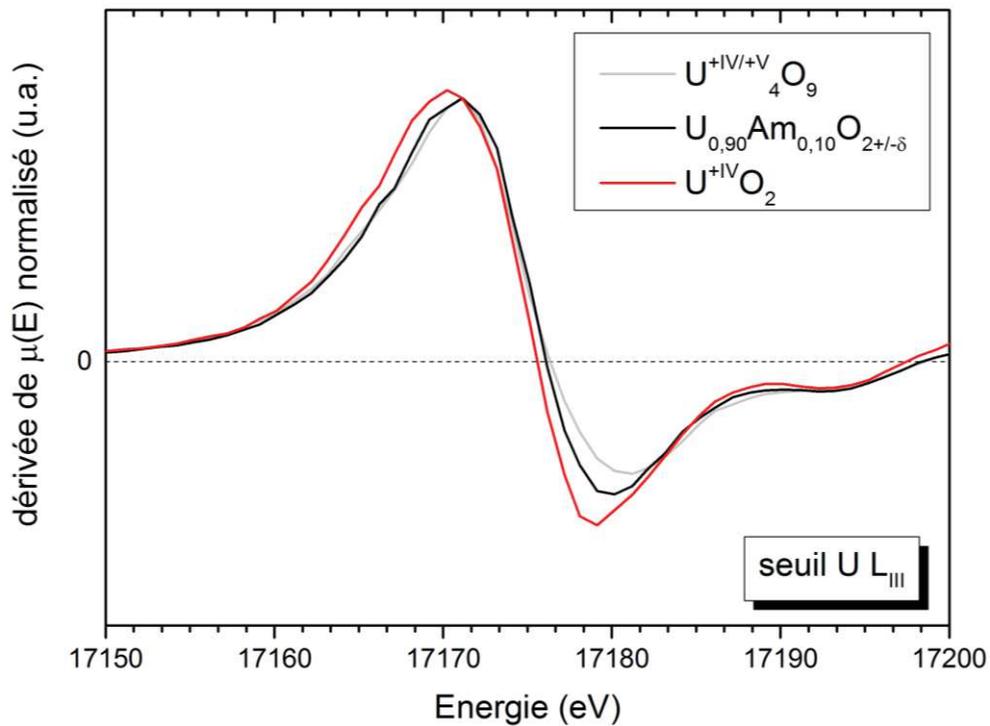


Figure IV-9. Dérivées des spectres XANES normalisés enregistrés au seuil  $L_{III}$  de l'U pour l'oxyde  $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$  après réduction, à 15 K, ainsi que de deux références  $UO_2$  et  $U_4O_9$ .

Le spectre XANES relatif au seuil  $L_{III}$  de l'Am est présenté en Figure IV-10, et sa dérivée en Figure IV-11. Comme pour le seuil de l'U, deux références encadrent le spectre expérimental. L'Am existant sous forme cristalline à la valence +III ou +IV, le spectre de l'oxyde pur  $AmO_2$  représente la référence du degré d'oxydation +IV, tandis que l'oxalate d'(U,Am) évoqué précédemment est pris pour référence de la valence +III. La position de la raie blanche de la courbe expérimentale comparée aux deux références révèle que l'Am présent dans la solution solide revenue à température ambiante est totalement trivalent et possède la même valence qu'à haute température. Ce résultat est d'autant plus visible sur les courbes dérivées des spectres XANES, où le spectre expérimental et la dérivée du spectre d'absorption de l'oxalate d'(U,Am) coupent l'axe des abscisses au même point, confirmant une valence identique. Seule l'allure de la suite du spectre XANES et donc de celle de la dérivée, diffèrent entre le composé  $U_{0,90}Am_{Am}O_{2\pm\delta}$  et la référence oxalate, s'expliquant par une différence d'environnement proche. L'Am a, en effet, cristallisé dans un oxyde cubique, tandis que l'oxalate d'(U,Am) présente une structure totalement différente où l'Am possède un environnement hexagonal.

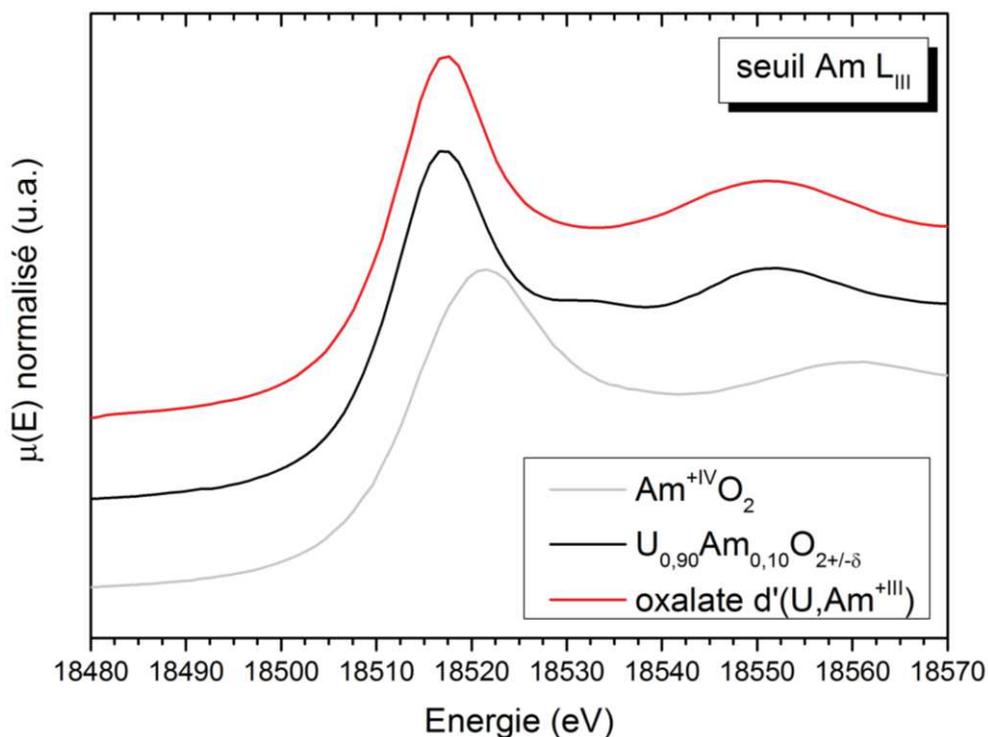


Figure IV-10. Spectres XANES normalisés enregistrés au seuil  $L_{III}$  de l'Am de solution solide  $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$  après réduction, à 15 K, ainsi que de deux références : l'oxyde  $AmO_2$  et un oxalate  $d'(U,Am)$ .

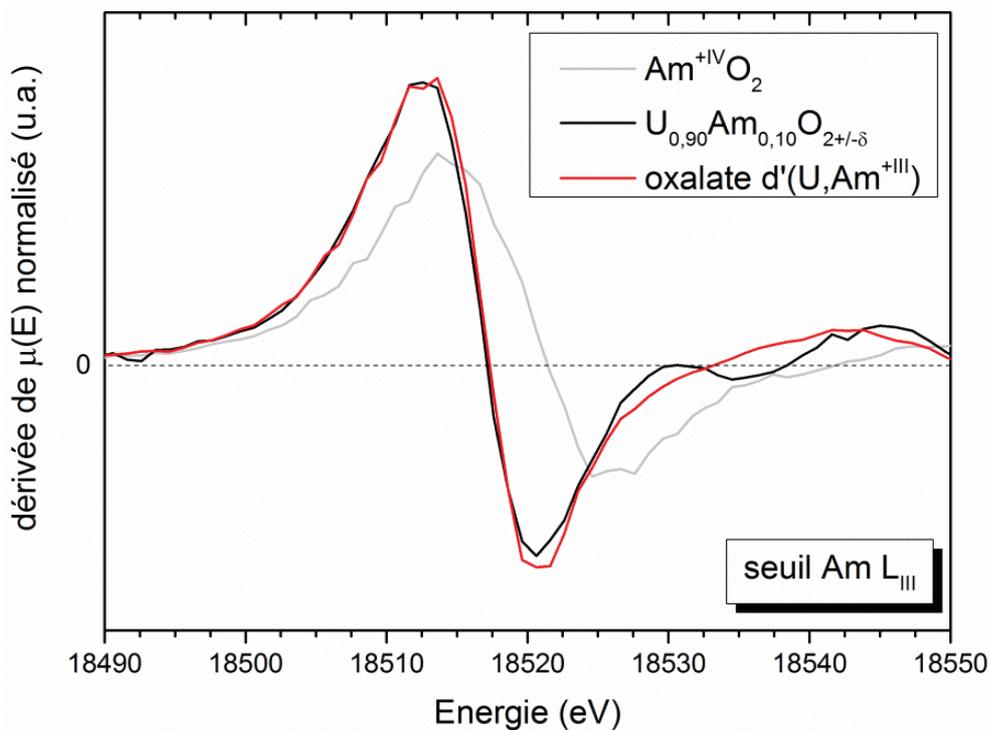
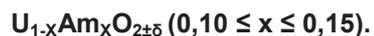


Figure IV-11. Dérivées des spectres XANES normalisés enregistrés au seuil  $L_{III}$  de l'Am de solution solide  $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$  après réduction, à 15 K, ainsi que de deux références : l'oxyde  $AmO_2$  et un oxalate  $d'(U,Am)$ .

L'Am étant donc avéré comme totalement trivalent dans le composé  $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$ , il est utile de connaître la quantité d' $U^{+V}$  dans l'oxyde (et donc le rapport  $U^{+IV}/U^{+V}$ ) pour compenser en partie ou totalement la présence d'un élément chimique de valence +III, en substitution sur le site de l'uranium dans la structure fluorine. Cette donnée permettrait de calculer indirectement la stœchiométrie en O du composé à température ambiante via la connaissance de la valence moyenne de cations dans la structure. Le rapport O/M est ainsi un paramètre important à connaître dans le cadre de la fabrication de CCAm, en vue de prévoir les comportements sous irradiation de ces composés.

### 2.2.1.2. Détermination du rapport $U^{+IV}/U^{+V}$ et de la stœchiométrie en O pour les oxydes



De manière théorique, en considérant que le composé  $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$  est stœchiométrique, la répartition de charges entre les cations peut être calculée comme suit : 10 %at d' $Am^{+III}$ , pour 90 %at d'U à la valence moyenne de 4,11. Cela induit la contribution suivante pour les deux degrés d'oxydation de l'U présents : 89 %at d' $U^{+IV}$  et 11 %at d' $U^{+V}$ . Cette répartition idéale permettrait de compenser l' $Am^{+III}$  en substitution dans un oxyde mixte stœchiométrique sans l'ajout de lacunes d'oxygène pour maintenir l'électroneutralité de la structure.

Comme expliqué dans le chapitre III, la technique de combinaison linéaire des spectres XANES peut, dans certains cas, être utilisée pour quantifier la valence prise par un atome dans un échantillon. Dans le cas du seuil  $L_{III}$  de l'U, la largeur de trou profond est ainsi trop étroite pour permettre de se fonder uniquement sur la technique de combinaison linéaire pour estimer la valence moyenne de l'U.

Néanmoins, les précédentes études se sont fondées sur la méthode de combinaison linéaire de spectres expérimentaux d'oxydes  $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$  pour quantifier la valeur du rapport  $U^{+IV}/U^{+V}$ , en utilisant les références  $UO_2$  et  $U_4O_9$ . Pour des composés possédant les taux d'Am suivants, 7,5 %at et 15 %at, les contributions de chaque spectre référence dans le spectre expérimental donnaient les rapports atomiques suivants :

- 81 %at ( $UO_2$ ) et 19 %at ( $U_4O_9$ ) pour 7,5 %at d'Am
- 65 %at ( $UO_2$ ) et 35 %at ( $U_4O_9$ ) pour 15 %at d'Am.

Dans les deux cas, ces résultats ont conduit à un rapport O/M proche de 2,0 [210,215]. Ces résultats ont ainsi suggéré que la solution solide  $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ , pour un taux d'Am compris entre 7,5 et 15 %at, ne possède pas de défauts anioniques.

Dans le cadre de ce travail, les contributions de l'U sous la forme  $UO_2$  et  $U_4O_9$ , composant le spectre expérimental et déterminées par combinaison linéaire, varient respectivement entre 50 et 30 %at et 50 et 70 %at. Cette fourchette de valeur correspond, par le calcul, à un oxyde sur-stœchiométrique en O avec un rapport O/M compris entre 2,06 et 2,11. Ces écarts de valeur sont très dépendants de la méthode de calibration et de petites variations dans le choix de l'énergie correspondant au sommet de la raie blanche, lors du traitement de spectres. Une telle marge d'erreur montre bien qu'il reste difficile de se fier à cette technique au seuil  $L_{III}$  de l'U. Cela laisse entrevoir la

nécessité de développer de nouvelles techniques permettant de quantifier le rapport  $U^{IV}/U^{+V}$  et la stœchiométrie de l'O.

Dans ce but, une expérience de diffraction de neutrons a été envisagée pour la première fois sur ces oxydes américiés, et plus particulièrement sur le composé  $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$ . Cette technique est couramment employée dans le cadre de caractérisations structurales du réseau anionique (O) des oxydes, de par son indépendance vis-à-vis du numéro atomique des éléments à l'inverse des rayons X. Elle ne favorise ainsi pas la collecte d'informations relatives aux atomes lourds mais à ceux dont la section efficace de pénétration par les neutrons est la meilleure. Comme évoqué dans le chapitre III, les actinides et l'O possèdent des valeurs de section efficace relativement équivalentes [206]. En revanche, si l'analyse des données après acquisition conduisant à la détermination de la stœchiométrie en O est simple, relevant d'un affinement du diagramme de diffraction de neutrons enregistré par la méthode Rietveld, la mise en œuvre de cette technique sur un échantillon contenant de l'Am est très contraignante. Dans ce sens, l'expérience de diffraction neutronique réalisée sur le composé  $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$  est totalement nouvelle et a nécessité le développement d'un équipement inédit. 2,6 g de pastilles frittées de cet oxyde, correspondant à environ 450 mg d'Am, ont ainsi été réunies dans une double enveloppe en acier soudée, permettant d'atténuer le débit de dose associé à la présence d'Am, émetteur alpha, jusqu'à une valeur légale hors installation nucléaire de base. Le porte-échantillon développé et rempli est présenté en Figure IV-12.



*Figure IV-12. Vue extérieure du porte-échantillon en acier contenant 2,6 g d' $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$  sous forme de pastilles frittées, avant son installation sur la ligne de diffraction 3T2 du réacteur Orphée au CEA Saclay.*

Le diagramme de diffraction de neutrons a été enregistré sur la ligne 3T2 du réacteur Orphée, au sein du LLB (laboratoire Léon Brillouin) au CEA Saclay, pendant 72 h. Il est présenté en Figure IV-13. Plusieurs phases sont ainsi identifiables. Les pics apparaissant grisés correspondent au porte-échantillon en acier, tandis que les pics caractérisant la structure cubique du composé  $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$

sont affinés en rouge et plus clairement visibles dans la Figure IV-13, alors que le diagramme complet est fourni en Figure IV-14.

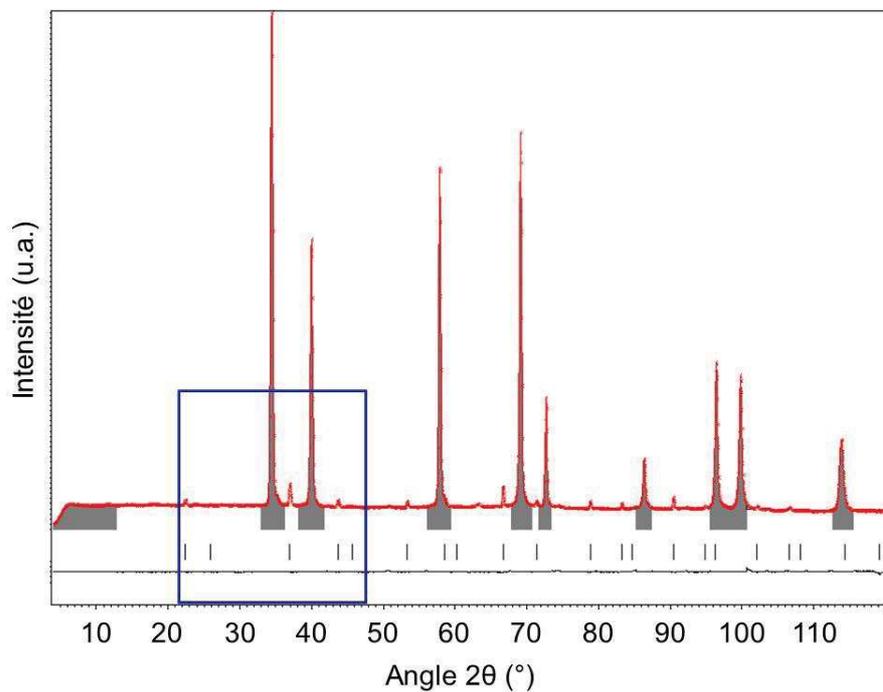


Figure IV-13. Diagramme de diffraction de neutrons enregistré sur l'échantillon  $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$  – les pics grisés correspondant à la contribution de l'acier du porte-échantillon. Les résultats de l'affinement Rietveld correspondant sont superposés au diagramme. Le diagramme expérimental est en noir, le diagramme calculé en rouge, la différence entre les deux en ligne noire et les positions des pics de Bragg en traits continus.

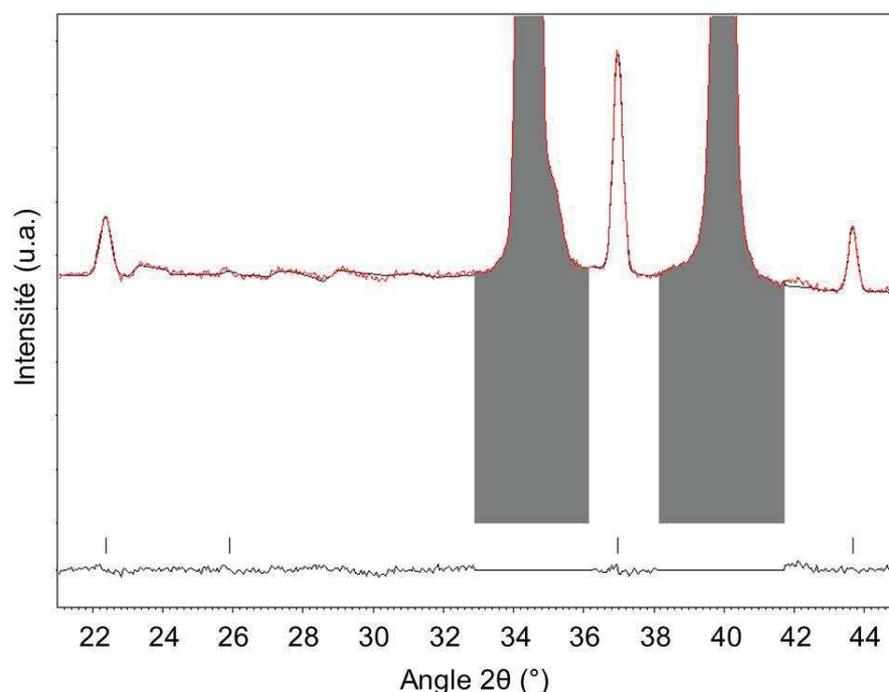


Figure IV-14. Diagramme de diffraction de neutrons enregistré sur l'échantillon  $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$  pour la zone encadrée en bleu du diagramme complet (zone 22-44°) – les pics grisés correspondant à la contribution de l'acier du porte-échantillon. Les résultats de l'affinement Rietveld correspondant sont superposés au diagramme. Le diagramme expérimental est en noir, le diagramme calculé en rouge, la différence entre les deux en ligne noire et les positions des pics de Bragg en traits continus.

Les pics correspondant à l'acier du porte-échantillon possède une forte contribution en comparaison de ceux de la phase d'intérêt  $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$ , s'illustrant par une forte intensité. Cette observation s'explique par la nécessité pour le faisceau de neutrons de traverser le porte-échantillon en même temps que les pastilles d'oxyde. Dans la configuration utilisée, le signal de l'acier, dont l'épaisseur est significative, est enregistré de la même manière que celui de l'échantillon.

Néanmoins, ce premier diagramme obtenu, a permis, après élimination des pics relatifs à l'acier via l'affinement Rietveld, de déterminer une première valeur de stœchiométrie en O égale à  $1,95 \pm 0,5$ . La correspondance entre intensités calculées et intensités expérimentales a ainsi été réalisée par affinement du taux d'occupation des sites anioniques de la structure fluorine considérée ( $Fm-3m - O$  ( $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ )). Si les sites cationiques sont considérés remplis à 100%, la présence d'un oxyde non stœchiométrique est généralement rendue possible par des variations au niveau du taux de remplissage des sites O. Faire concorder les intensités des diagrammes expérimental et calculé induit donc l'affinement du taux d'occupation pour les sites anioniques, correspondant ainsi à une valeur de stœchiométrie en O.

L'incertitude importante est générée par le manque d'intensité de la phase fluorine comparé à la phase majoritaire associée au porte-échantillon, diminuant ainsi la qualité du signal correspondant. Cette première mesure de stœchiométrie en O, comprise entre 1,90 et 2,00, révèle cependant une tendance lacunaire pour O dans le composé  $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$ . Afin de réduire l'incertitude et d'obtenir

une valeur encadrée à  $\pm 0,1$ , l'enregistrement d'un nouveau diagramme est requis sur le même échantillon, mais dans un nouveau container, en cours d'étude, afin de s'affranchir de la contribution acier du porte-échantillon.

Cette première valeur de stœchiométrie en O permet cependant, par une mesure directe, de considérer ces oxydes comme lacunaire en O, suggérant que la compensation de charges due à la présence de l'Am n'est pas uniquement assurée par la valence mixte  $U^{+IV}/U^{+V}$ , mais également par le sous-réseau anionique. Alors qu'elle permet d'obtenir des données caractérisant directement le sous-réseau anionique, la diffraction de neutrons se révèle plus précise que la combinaison linéaire effectuée à partir des spectres XANES au seuil  $L_{III}$  de l'U, dans le cadre de la détermination du rapport O/M. Elle conduit ainsi à l'obtention d'une première valeur de  $1,95 \pm 0,5$  pour le composé  $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$  à température ambiante. Il convient finalement de préciser que, si le XAS et la diffraction de neutrons permettent, de manière directe ou indirecte, de remonter à la stœchiométrie de l'O, les deux méthodes ne sont pas sensibles aux mêmes parties de l'atome. Les neutrons interagissent, en effet, avec les noyaux et les rayons X avec le nuage électronique, pouvant justifier les variations de résultats entre les deux techniques.

### 2.2.2. EXAFS

Afin de compléter l'étude de XANES, la partie EXAFS des spectres d'absorption des rayons X pour les seuils de l'U et de l'Am pour le composé  $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$  a été traitée et interprétée. Les spectres EXAFS ont été enregistrés respectivement au seuil  $L_{II}$  et  $L_{III}$  pour l'U et l'Am. Les détails de l'acquisition et les moyens de traitement des spectres sont présentés en annexe, page 219. La Figure IV-16 présente les données EXAFS tracées en fonction du nombre d'onde  $k$  ainsi que les affinements obtenus pour les seuils U  $L_{II}$  et Am  $L_{III}$ , tandis que la Figure IV-17 présente les transformées de Fourier correspondantes. Tous les affinements ont été réalisés en  $k^2$ . La structure cubique de groupe d'espace  $Fm-3m$ , identifiée par DRX, a été prise comme référence pour la définition des différentes liaisons intervenant autour des atomes U et Am. Ainsi, l'affinement des distances interatomiques entre l'atome absorbeur et ses plus proches voisins, cations et anions, est fondé sur les données cristallographiques connues pour l'oxyde  $UO_2$ . Quatre premières distances sont donc considérées dans le cas de l'U absorbeur : 8 atomes d'O à 2,37 Å, 12 atomes d'U à 3,86 Å, puis en deuxième sphère de coordination, 24 atomes d'O à 4,53 Å et 6 atomes d'U à 5,47 Å. L'organisation des atomes en première distance U-O et U...U est visible sur la Figure IV-15, où tous les atomes d'O sont équidistants de l'atome U absorbeur noir, de même pour les atomes d'U. Les informations des spectres EXAFS de la solution solide n'ont pas permis d'affiner les distances au-delà de 5,5 Å. La prise en compte de la liaison quadruple U-O-U<sub>X</sub>-O-U dans l'affinement a finalement contribué à l'améliorer aux deux seuils, au niveau de la première distance cation-O.

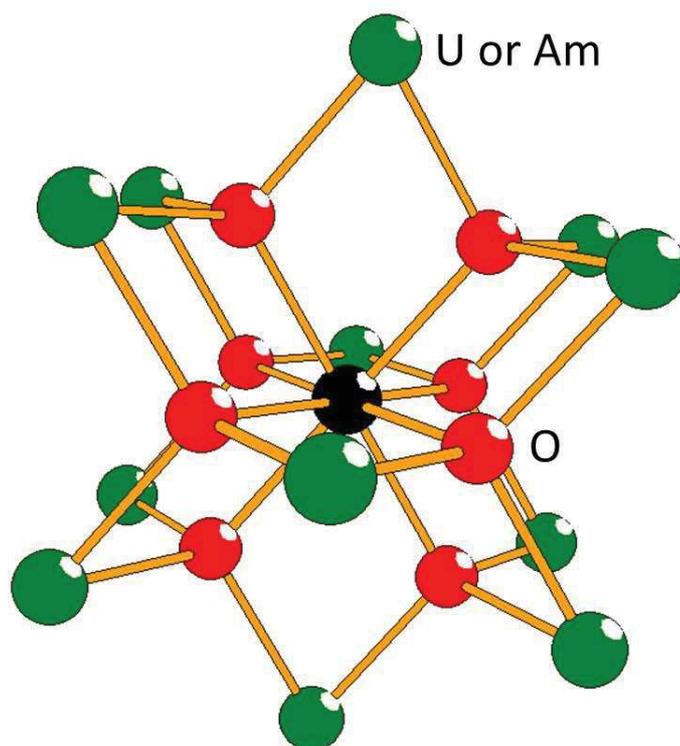


Figure IV-15. Première sphère de coordination anionique et cationique des cations U ou Am dans une structure fluorine. Le code couleur des atomes est le suivant : noir : atome absorbant U ou Am, rouge : O, vert : U ou Am.

L'affinement réalisé au seuil  $L_{II}$  de l'U présente une excellente concordance avec les distances théoriques identifiées dans la fluorine de référence (Tableau IV-2). Ces résultats sont significatifs d'une très faible perturbation de l'environnement de l'U malgré la présence de 10 %at d'Am en substitution dans la structure. La différenciation de 10 % des distances U...U de la première sphère de coordination en liaisons U...Am, en accord avec la substitution, n'a pas amélioré la qualité de l'affinement, justifiant les seules distances U...U recensées dans le tableau de résultats. Considérant, en première approximation, le sous réseau cationique comme stable, le nombre d'oxygènes des deux premières sphères anioniques a également été affiné, mais sans amélioration des paramètres R et  $\Delta\chi^2v$ . Le proche environnement anionique de l'atome absorbant reste donc similaire à celui défini par la cristallographie dans le cas d'une structure cubique de type  $Fm-3m$ . Cette considération est également valable pour le seuil  $L_{III}$  de l'Am où le même test a été réalisé, conduisant au même résultat.

Pour ce dernier seuil, dont les données d'affinement sont présentées dans le Tableau IV-3, les deux premières sphères cationiques peuvent être considérées comme inchangées par rapport à la théorie, suite à un affinement des distances révélant des résultats quasi-identiques, à l'incertitude près. Ce résultat est en accord avec une bonne stabilité du sous-réseau cationique, laissant les déformations structurales au niveau des atomes d'O. Les résultats de l'affinement révèlent ainsi des changements de distances Am-O plus significatifs que pour les distances Am...U : respectivement 2,44(1) Å au lieu de 2,37 Å et 4,45(2) Å au lieu de 4,53 Å pour les deux premières sphères de coordination anionique. Concernant la première, dont la distance de liaison Am...O est plus grande

que dans le cas de l'U, l'éloignement supplémentaire peut correspondre au fait que l'Am en substitution est un cation trivalent plus gros que l' $U^{+IV}$  dans un environnement octaédrique :  $r(Am^{+III}) = 1,23 \text{ \AA}$  pour  $r(U^{+IV}) = 1,14 \text{ \AA}$  [189]. La valence +III de l'Am peut également contribuer à l'augmentation de longueur de liaison, du fait d'une attraction moindre pour l'anion  $O^{2-}$ . En revanche, les deux nouvelles distances obtenues pour les deux premières sphères de coordination anioniques ne varient pas dans le même sens, sans véritable logique. Ce résultat peut témoigner, de manière générale, d'un désordre plus conséquent au niveau des atomes d'O, dont les positions se voient modifiées par la présence d'Am en plus proche voisin.

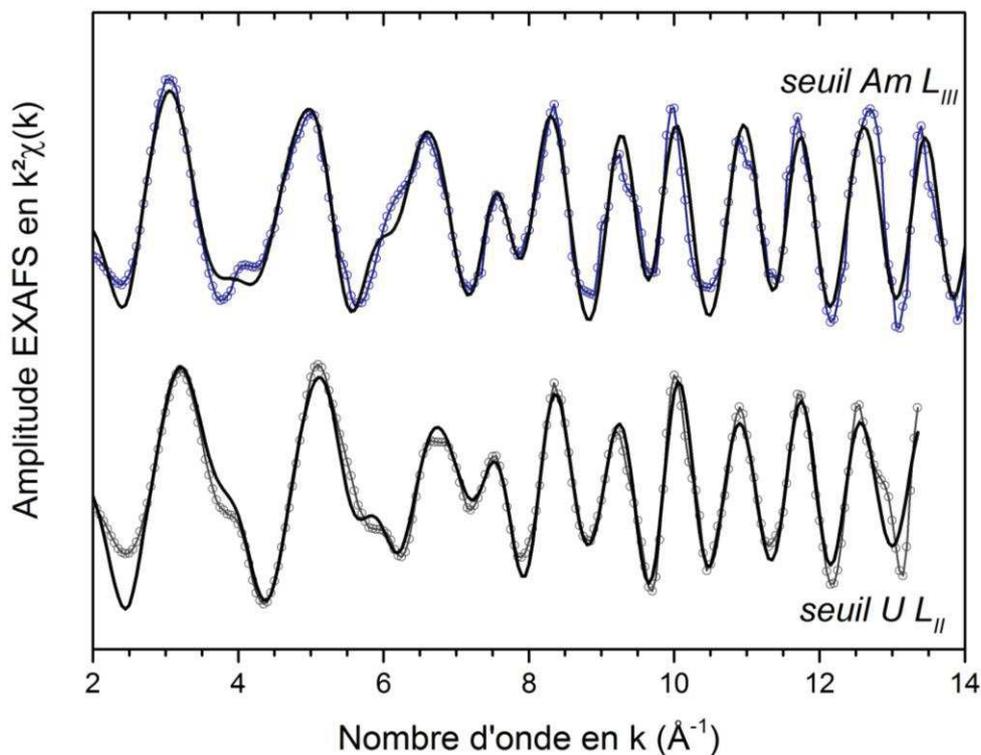


Figure IV-16. Spectres EXAFS pondérés en  $k^2$  pour le composé  $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$ . Les spectres expérimentaux sont tracés en points gris pour le seuil de l'U  $L_{II}$  et bleus pour le seuil de l'Am  $L_{III}$ . Les affinements sont en lignes continues noires.

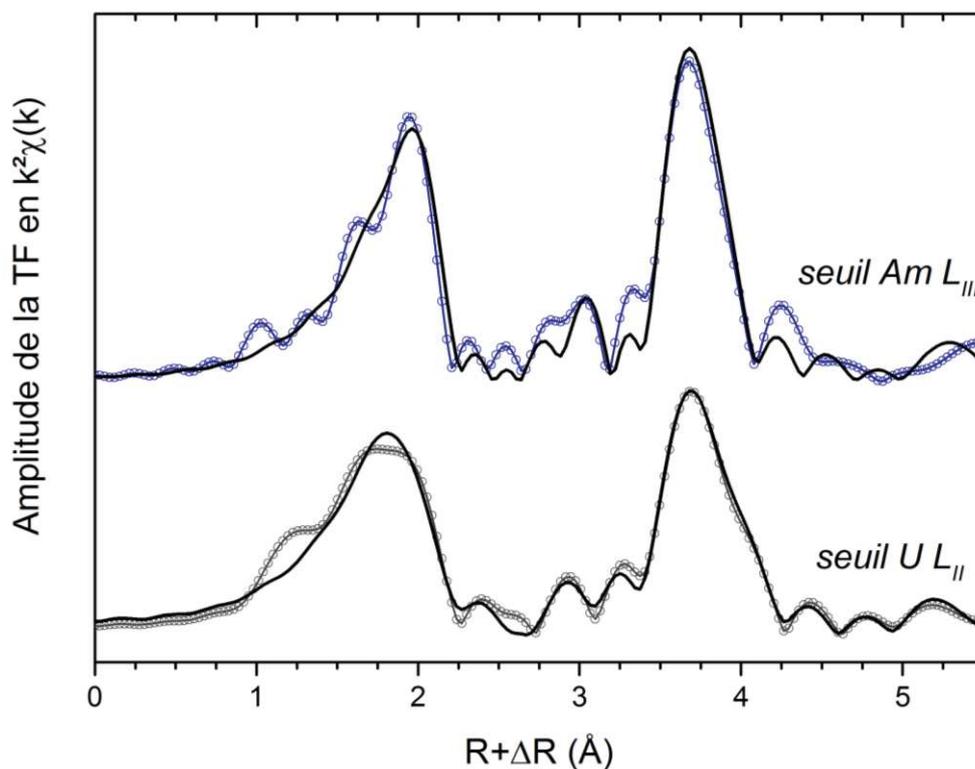


Figure IV-17. Transformées de Fourier des spectres EXAFS pondérés en  $k^2$  pour le composé  $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$ . Les spectres expérimentaux sont tracés en points gris pour le seuil de l'U  $L_{II}$  et bleus pour le seuil de l'Am  $L_{III}$ . Les affinements sont en lignes continues noires.

Tableau IV-2. Données EXAFS obtenues après l'affinement du spectre expérimental du composé  $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$  et comparaison avec les données cristallographiques caractéristiques du groupe d'espace Fm-3m, pour le seuil U  $L_{II}$ .  $S_o^2$  est le facteur d'amplitude EXAFS,  $\Delta e_o$  représente le décalage en énergie au niveau du seuil,  $\epsilon$  la valeur de bruit moyen,  $R_{factor}$  est le facteur d'accord de l'affinement et  $\Delta\chi^2v$  le facteur de qualité associé. Les valeurs entre parenthèses représentent les incertitudes.

Type de liaison	Distance (Å)	Distance théorique	$\sigma^2$
8 U-O	2,37(1)	2,37	0,0094
12 U...U	3,87(1)	3,86	0,0039
24 U...O	4,49(1)	4,53	0,0088
6 U...U	5,46(1)	5,47	0,0065
<b><math>R_{factor} = 0,6 \%</math> ; <math>\Delta\chi^2v = 54,2</math> ; <math>S_o^2 = 0,9</math> ; <math>\Delta e_o = -2,36</math> ; <math>\epsilon = 0,004</math></b>			

Tableau IV-3. Données EXAFS obtenues après l'affinement du spectre expérimental du composé  $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$  et comparaison avec les données cristallographiques caractéristiques du groupe d'espace Fm-3m, pour le seuil Am L<sub>III</sub>.  $S_0^2$  est le facteur d'amplitude EXAFS,  $\Delta e_0$  représente le décalage en énergie au niveau du seuil,  $\varepsilon$  la valeur de bruit moyen,  $R_{factor}$  est le facteur d'accord de l'affinement et  $\Delta\chi^2\nu$  le facteur de qualité associé. Les valeurs entre parenthèses représentent les incertitudes.

Type de liaison	Distance	Distance théorique (Å)	$\sigma^2$
8 U-O	2,44(1)	2,37	0,0044
12 U...U	3,86(1)	3,86	0,0029
24 U...O	4,45(2)	4,53	0,0096
6 U...U	5,49(2)	5,47	0,0049
<b><math>R_{factor} = 1,9 \%</math> ; <math>\Delta\chi^2\nu = 15,2</math> ; <math>S_0^2 = 0,8</math> ; <math>\Delta e_0 = -2,92</math> ; <math>\varepsilon = 0,004</math></b>			

Cette dernière partie de spectroscopie d'absorption des rayons X, focalisée sur le dépouillement et l'analyse des spectres EXAFS collectés aux seuils de l'U L<sub>II</sub> et de l'Am L<sub>III</sub>, témoigne d'une excellente stabilité de la structure fluorine en présence de 10 %at d'Am en substitution pour le composé  $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$  synthétisé par le procédé WAR. Les distances interatomiques autour de l'U et de l'Am restent en effet très similaires à la structure cubique de l'oxyde  $UO_2$ , prise comme référence. Les seules variations significatives sont observées au niveau des deux premières sphères de coordination anioniques autour de l'Am. Ces résultats présentent donc le sous-réseau cationique comme très stable et s'accommodant bien à la substitution de l'U par 10 %at d'Am. Les caractéristiques du composé  $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$  synthétisé via le procédé WAR sont finalement similaires à celles précédemment mises en évidence lors des travaux de thèse de Prieur et Lebreton sur des composés synthétisés par métallurgie des poudres [210,211].

### 2.2.3. Bilan

L'étude de spectroscopie d'absorption des rayons X a permis de déterminer les valences prises par les cations U et Am au sein du composé  $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$ . Ainsi, si l'Am présente un degré d'oxydation complètement trivalent, l'U montre une valence mixte intermédiaire en  $UO_2$  et  $U_4O_9$ . Son degré d'oxydation moyen est donc compris entre  $U^{+IV}$  (configuration de l'oxyde  $UO_2$ ) et une répartition 50 %at d' $U^{+IV}$  / 50 %at d' $U^{+V}$  (configuration de l'oxyde  $U_4O_9$ ). S'il est difficile de donner avec précision la répartition quantitative d' $U^{+IV}$  et d' $U^{+V}$  dans l'oxyde considéré, il est probable que cette dernière s'approche du cas d'un oxyde  $U_{0,90}Am_{0,10}O_2$  stœchiométrique en oxygène, à savoir : 89 %at d' $U^{+IV}$  pour 11 %at d' $U^{+V}$ . Du point de vue du sous-réseau anionique, une première mesure de diffraction neutronique sur le composé  $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$  a permis d'obtenir une valeur de  $1,95 \pm 0,5$  pour la stœchiométrie en O correspondante. Cette première valeur concorde avec un oxyde lacunaire en O, autorisant une compensation de charges liée à la présence d' $Am^{+III}$ , à la fois par le rapport  $U^{+IV}/U^{+V}$  et par le sous-réseau anionique. Des mesures complémentaires de diffraction neutronique permettront d'affiner l'incertitude sur le nombre d'O et de déterminer le rapport  $U^{+IV}/U^{+V}$  correspondant. Finalement, l'analyse des spectres EXAFS enregistrés au seuil U L<sub>II</sub> et Am L<sub>III</sub> du composé

$U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$  a permis de mettre en évidence la grande stabilité de la structure fluorine pour ce type de substitution. Cela se traduit par l'obtention de distances interatomiques entre le cation absorbeur et ses premiers voisins très proches d'une structure fluorine  $UO_2$  de référence, avec cependant de plus fortes distorsions autour de l'Am au niveau de la première sphère de coordination anionique.

### 3. Suivi de la ré-oxydation du composé $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$ par DRX-HT

Pour compléter la caractérisation du composé  $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$  synthétisé par le procédé WAR, l'étude de sa ré-oxydation sous air a été suivie pour la première fois en température par DRX sur poudre. Ce travail a été réalisé dans le cadre de l'étude du comportement de CCAm en conditions accidentelles lors d'une possible ré-oxydation en température mais aussi afin d'acquérir des données complémentaires sur le diagramme ternaire U-Am-O encore méconnu. En prenant exemple sur le combustible UOX, ce dernier s'oxyde spontanément sous air entre 373 K et 523 K formant l'oxyde  $\alpha$ - $U_3O_8$ , phase oxyde de l'uranium la plus stable en conditions naturelles [216]. Deux phases intermédiaires sont recensées pour passer de  $UO_2$  à  $U_3O_8$ , à savoir : l'oxyde sur-stœchiométrique  $U_4O_9$ , surstructure de la phase fluorine cubique possédant un réseau anionique plus complexe via la formation de cuboctaèdres permettant l'intégration d'une plus grande quantité d'O dans la structure [217,218]; l'oxyde  $U_3O_7$ , métastable, intermédiaire entre la structure cubique de l' $U_4O_9$  et l'arrangement en feuillets de l'oxyde  $U_3O_8$  [219]. Il s'avère donc intéressant de mettre en évidence l'influence de la présence de l'Am en substitution dans la structure fluorine de type  $UO_2$  sur le processus d'oxydation et d'identifier la nature des composés formés à l'issue de ce dernier.

Les microsphères oxyde utilisées pour l'étude de ré-oxydation sont de composition  $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$ , provenant du même lot de synthèse que les microsphères caractérisées dans la section 2 de ce chapitre. Afin d'accélérer le processus de ré-oxydation du composé, une montée en température de 293 K à 1673 K a été réalisée sur ce dernier, sous air reconstitué. L'enregistrement des diagrammes de DRX sur poudre en température a été réalisé tous les 25 K, entre 298 K et 383 K. Le pas était de  $0,02^\circ$  pour un temps de comptage de 0,2 s. Le détail des conditions expérimentales est présenté en annexe, page 225, pour une expérience de DRX-HT sur poudre réalisée en conditions oxydantes.

La carte d'iso-intensité de la Figure IV-19 illustre l'évolution des différentes phases cristallines en présence pendant la ré-oxydation sous air du composé  $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$ , entre  $20$  et  $35^\circ$  en  $2\theta$ . Le premier phénomène chimique notable est recensé à partir de  $550 \pm 25$  K. Il concerne la transformation de phase relative au changement de groupe d'espace de  $Fm-3m$  vers  $I-43d$ . Ce changement de groupe d'espace correspond au passage d'une structure de type  $UO_2$  à  $\beta$ - $U_4O_9$ , caractéristique d'un composé sur-stœchiométrique intégrant une plus grande quantité d'O dans sa maille [216]. Il est lié à l'atmosphère oxydante et à la température.

Les modifications structurales les plus importantes apparaissent entre 700 et 750 K, avec la formation d'une phase hexagonale dont la position des pics correspond au groupe d'espace  $P-62m$ . Ce nouvel oxyde en présence possède la structure typique de la forme haute température  $\alpha'$  de l'oxyde  $U_3O_8$  [220]. En parallèle de la formation de cette nouvelle phase, l'intensité des pics de diffraction associés à la phase principale de type  $\beta$ - $U_4O_9$  chute de manière importante à partir de 750 K. Les positions des pics de diffraction restent caractéristiques de cette phase, mais ne peuvent être déterminées que grossièrement à partir de cette dernière température. Les pics de diffraction associés à la phase  $U_3O_8$  deviennent progressivement plus fins avec l'augmentation de température, illustrant la croissance progressive des cristallites de la nouvelle phase. Un léger décalage vers les

grands angles est visible autour de 1400 K, pouvant témoigner d'une diminution du paramètre de maille malgré la dilatation thermique de cette dernière, conséquente dans cette gamme de températures. Cette observation étant concomitante avec la réduction de la largeur à mi-hauteur des pics, elle reste cependant difficile à établir avec certitude.

La chute d'intensité des pics de diffraction de la phase cubique peut être attribuée à la formation d'une nouvelle phase, de type  $U_3O_8$ . Deux raisons peuvent être avancées. La contribution enregistrée par DRX pour la structure de type  $\beta-U_4O_9$  devient moins importante du fait de l'apparition d'un nouvel oxyde pour une même masse d'échantillon, possédant sa propre contribution par DRX, proportionnelle à sa contribution massique. Associée à cela, la cristallisation d'une nouvelle phase de manière *in-situ* peut provoquer des changements de planéité et de hauteur de l'échantillon (position Z), induisant une modification des intensités enregistrées par le détecteur. Dans le cas de l'oxydation de cet échantillon, un gonflement est observé, se traduisant par une perte du plan horizontal et l'obtention d'un échantillon fragmenté composé de cristaux (Figure IV-18). Ainsi, les intensités observées à partir de la température de formation de l'oxyde  $U_3O_8$  ne peuvent être considérées comme quantitativement représentatives de la distribution des deux phases dans l'échantillon. Ceci est dû à la perte d'un échantillon de poudre dit idéal (plan et homogène), requis pour une mesure cohérente des intensités des différentes phases en présence. La croissance de gros cristaux pendant le cycle haute température a également pu contribuer à la modification des intensités des deux phases du fait de possibles orientations préférentielles détectables pour de grandes tailles de cristallites. La détermination de la véritable répartition des deux phases n'est donc possible qu'après le retour à température ambiante de l'échantillon. Ce dernier peut alors être broyé à nouveau sous forme de poudre dite idéale et permettre ainsi le réalignement de sa position en z par rapport au détecteur, afin d'enregistrer des intensités significatives.



Figure IV-18. Ruban de Pt avec échantillon revenu à température ambiante après ré-oxydation. La transformation de la poudre fine de départ en gros cristaux désolidarisés permet d'expliquer la chute d'intensité.

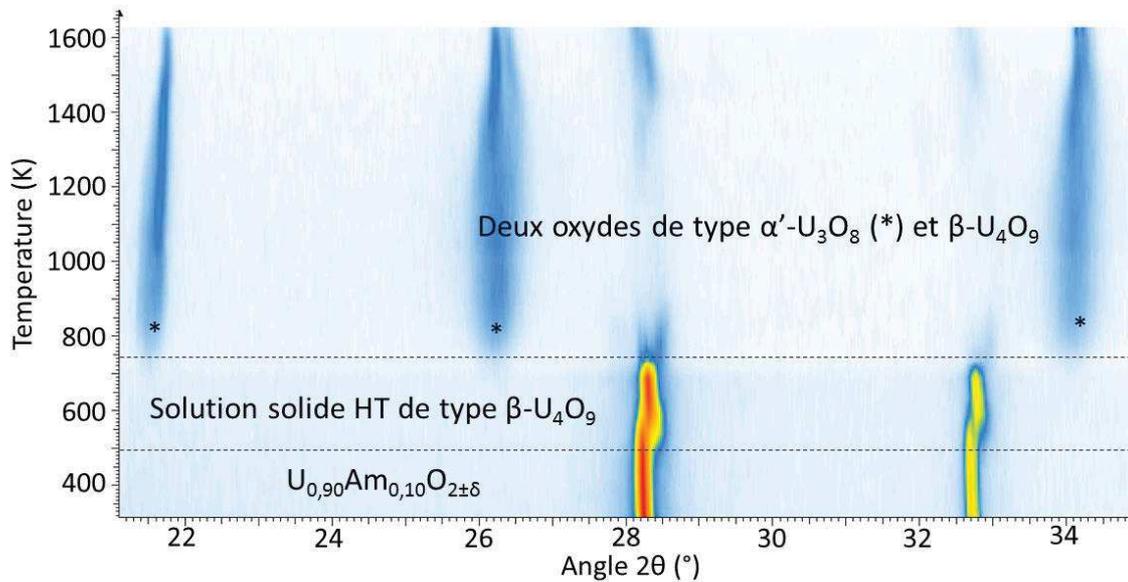


Figure IV-19. Carte d'iso-intensité des diagrammes de DRX (20-35° en  $2\theta$ ) en fonction de la température, enregistrés pendant la montée en température et correspondant à la ré-oxydation de l'oxyde  $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$  sous air reconstitué. Les pics marqués d'une \* correspondent à la phase  $\alpha-U_3O_8$  formée autour de 750 K.

La Figure IV-20 présente le diagramme de diffraction des RX sur poudre enregistré entre 20 et 36° en  $2\theta$ , après retour à température ambiante. Le produit final possède ainsi, comme observé à haute température, deux phases distinctes. La contribution majoritaire est attribuée à la structure cubique (dont les pics sont identifiés par des \*), possédant un pic principal à 28,33°. Les différentes positions des pics sur l'intégralité du diagramme ne permettent pas de distinguer une structure cubique de groupe d'espace  $Fm-3m$ , d'une surstructure de groupe d'espace  $I-43d$ , correspondant respectivement aux oxydes de référence de type  $UO_2$  et  $\beta-U_4O_9$  [145,150,151]. Néanmoins, la transformation de phase enregistrée à 550 K et visible sur la Figure IV-19, tend à confirmer la formation d'un oxyde de type  $\beta-U_4O_9$  en atmosphère oxydante. De plus, la littérature indique que, dans ces conditions expérimentales, la formation d'un oxyde mixte de type  $U_4O_9$  est observée lors de la ré-oxydation de solutions solides  $U_{1-x}Pu_xO_2$  et  $U_{1-x}Th_xO_2$  [221,222]. Ceci tend à confirmer l'hypothèse précédente. En effet, en conditions oxydantes, les solutions solides cubiques classiques de groupe d'espace  $Fm-3m$  subissent systématiquement une transformation de phase vers une surstructure de type  $\beta-U_4O_9$ . Le groupe d'espace  $I-43d$  est donc préférentiellement retenu pour l'oxyde de structure cubique identifié.

La seconde phase observée sur le diagramme enregistré après retour à température ambiante possède une distribution de pics caractéristiques d'une structure orthorhombique, de groupe d'espace  $C2mm$ . Cette phase est associée à l'oxyde  $\alpha-U_3O_8$ , structure stable à température ambiante, dans des conditions normales de température et de pression. La phase haute température  $\alpha'$  relevée pendant les mesures en température a donc laissé la place à la phase  $\alpha$  après retour à température ambiante. L'affinement de Le Bail du diagramme expérimental complet a été réalisé entre 15 et 110° en  $2\theta$ . Il est

présenté sur la Figure IV-21. Les résultats permettent de déterminer les paramètres de maille des deux phases en présence, à savoir dans le cas de la phase orthorhombique :  $a = 6,731(5) \text{ \AA}$ ;  $b = 11,893(5) \text{ \AA}$ ;  $c = 4,141(5) \text{ \AA}$  pour un volume de maille total de  $331,6(2) \text{ \AA}^3$ . Ces valeurs sont en bonne adéquation avec les paramètres de maille précédemment calculés et recensés dans la littérature pour ce type d'oxyde  $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$  [156]. Les petites variations de longueur observées sur les trois paramètres  $a$ ,  $b$  et  $c$  ne peuvent être significatives d'une éventuelle présence de l'Am dans la maille en substitution. En effet, pour comparaison, Tennery et Godfrey ont travaillé sur la ré-oxydation de la solution solide  $U_{1-x}Pu_xO_2$ . Ils ont observé la formation d'une structure  $U_3O_8$  différente, de type  $\alpha'$ , possédant un unique pic au lieu de la paire théoriquement observée dans le cas de l'oxyde de type  $\alpha$ , pour les positions  $26^\circ$  et  $34,5^\circ$  [221]. Cet oxyde mixte a été mis en évidence pour la première fois par Benedict, dans le cas d'un oxyde de type  $U_3O_8$  incluant du Pu en substitution [223]. La présence du Pu dans la structure s'est illustrée par un changement de groupe d'espace de  $C2mm$  (orthorhombique) à  $P-62m$  (hexagonal). La substitution de l'Am dans un oxyde  $U_3O_8$  a, quant à elle, été mise en évidence de la même manière et caractérisée dans le chapitre III. Ces précédents résultats montrent ainsi que la présence de deux pics à  $26^\circ$  et  $34,5^\circ$  sont les témoins d'un oxyde  $U_3O_8$  pur et non substitué.

Considérant maintenant la phase cubique majoritaire, l'affinement des paramètres structuraux a été réalisé en utilisant le groupe d'espace  $I-43d$ , relatif à la surstructure de type  $U_4O_9$ . Le paramètre de maille a été trouvé égal à  $21,713(5) \text{ \AA}$ , pour un volume de maille total de  $10242,53(2) \text{ \AA}^3$ . En comparant ces valeurs à la phase  $U_4O_9$  de référence possédant un paramètre de maille égal à  $21,77 \text{ \AA}$  [224], l'oxyde cubique synthétisé à l'issue de la ré-oxydation sous air présente une diminution significative du paramètre de maille. C'est un premier signe d'une substitution de l'Am dans ces structures. La diminution du paramètre de maille engendrée par la substitution d'un élément dans une structure oxyde cubique à base d'U est également observée dans le cas des solutions solides  $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$  ( $0,075 \leq x \leq 0,50$ ) sous atmosphère hydrogénée [80]. Il en est de même pour les oxydes mixtes  $U_{1-x}Pu_xO_2$  qui suivent une loi de Vegard et voient leur paramètre de maille diminuer avec l'augmentation du pourcentage de Pu. Dans le cas de l'oxyde mixte de type  $\beta\text{-U}_4O_9$  caractérisé au cours de ce travail, l'accommodation de la structure inhérente à la présence d'Am et impliquant la diminution du paramètre de maille peut provenir de multiples raisons. En dehors d' $AmO_2$ , aucun autre oxyde cubique n'est recensé pour des composés à base d'Am pur, rendant difficile la comparaison des paramètres de mailles des pôles purs. Ceci exclut donc de pouvoir construire une loi de Vegard entre les deux pôles extrêmes, en cas de substitution. De plus, la structure  $\beta\text{-U}_4O_9$  est relativement complexe avec la présence de cuboctaédres d'O autour des cations U, plus spécifiquement les U à la valence +V. La présence de l'Am sur de tels sites risque ainsi de provoquer d'importantes modifications structurales pouvant influencer le paramètre de maille [150].

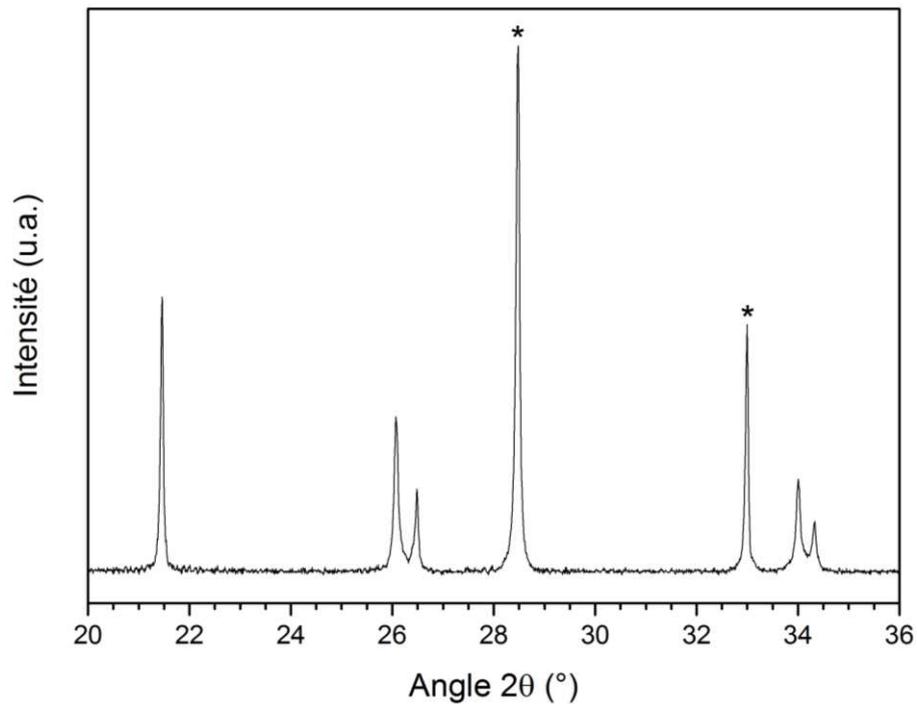


Figure IV-20. Diagramme de DRX sur poudre enregistré sur le produit de post ré-oxydation du composé  $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$  entre 20 et 36°. Les pics marqués avec une \* sont caractéristiques de la phase cubique principale identifiée.

L'affinement Rietveld des intensités des deux phases a été réalisé. La Figure IV-21 présente les tracés des données expérimentales et calculées. La bonne correspondance entre intensités enregistrées et calculées est bien visible et confirme la présence d'Am dans la structure cubique. En cas d'insertion et non de substitution de l'élément, une différence notable au niveau des intensités aurait été constatée, due à une non-correspondance entre le nombre et le type d'atomes déclarés et la réalité expérimentale. Les paramètres de l'affinement sont présentés dans le Tableau IV-4.

Tableau IV-4. Paramètres de l'affinement Rietveld réalisé sur le diagramme de DRX sur poudre obtenu après ré-oxydation sous air du composé  $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$ .

<b>Qualité de l'affinement (GOF)</b>	<b>1,48</b>	
<b><math>R_p</math></b>	3,33	
<b><math>wR_p</math></b>	4,45	
<b>Phase</b>	<b><math>R_{OBS}</math></b>	<b><math>wR_{OBS}</math></b>
cubic	2,46	4,05
$\alpha-U_3O_8$	8,09	6,73

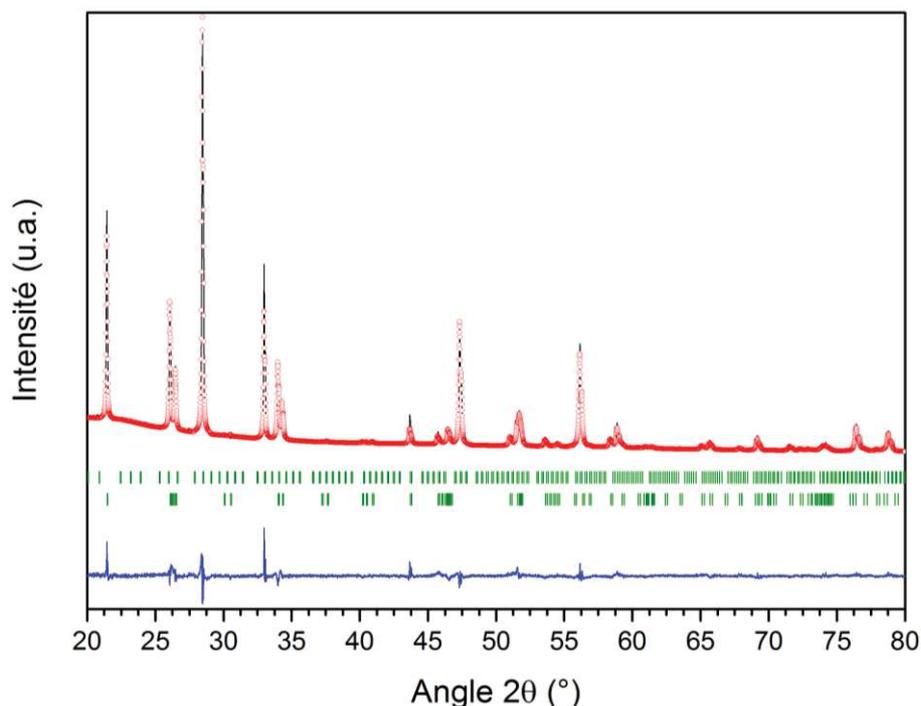


Figure IV-21. Diagramme de DRX sur poudre enregistré sur le produit de post ré-oxydation du composé  $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$  – Les résultats de l'affinement Rietveld correspondant sont superposés au diagramme. Le diagramme expérimental est en noir, le diagramme calculé en rouge, la différence entre les deux en bleu et les positions des pics de Bragg en vert.

Dans un second temps, l'affinement Rietveld a été conduit de manière à déterminer les fractions massiques de chaque phase obtenue après ré-oxydation du composé  $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$ . La répartition obtenue est la suivante : 45 %mas pour la phase  $U_3O_8$  pure et 55 %mas pour la phase cubique de type  $U_4O_9$ . Considérant que les 10 %at d'Am présent au départ dans l'oxyde mixte  $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$  sont totalement inclus dans la nouvelle structure cubique caractérisée, le pourcentage d'Am correspondant dans l'oxyde mixte de type  $U_4O_9$  est de 19(1) %at.

Comme évoqué précédemment, les calculs thermodynamiques prédisent la formation et la stabilisation sous air d'un oxyde de type  $\alpha-U_3O_8$  à partir d' $UO_2$ . En présence de 10 %at d'Am en substitution dans la structure fluorine, il apparaît que deux phases sont synthétisées :  $\alpha-U_3O_8$  et une structure cubique mixte de type  $U_4O_9$  intégrant 19 %at d'Am. L'Am semble donc empêcher la formation totale d' $U_3O_8$  ou d'un oxyde mixte de ce type incluant l'U et l'Am. La réaction d'oxydation de la phase est stoppée à l'étape  $U_4O_9$ . Plus il y a d' $U_3O_8$  pur et plus le système est stable thermodynamiquement, concentrant ainsi au maximum en Am la phase mixte de type  $U_4O_9$ . La configuration observée expérimentalement permet donc de suggérer que les 19 %at d'Am de la phase mixte de type  $U_4O_9$  sont proches de la limite de solubilité de l'Am dans cette phase. Des expériences complémentaires seront ainsi nécessaires pour caractériser complètement cette nouvelle phase américiée mixte de type  $U_4O_9$ , et déterminer précisément ses conditions d'existence. Cela permettra, à terme, d'alimenter la *fuel base* pour la construction du diagramme ternaire U-Am-O afin de prendre en compte ce nouveau type de solution solide formée sous air.

Il est intéressant de noter que l'existence d'un oxyde mixte de type  $U_3O_8$  incluant l'Am en substitution a été démontrée dans le chapitre III. Il n'avait cependant pas été synthétisé dans ces conditions. Si la synthèse d'un oxyde  $U_{2,7}Am_{0,3}O_8$  est favorable sous air partant d'un composé amorphe présentant une grande intimité des cations U et Am à l'échelle atomique, elle ne semble pas prévaloir dans le cas de la ré-oxydation du composé  $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$ .

## 4. Conclusion du chapitre IV

L'étude du composé  $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$  synthétisée par le procédé WAR a été l'objet principal de ce chapitre, divisé en plusieurs axes.

Le premier axe s'est focalisé sur les différentes étapes de la réduction thermique conduisant à la synthèse de la solution solide  $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$  ( $0,10 \leq x \leq 0,15$ ) en partant du composé intermédiaire  $(U_{1-x}Am_x)_3O_8$  ( $0,10 \leq x \leq 0,15$ ) caractérisé dans le chapitre III. L'étude de DRX-HT sur poudre réalisée pendant toute la durée de la réduction a ainsi permis d'identifier deux températures clés pour ce traitement thermique, à partir du composé  $U_{2,70}Am_{0,30}O_8$  :  $723 \pm 50$  K, où les premiers pics de diffraction dont les positions sont caractéristiques de la solution solide cubique fluorine apparaissent ; et  $873 \text{ K} \pm 50 \text{ K}$  où les derniers pics relatifs à l'oxyde mixte intermédiaire sont observables. La conversion thermique s'effectue donc dans un domaine de températures relativement restreint. En parallèle de ces premières caractérisations structurales par DRX, les valences prises par les cations U et Am pendant toute la phase de réduction ont pu être suivies par XANES à haute température, à partir du composé  $U_{2,55}Am_{0,45}O_8$ . Elles ont révélé un Am avec un degré d'oxydation exclusivement trivalent, face à un U présentant une valence mixte +IV/V. Cette valence mixte caractéristique est prise par l'U dès le passage en atmosphère réductrice, à 1000 K. Cette répartition singulière à HT est la même que celle identifiée au cours de précédentes études à température ambiante. La présence d'une valence mixte  $U^{+IV/+V}$  est désormais assurée, sous atmosphère réductrice, pour des potentiels d'O compris entre  $-499$  et  $-538 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , sur le domaine de température allant de 293 à 1400 K. Cette donnée peut ainsi servir à alimenter le diagramme ternaire U-Am-O.

Une caractérisation approfondie du composé après retour à température ambiante a également été menée par DRX sur poudre et XAS. Ceci a constitué la seconde partie de ce chapitre. Le paramètre de maille calculé,  $5,4658 \text{ \AA}$ , possède une valeur du même ordre de grandeur que les paramètres de maille déjà publiés pour les oxydes de composition  $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$  synthétisés via d'autres procédés [212,213]. Les résultats de XANES confirment, quant à eux, la répartition singulière entre  $Am^{+III}$  et  $U^{+IV/+V}$  à température ambiante. Ces données ne restent cependant que qualitatives, du fait de l'impossibilité de calculer avec précision le rapport  $U^{+IV}/U^{+V}$  par la technique de combinaison linéaire. Une nouvelle expérience de diffraction neutronique sur le composé  $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$  a cependant permis de déterminer de manière directe une première valeur de stœchiométrie en O correspondante, égale à  $1,95 \pm 0,5$ . Cette information révèle une tendance lacunaire en O, avec une compensation de charges de l' $Am^{+III}$  en substitution dans l'oxyde assurée par le rapport  $U^{+IV}/U^{+V}$  et également par le sous-réseau anionique. La diminution de l'incertitude associée à la valeur de stœchiométrie en O, dans le cadre de prochaines expériences de diffraction neutronique, permettra de déterminer avec précision le rapport  $U^{+IV}/U^{+V}$ , dans le composé  $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$ . Les spectres EXAFS de l'oxyde  $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$ , enregistrés aux seuils de l'U et de l'Am, ont également été traités et leur affinement a été réalisé à partir de la référence  $UO_2$ . Les résultats ont montré une grande stabilité de la structure fluorine face à la substitution de 10 %at d'U par de l'Am. Seuls les premiers O entourant l'Am semblent impactés par sa présence, les distances interatomiques du sous-réseau cationique n'étant, quant à elles, pas impactées, et ce pour les deux cations.

La dernière partie du chapitre s'est finalement concentrée sur l'étude structurale par DRX-HT sur poudre du composé  $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$  pendant sa ré-oxydation. Cette étude a mis en évidence la formation de deux phases distinctes au cours du traitement thermique sous air à très haute température : l'oxyde pur  $\alpha-U_3O_8$  et une phase cubique inconnue de structure type  $\beta-U_4O_9$ . Cette seconde phase a été étudiée pour la première fois et possède les caractéristiques du groupe d'espace  $I-43d$ , révélateur d'une maille cubique. La substitution de l'Am dans cette phase nouvellement mise en évidence a finalement pu être avérée par un affinement Rietveld. 19 %at d'Am sont ainsi en substitution dans l'oxyde de type  $U_4O_9$  synthétisé durant la ré-oxydation de l'oxyde  $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$  sous air. De nouvelles expériences permettant de déterminer précisément les conditions d'existence de cette nouvelle solution solide formée sous air permettront d'alimenter la *fuel base* pour la construction du diagramme ternaire U-Am-O. Le composé contenant 19 %at d'Am constitue ainsi un premier point et sa caractérisation permet finalement d'agréments la base de données cristallographiques *ICDD (International Center for Diffraction Data)* recensant tous les composés cristallisés mis en évidence jusqu'à ce jour.

Les nouvelles propriétés structurales mises en évidence sur le composé  $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$ , associées aux précédentes études faisant intervenir un plus large éventail de compositions pour la solution solide  $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ , permettent de supposer un comportement similaire de cette dernière pour des taux de substitution d'Am compris entre 7,5 et 30 %at [210]. En effet, un composé monophasé cristallisant dans une structure fluorine est garanti du point de vue de la DRX jusqu'à 50 %at, tandis que des études de XAS révèlent une répartition cationique,  $U^{+IV+V}$  et  $Am^{+III}$ , similaire à celle observée dans la composition étudiée (10 %at d'Am). Ceci est vrai jusqu'à un taux de substitution de 30 %at où l'apparition d' $U^{+VI}$  est notée. L'extension de la diffraction neutronique à des composés plus chargés en Am permettrait, par la détermination du rapport O/M, de compléter les observations faites par XAS à propos de la compensation de charges associée.



# CHAPITRE V : IDENTIFICATION DES MECANISMES DE FRITTAGE IMPLIQUES DANS LA DENSIFICATION DE PASTILLES D' $U_{1-X}Am_XO_{2\pm\delta}$ ( $0,10 \leq X \leq 0,20$ ) ELABOREES PAR LE PROCEDE CRMP

Les chapitres précédents ont permis de caractériser et d'expliquer les différentes étapes de la synthèse de microsphères d'oxyde de composition  $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$ , par le procédé WAR. Ainsi, après le chargement de résines échangeuses d'ions en cations  $UO_2^{2+}$  et  $Am^{3+}$ , ces dernières sont converties thermiquement suivant deux traitements sous atmosphère contrôlée. Le premier est effectué sous air à 973 K pendant 4 h, tandis que le second requiert une atmosphère réductrice à 973 K pendant 1 h. Deux dernières étapes sont désormais nécessaires pour fabriquer les CCAm. Elles correspondent à la compaction des microsphères  $U_{1-X}Am_XO_{2\pm\delta}$  sous forme de pastilles (procédé CRMP) et à leur frittage sous atmosphère réductrice conduisant à une densification du matériau. La maîtrise de la microstructure finale des pastilles frittées est fondamentale pour fabriquer des CCAm répondant aux spécifications fixées par les responsables d'irradiations (densité relative, taux de porosité ouvert, diamètre moyen, etc.). Il devient donc nécessaire d'identifier les étapes de la densification dans le cas du procédé CRMP afin de maîtriser l'étendue des possibilités liées à ce procédé et ainsi pouvoir répondre au mieux à ces demandes.

Plus particulièrement, il s'agit, à travers ce chapitre, de comprendre l'influence de la microstructure ainsi que de la composition chimique établie à l'issue de la synthèse des microsphères, sur les mécanismes de densification ayant lieu au cours du frittage de la pastille.

## 1. Densification d'une pastille d' $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$ obtenue via le procédé CRMP

Cette première partie présente l'état de l'art du frittage sous atmosphère réductrice d'une pastille de composition  $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$  et s'attache à identifier, dans un premier temps, les différentes températures clés associées à ce frittage. Dans un second temps, les caractéristiques chimiques et structurales des microsphères d' $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$  synthétisées sont présentées afin d'établir un lien avec le comportement au frittage de pastilles issues de la compaction de microsphères via le procédé CRMP.

### 1.1. Comportement au frittage en cycle dynamique

Une mesure dilatométrique en géométrie horizontale (dilatometre *Netzsch DIL 402 C*) a été réalisée en conditions dynamiques (absence de pallier final) sur une pastille issue de la compaction à 375 MPa de microsphères d' $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$ . Les conditions expérimentales pour cette mesure en

boîte à gants sont détaillées en annexe, page 228. Cet enregistrement a été conduit sous atmosphère réductrice composée d'Ar/H<sub>2</sub> (4 %) (débit : 12 L.h<sup>-1</sup>) de la température ambiante jusqu'à 2173 K, avec une vitesse de montée en température de 5 K.min<sup>-1</sup>. Les potentiels d'oxygène correspondants varient de -501 à -572 kJ.mol<sup>-1</sup>, respectivement entre la température ambiante et la température maximale de frittage employée, i.e. 2173 K. La Figure V-1 présente la courbe de dilatométrie montrant la variation du retrait linéaire relatif  $\Delta L/L_0$ , en fonction de la température ainsi que sa courbe dérivée  $d(\Delta L/L_0)/dT = f(T)$ , correspondant à la vitesse de retrait linéaire de l'échantillon en fonction de la température. Le retrait linéaire présenté ici correspond au suivi de la hauteur de la pastille.

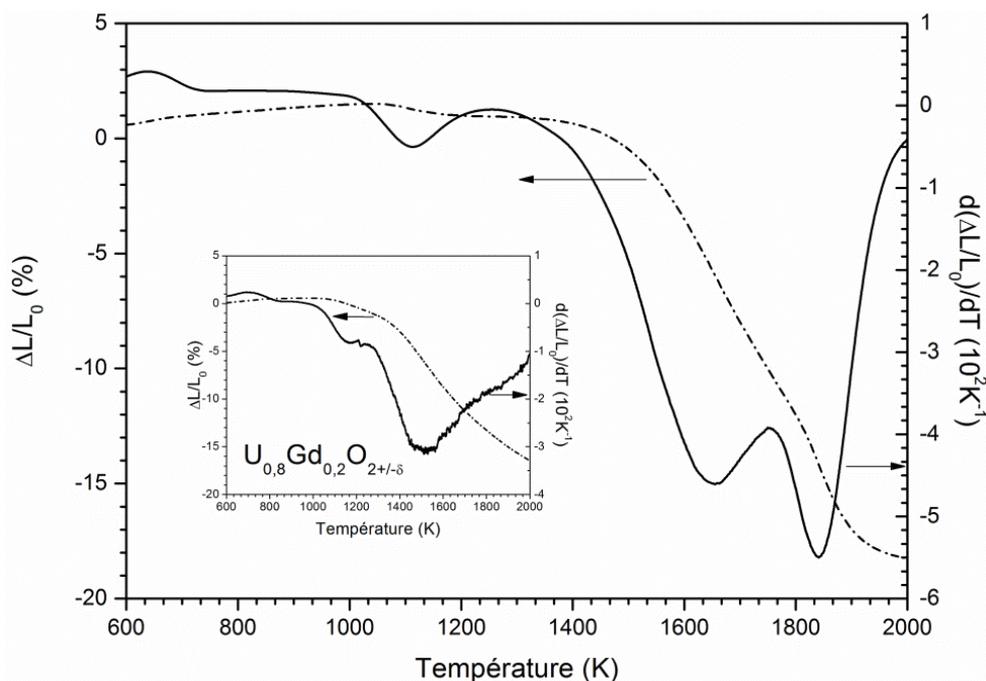


Figure V-1. Courbes dilatométriques en mode dynamique d'une pastille d' $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$  et d' $U_{0,80}Gd_{0,20}O_{2\pm\delta}$  (en encadré) obtenues par pressage à 375 MPa de microsphères issues du procédé CRMP. En pointillé, la courbe de retrait linéaire et en ligne continue la vitesse de retrait linéaire associée.

L'observation de la courbe de vitesse de retrait met en évidence un premier extremum autour de 1100 K, correspondant à un premier phénomène de frittage à basse température. Une seconde augmentation de la vitesse de frittage est visible à plus haute température à partir de 1400 K conduisant à un maximum de vitesse de densification autour de 1650 K. Un troisième extremum visible à 1850 K est quant à lui considéré comme un artefact de mesure, n'étant pas reproductible sur les pastilles issues du procédé CRMP. En revanche, la présence du premier retrait à basse température semble être caractéristique du frittage de ces échantillons. En accord avec ces observations, le frittage de pastilles issues de la compaction de microsphères oxyde UO<sub>2</sub>, U<sub>0,85</sub>Ce<sub>0,25</sub>O<sub>2±δ</sub> ou encore U<sub>0,80</sub>Gd<sub>0,20</sub>O<sub>2±δ</sub> (encadré de la Figure V-1), conduit également à la présence d'un premier extremum sur la courbe de vitesse de retrait, à basse température autour de 1100 K [29].

Ce frittage particulier peut donc être considéré comme caractéristique de l'utilisation de microsphères d'oxydes issues du procédé WAR comme précurseurs de pressage. Pour comparaison,

la Figure V-2 présente les courbes de retrait et de vitesse de retrait associée, obtenues lors du frittage en mode dynamique, dans les mêmes conditions que la pastille obtenue via le procédé CRMP, d'une pastille de composition  $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$  issue du procédé par métallurgie des poudres appelé UMACS [26]. Aucun retrait supplémentaire n'est ainsi visible avant 1500 K, température à laquelle le cru commence à se densifier. La vitesse de retrait augmente à partir de cette température pour atteindre deux extremums entre 2000 et 2200 K, témoignant de la très haute température requise pour densifier les pastilles issues d'un procédé de métallurgie des poudres.

Outre le premier retrait observé à basse température, la densification de pastilles obtenues par le procédé CRMP se distingue de la densification de pastilles fabriquées par un procédé conventionnel de métallurgie des poudres, par un abaissement de la température optimale de densification d'environ 300-400 K (1600 K au lieu de 1900-2000K).

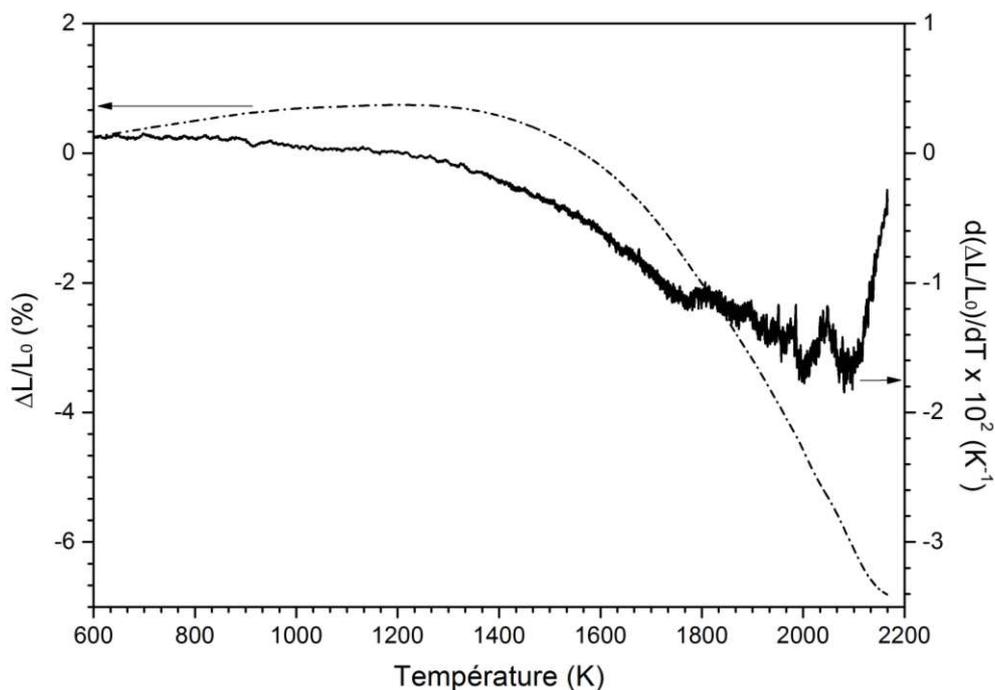


Figure V-2. Courbes dilatométriques en mode dynamique d'une pastille d' $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$  obtenue via le procédé UMACS [210]. En pointillé, la courbe de retrait linéaire et en ligne continue la vitesse de retrait linéaire associée.

Afin d'expliquer les mécanismes associés aux deux étapes du frittage de pastilles issues du procédé CRMP, la suite du chapitre réalise un inventaire exhaustif des propriétés des précurseurs microsphériques. Cela permet de mettre en lumière les phénomènes chimiques ou microstructuraux intervenant au cours de la densification des CCAm, à travers l'étude du frittage d'une pastille de composition  $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$ .

## 1.2. Propriétés chimiques des microsphères et influence sur le frittage d'une

### pastille d' $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$

Une des hypothèses envisagées pour expliquer cette densification multi-étapes se focalise sur la possible implication d'un phénomène chimique intervenant au cours du frittage basse température de la pastille d' $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$ , autour de 1100 K. Les mesures de DRX-HT réalisées au cours de la formation de l'oxyde mixte sous atmosphère réductrice, présentées dans le chapitre IV, ne révèlent aucune transition ou transformation de phase au-delà de 873 K, température à partir de laquelle est constatée la disparition de l'oxyde intermédiaire  $U_{2,70}Am_{0,30}O_8$ . Au regard des résultats de DRX, des changements de structures cristallographiques sous atmosphère réductrice, atmosphère du frittage de la pastille, ne sont donc pas à l'origine du premier retrait observé sur la courbe de vitesse de densification.

Outre une évolution structurale en température, une réactivité chimique de l'oxyde pourrait être évoquée pour expliquer cette première étape de densification. Sous atmosphère réductrice, les oxydes à base d'uranium sont totalement stables, régulant leur rapport O/M autour de 2,00, justifiant leur emploi pour le frittage de ces composés [225]. Des études antérieures ont, quant à elles, révélé la présence d'environ 1500 ppm de carbone résiduel dans les microsphères après conversion en oxyde. Sous atmosphère oxydante, l'évacuation de ce dernier s'effectue sous forme de  $CO_2$  et CO gazeux, autour de 550 K, et est visible par analyse ATG- $\mu$ GC [29]. Il s'avère que la présence de ce type d'atmosphère contenant du  $CO_2$  sur des oxydes à base d'uranium n'est pas propice à la formation de carbonates [226–228], rendant impossible la formation de ces espèces au moment de l'évacuation du carbone résiduel de la microsphère. Aucune atmosphère gazeuse ne semble ainsi favorable à la synthèse de carbonates à partir d'oxydes de type  $UO_2$ . Si le carbonate d'uranyle existe, il n'est synthétisé qu'à partir d' $UO_3$ , traité thermiquement sous haute pression de  $CO_2$  au-delà de 500 K [229]. Les oxydes à base d'uranium sont ainsi stables sous la majorité des atmosphères gazeuses employées, en excluant l'air où la présence d' $O_2$  provoque une oxydation du composé autour de 450 K [230].

Ces conclusions suggèrent ainsi que la cause de la première densification de la pastille d' $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$  autour de 1100 K n'est pas de nature chimique, ce qui tendrait à la rendre principalement microstructurale. De plus, comme mentionné précédemment, il s'est avéré que le frittage de microsphères oxyde d' $UO_2$ , d' $U_{0,85}Ce_{0,25}O_{2\pm\delta}$  et, plus récemment, celui d' $U_{0,80}Gd_{0,20}O_{2\pm\delta}$  ont également conduit à l'observation du même type de retrait à basse température, autour de 1100 K [29], excluant donc toute influence de la composition chimique de l'échantillon de départ.

Ces conclusions conduisent à la nécessité de réaliser une étude approfondie des caractéristiques microstructurales inhérentes aux microsphères d'oxyde, impactant le comportement du cru au frittage. Réaliser cette étude avec des radioéléments, et particulièrement avec de l'Am, s'avère très complexe de par la multitude d'échantillons requis pour faire varier les paramètres définissant la microstructure des précurseurs. Une grande quantité de matière serait ainsi nécessaire et difficile à concilier avec les disponibilités en américium et en microsphères d' $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$ , dont les synthèses liées aux demandes des projets sur la transmutation se sont révélées peu nombreuses. Il n'était donc pas

possible d'alimenter plusieurs expériences de dilatométrie ou utilisant des techniques de caractérisation à caractère destructif. En parallèle, les techniques de caractérisation disponibles en actif sont plus restreintes que pour des matériaux non actifs. Ces deux arguments, relatifs à la quantité de matière mise en jeu et aux moyens de caractérisation disponibles, ont ainsi conduit à travailler sur un oxyde mixte permettant de simuler la solution solide  $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$  ( $0,10 \leq x \leq 0,20$ ). L'objectif était de réaliser une étude microstructurale complète et approfondie permettant d'identifier clairement les phénomènes inhérents à l'emploi de ces microsphères comme précurseurs de compaction et influant sur le frittage des pastilles obtenues.

## 2. Choix de l'oxyde Ce<sub>0,80</sub>Gd<sub>0,20</sub>O<sub>1,9</sub> utilisé comme simulant

Le choix de composition simulant le composé U<sub>0,90</sub>Am<sub>0,10</sub>O<sub>2±δ</sub> s'est porté sur l'oxyde mixte Ce<sub>0,80</sub>Gd<sub>0,20</sub>O<sub>1,9</sub>. Pour rappel, le domaine de composition pour lequel la fabrication de CCAm est à l'étude se situe pour un rapport atomique Am/(U+Am) compris entre 10 et 20 %. Entre ces deux valeurs, les propriétés de la solution solide U<sub>1-x</sub>Am<sub>x</sub>O<sub>2±δ</sub> sont considérées comme semblables. La composition de l'oxyde simulant choisi s'est donc faite en fonction de ce cahier des charges.

L'oxyde Ce<sub>0,80</sub>Gd<sub>0,20</sub>O<sub>1,9</sub> cristallise ainsi dans une structure cubique fluorine (groupe d'espace *Fm-3m*) identifiée sur le diagramme de DRX sur poudre enregistré sur les microsphères broyées (Figure V-3). Le diagramme expérimental a été enregistré avec un pas de 0,01°2θ, pour un temps par pas de 1 s. Ce mode de cristallisation est identique à l'oxyde d'intérêt à base d'U et d'Am [231]. Le paramètre de maille calculé pour l'oxyde Ce<sub>0,80</sub>Gd<sub>0,20</sub>O<sub>1,9</sub> synthétisé est égal à 5,4261(2) Å.

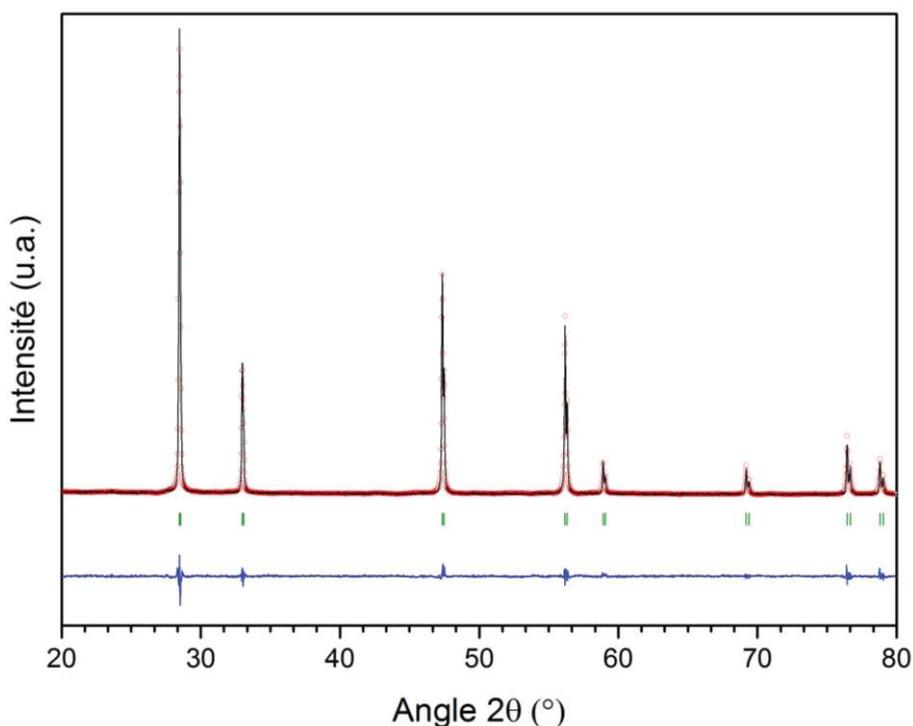


Figure V-3. Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre, et affinement de Le Bail correspondant, enregistré sur des microsphères Ce<sub>0,80</sub>Gd<sub>0,20</sub>O<sub>1,9</sub> broyées, obtenues par le procédé WAR. Le diagramme expérimental est en noir, le diagramme calculé en rouge, la différence entre les deux en bleu et les positions des pics de Bragg en vert.

Les deux lanthanides sélectionnées, Ce et Gd, simulent respectivement l'U et l'Am. S'ajoutant au fait qu'ils cristallisent dans une structure identique à celle prise par les cations U et Am, ces deux éléments chimiques ont également été sélectionnés pour leurs valences proches de celles de l'U et de l'Am dans une maille cubique à l'exception de la valence mixte adoptée par l'uranium : Ce<sup>+IV</sup> pour U<sup>+IV</sup>/U<sup>+V</sup> et Gd<sup>+III</sup> pour Am<sup>+III</sup>. Enfin, les rayons cristallins correspondants dans un environnement octaédrique sont très proches entre lanthanides et actinides : r(Ce<sup>+IV</sup>) = 1,11 Å pour r(U<sup>+IV</sup>) = 1,14 Å ; et r(Gd<sup>+III</sup>) = 1,193 Å pour r(Am<sup>+III</sup>) = 1,23 Å [189].

Une fois le choix de cations simulants justifié, il est désormais nécessaire de démontrer les similitudes entre les microsphères  $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$  et  $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$ , d'un point de vue chimique et microstructural, permettant de valider cette sélection. Il est aussi important de vérifier que le comportement au frittage d'une pastille issue de la compaction de microsphères  $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$  sous air est identique à celui d'une pastille d'  $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$  sous atmosphère réductrice.

## 2.1. Caractéristiques chimiques des précurseurs $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$

La conversion en oxyde  $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$  de microsphères de résine chargée en  $Ce^{3+}$  et  $Gd^{3+}$  via l'utilisation du procédé WAR est réalisée sous air, au cours d'un unique traitement thermique composé d'une rampe en température à 1073 K, suivi d'un palier de 1 h. De même que pour les résines chargées en  $UO_2^{2+}$  et  $Am^{3+}$ , la combustion du squelette carboné s'effectue dans un même domaine de températures, compris entre 400 et 600 K [231]. Afin de caractériser la formation de l'oxyde mixte à base de Ce et de Gd, une caractérisation par DRX en température sur poudre a été réalisée à partir des résines échangeuses d'ions chargée en  $Ce^{3+}$  et  $Gd^{3+}$  (Figure V-4) dont les modalités d'enregistrement sont décrites en annexe, page 225. Cela a permis de suivre le début de cristallisation de l'oxyde et l'évolution de ce dernier sous air, en fonction de la température. La formation d'un oxyde est relevée à partir de 548 K, avec l'apparition des premiers pics caractéristiques d'une structure cubique témoignant de la formation de l'oxyde  $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$ . La diminution progressive de la largeur à mi-hauteur des pics en fonction de la température correspond quant à elle à une augmentation de la taille des domaines cohérents, et donc des cristallites, dans le composé. La température maximale atteinte au cours de ces mesures a été sélectionnée au-delà de 1073 K afin de suivre le comportement de l'oxyde sur une large gamme de températures. Cela a permis de montrer l'absence de phase additionnelle en dehors de l'oxyde mixte, dans le domaine de températures intermédiaires (autour de 1100 K) dans lequel se produit la première phase du frittage pour les pastilles issues du procédé CRMP.

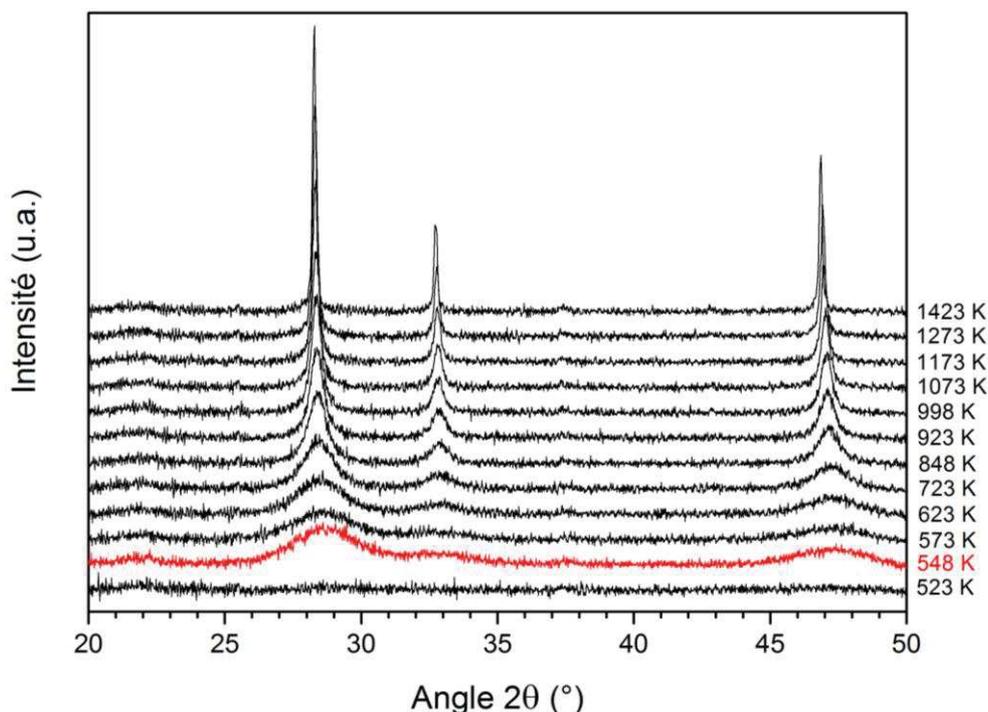


Figure V-4. Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre enregistrés à différentes températures pendant la formation du composé  $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$  sous air issu de la combustion de résines échangeuses d'ions chargées en  $Ce^{3+}$  et  $Gd^{3+}$ .

La seconde cause pouvant interférer dans le comportement au frittage d'une pastille de  $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$  est, comme pour le composé  $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$ , une possible carbonatation de l'oxyde à base de lanthanides autour de 1100 K. Dans le cas de l'oxyde de cérium pur, aucun carbonate n'est stable thermiquement au-delà de 700 K sous air [232]. Concernant les oxydes à base de gadolinium, il n'existe pas de donnée dans la littérature sur les possibles carbonatations/décarbonatations de ces composés.

L'impact de la substitution partielle du Ce par du Gd dans la cérine a donc dû être étudié. Dans ce but, une analyse par ATG a été réalisée sur des microsphères de  $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$  sous un mélange air- $CO_2$  (20 %vol.) après deux cycles en température identiques sous air synthétique. Les trois cycles thermiques ont été constitués d'une rampe à  $5 K \cdot min^{-1}$  jusqu'à 1523 K, suivie d'un retour à température ambiante à la même vitesse, s'inspirant de cycles de carbonatation présentés dans la littérature [233]. Aucune prise de masse n'a été constatée au cours des trois traitements. Une analyse de DRX sur poudre a été réalisée sur les microsphères broyées après les trois cycles thermiques de carbonatation, dans les mêmes conditions que pour les précurseurs oxyde obtenus après conversion thermique. Le traitement du diagramme enregistré révèle la présence d'un composé monophasé sans phase carbonate additionnelle (Figure V-5), identique à l'oxyde caractérisé avant le traitement thermique de carbonatation, et sans modification du paramètre de maille associé.

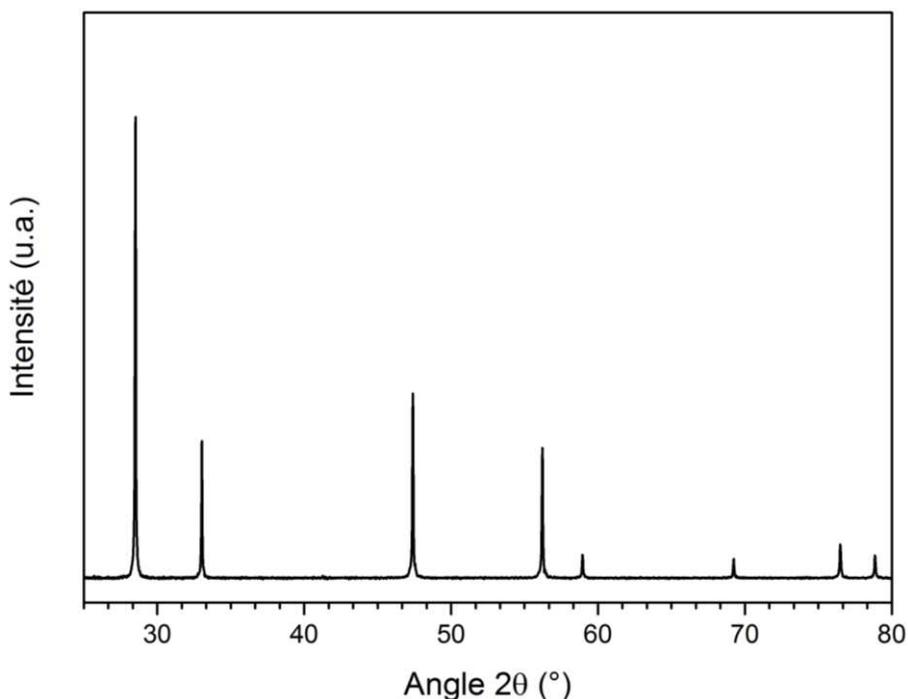


Figure V-5. Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre, enregistré sur des microsphères  $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$  broyées, après les trois cycles thermiques successifs (i.e. sous air, sous air et sous air- $CO_2$  (20 %vol.)). Le bruit de fond et la contribution de la raie  $K_{\alpha 2}$  sont retirées par la suite EVA.

Les résultats d'ATG associés à l'analyse de DRX sur poudre réalisée sur le composé final ne révèlent donc aucun changement significatif de la phase  $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$ , et confirment l'absence de carbonatation de ce composé en température sous air.

Cette étude a ainsi démontré la stabilité chimique en température du composé  $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$ , sous air.

## 2.2. Propriétés microstructurales des microsphères $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$ et comparaison aux microsphères $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$

Les microsphères d'oxyde obtenues par conversion thermique de résines échangeuses d'ions chargées en cations possèdent une microstructure singulière très poreuse. Cette sous-partie compare directement les morphologies des deux types de microsphères d'oxyde d'actinides ou de lanthanides et met en avant leurs similitudes. La micrographie à gauche de la Figure V-6 présente la morphologie de la surface de fracture d'une microsphère d' $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$  avant compaction, tandis que celle à droite présente la microstructure correspondante pour la surface d'une microsphère de  $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$ . La microsphère d' $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$  ayant été coupée en deux, des traces d'arrachement sont visibles, à l'inverse de la microsphère de  $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$  non brisée, dont l'intérieur de la microsphère n'est visible que via des ouvertures à la surface plus lisse de la bille. Néanmoins, dans les deux cas, une morphologie similaire est observée, constituée d'agglomérats micrométriques composés d'agrégats plus petits (100-200 nm), avec une forte porosité ouverte.

Les diagrammes de diffraction des RX sur poudre enregistrés sur les microsphères d' $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$  et de  $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$ , respectivement présentés dans le chapitre IV et au début de la section 2 de ce chapitre, ont permis de déterminer les tailles de cristallites pour les deux composés par la méthode Halder-Walder-Langford (HWL) détaillée en annexe, page 226. Les cristallites, ou domaines cohérents, sont considérés comme la plus petite entité cristallisée au sein des microsphères et composent les agrégats nanométriques. Dans le cas des microsphères d' $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$ , la taille de cristallites calculée est égale à 31(1) nm, tandis que celles de composition  $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$  font 24(1) nm. Du point de vue de la méthode de détermination des domaines cohérents, ces valeurs sont très similaires et révèlent une cristallinité semblable dans les deux types de microsphères d'oxyde.

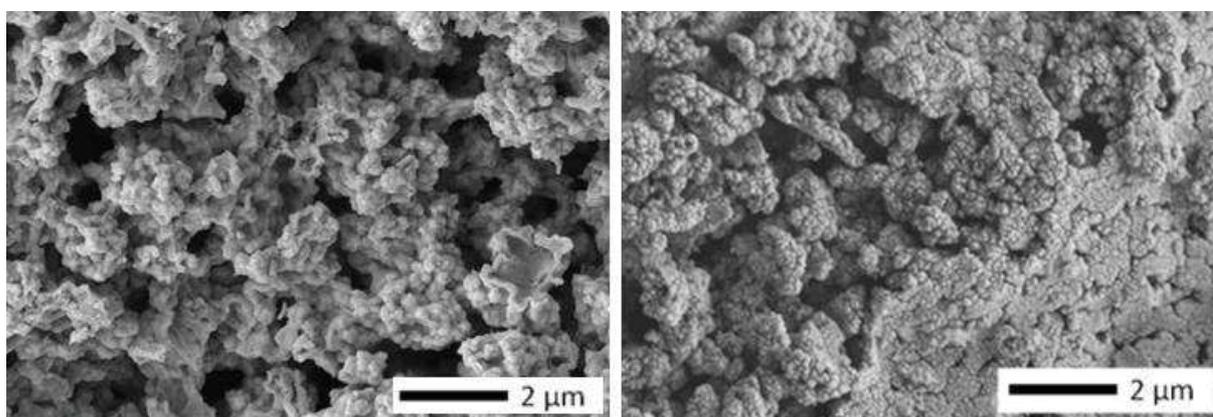


Figure V-6. Micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage en mode électrons secondaires présentant les morphologies des microsphères  $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$  (à gauche) et  $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$  (à droite) après conversion thermique.

Sur le plan macroscopique, la densité apparente de chacune des deux compositions a été évaluée à partir des dimensions des pastilles et de leur masse. Elle a été comparée à la densité théorique de chacun des deux oxydes :  $d(U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}) = 11,012$  et  $d(Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}) = 7,232$  à température ambiante. Les densités apparentes des deux microsphères sont égales à : 24(1) %DT [27] pour  $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$  et 30(1) %DT pour  $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$ . Les deux valeurs, du même ordre de grandeur sont en accord qualitatif avec les micrographies de la Figure V-6. Elles confirment une microstructure très poreuse, visiblement induite par l'utilisation de résines échangeuses d'ions comme précurseurs de synthèse.

Cet ensemble de résultats met donc en avant les nombreux points communs entre les morphologies des deux types de microsphères actinides ou lanthanides, composée d'agglomérats submicroniques divisés en agrégats nanométriques, séparés par un réseau de porosité ouverte. Ils permettent de valider l'emploi des microsphères  $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$  pour simuler celles de composition  $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$  d'un point de vue microstructural.

### 2.3. Première étude dilatométrique du frittage d'une pastille crue issue du pressage des microsphères $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$

La Figure V-7 présente les résultats de l'étude dilatométrique enregistrée pendant le frittage dynamique d'une pastille de composition  $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$  obtenue via la compaction des microsphères correspondantes à 375 MPa. Cet enregistrement a été conduit sous atmosphère oxydante composée d'air sec reconstitué (débit :  $12 \text{ L.h}^{-1}$ ) de la température ambiante jusqu'à 1873 K, avec une vitesse de montée de  $5 \text{ K.min}^{-1}$ . Le retrait linéaire de la pastille,  $\Delta L/L_0$ , tracé en fonction de la température, ainsi que sa courbe dérivée  $d(\Delta L/L_0)/dT = f(T)$ , correspondant à la vitesse de retrait linéaire de l'échantillon, sont présentés. L'observation de la courbe de vitesse de retrait révèle la présence de deux extrema témoins d'une densification différentielle en deux étapes, comportement similaire à celui de la pastille d' $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$ . Un premier retrait s'effectue jusqu'à environ 1200 K où la vitesse de retrait linéaire diminue pendant environ 100 K. La température de 1300 K marque ainsi le démarrage d'une seconde étape de densification avec une nouvelle augmentation de la vitesse de retrait jusqu'à 1500 K.

Le comportement au frittage de la pastille  $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$ , fabriquée par le procédé CRMP, possède donc bien la même caractéristique singulière que celui de la pastille d' $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$ . Un frittage en deux étapes comportant une phase de densification à température intermédiaire (1100-1200 K) est identifié. Ce comportement est différent de celui de pastilles provenant de la mise en forme de particules submicroniques issues de procédés par métallurgie des poudres. Dans le cas de précurseurs de pressage pulvérulents de taille submicronique, le frittage de pastilles d'oxyde  $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$  ne présente pas de premier retrait autour de 1100 K, mais une seule phase de densification débutant à plus haute température, au-delà de 1500 K [234]. Cette densification « monomodale », couramment observée, est caractéristique de mécanismes de frittage successifs (e.g. diffusion de surface, diffusion aux joints de grains puis dans le volume) activés avec l'augmentation de température et appliqués à une microstructure homogène ne présentant qu'un seul degré d'organisation [235,236]. Cela se traduit par l'observation d'un seul extremum sur la courbe de vitesse de retrait autour de 1800-1900 K.

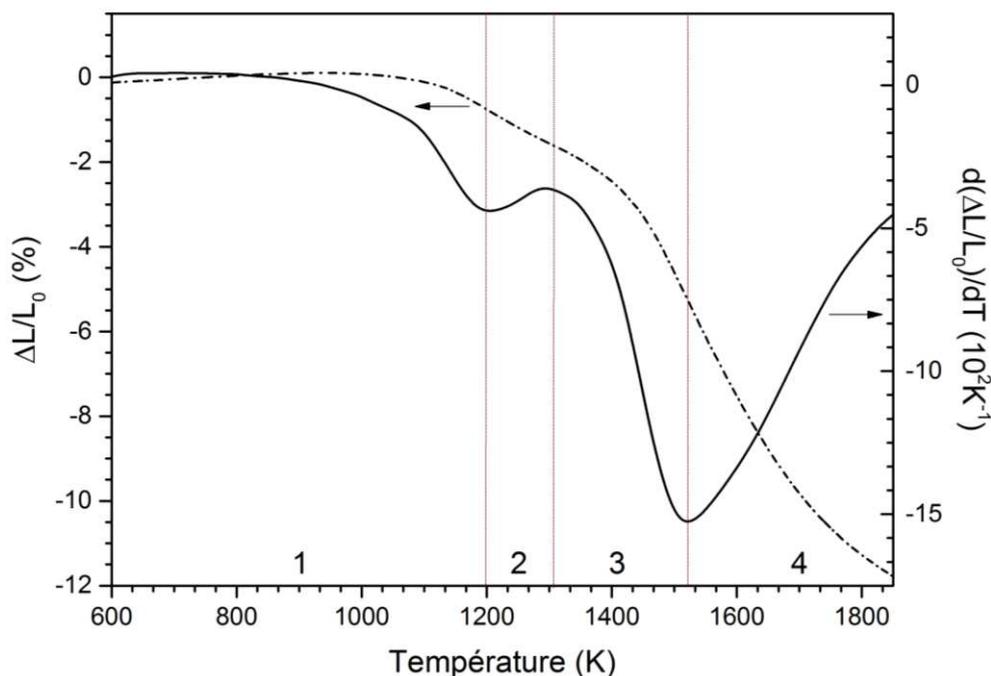


Figure V-7. Courbes dilatométriques d'une pastille  $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$  obtenue par pressage à 375 MPa de microsphères issues du procédé CRMP. En pointillé, la courbe de retrait linéaire et en trait continu la vitesse de retrait linéaire associée.

Les mesures de dilatométrie étant extrinsèques, elles dépendent de plusieurs paramètres : fabrication de la pastille, nature du précurseur, conditions de mesure, et dans certains cas, présence d'hétérogénéités morphologiques ou chimiques. Chaque paramètre peut ainsi être responsable d'une nouvelle contribution sur la courbe de dilatométrie. En revanche, dans tous les cas, il n'est pas possible par la seule mesure de dilatométrie de distinguer la cause d'une contribution, justifiant ainsi l'utilisation d'autres techniques expérimentales pour approfondir la compréhension des processus mis en jeu.

Concernant le choix des gaz, l'atmosphère oxydante est la plus favorable pour le frittage de ces composés, à l'inverse de la pastille  $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2+\delta}$  nécessitant une atmosphère réductrice sous peine de ré-oxydation en  $U_3O_8$ . Afin d'éliminer une potentielle influence de l'atmosphère de frittage, une pastille de  $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$  a donc été frittée sous  $Ar-H_2$  (4 %). Elle présente également une densification en deux étapes, avec deux retraits distincts, le premier autour 1150 K, et le second à partir de 1300 K. Si la pastille après ce traitement thermique montre de mauvaises caractéristiques mécaniques (fissurations), le changement d'atmosphère n'a cependant pas remis en question la densification en deux étapes de ces crus issus du procédé CRMP. Aussi, l'atmosphère n'étant pas en lien avec l'observation ou non de la première densification autour de 1150 K, comme démontré dans la section 1.2, le frittage sous air a été retenu pour la suite de l'étude microstructurale sur  $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$ . L'atmosphère oxydante étant la plus favorable pour le frittage de ces composés, elle conduit à l'obtention de meilleures propriétés mécaniques et facilite les caractérisations post-frittage.

En résumé, sous air, quatre phases de frittage peuvent être retenues pour le frittage de la pastille  $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$ , comme cela est précisé sur la Figure V-7 : la densification de la pastille commence

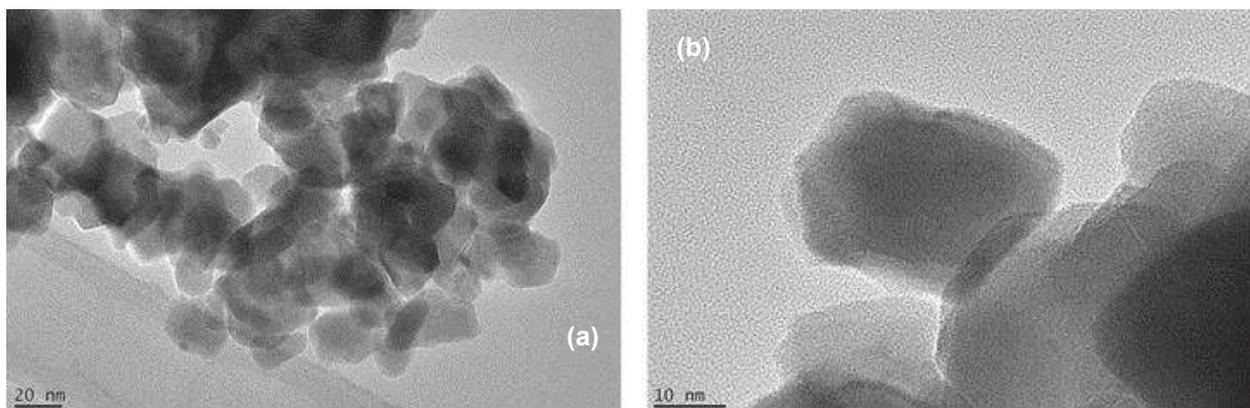
autour de 1100 K (phase 1), à travers une importante augmentation de la vitesse de retrait linéaire, suivi d'un ralentissement entre 1200 K et 1300 K (phase 2). La seconde phase de densification a, quant à elle, lieu à plus haute température. Cela se traduit par une ré-augmentation de la vitesse de retrait entre 1300 K et 1500 K (phase 3), avec au-dessus de cette dernière température, un nouveau ralentissement de la vitesse de densification (phase 4). La densité finale obtenue pour la pastille après ce cycle de frittage est de 97(1) %DT. La pastille fabriquée à partir de l'oxyde simulant présentant donc les mêmes caractéristiques pendant le frittage que celle à base d'actinides, elle confirme le choix du composé  $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$  pour simuler  $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$ . La nature du premier retrait reste désormais à identifier via une étude microstructurale. Le reste de ce chapitre s'attache donc à expliquer à quoi correspondent les différentes étapes de densification d'un point de vue microstructurale.

### 3. Etude microstructurale de la densification d'une pastille issue de la compaction de microsphères de $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$

L'ensemble de cette étude a été réalisé sur des pastilles issues de la compaction de microsphères  $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$  choisies pour simuler les microsphères d'intérêt  $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$ . Dans un premier temps, une caractérisation microstructurale des précurseurs simulants avant pressage est présentée par microscopie électronique, complétant les premières propriétés mises en évidence dans la section 2.2 de ce chapitre. Ces observations sont ensuite comparées à la microstructure obtenue après compaction des microsphères et conduisent à la définition de deux grands axes d'étude : l'influence de la température de conversion thermique des microsphères, et celle de la pression de compaction.

#### 3.1. Caractérisation multi-échelle des précurseurs sphériques

Le choix de microsphères de composition  $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$  simulant les précurseurs d'intérêt  $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$  a permis de réaliser une étude microstructurale par microscopie électronique à transmission, technique peu accessible pour les matériaux radioactifs, afin de compléter les informations obtenues par DRX sur les tailles de cristallites dans les microsphères, et leur mode d'agrégation. La Figure V-8 présente deux micrographies enregistrées sur des microsphères broyées. Les observations faites sont en accord avec la taille de domaines cohérents de 24(1) nm rapportée dans la section 2.2 de ce chapitre. Les cristallites mises en évidence par microscopie électronique à transmission ont des tailles comprises entre 10 et 40 nm. Si certaines d'entre elles semblent isolées après broyage des microsphères, la plupart d'entre elles forment des agrégats, visibles sur la Figure V-8a, dont la taille moyenne est comprise entre 100 et 200 nm. Les observations indiquent aussi une cristallisation totale des microsphères, sans présence de phases amorphes sur la Figure V-8c. Ces cristallites sont agrégées en particules nanométriques voire submicroniques. En effet, l'observation de chaque domaine cohérent à l'échelle de la maille met en évidence un matériau polycristallin dont toutes les entités de base peuvent être attribuées à des domaines cohérents cristallisés.



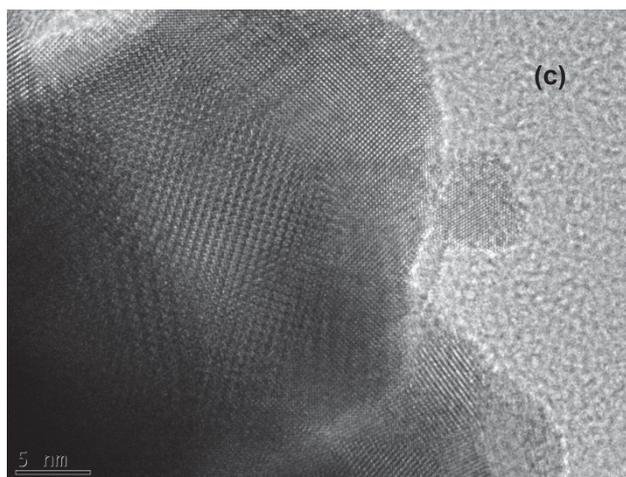


Figure V-8. Micrographies obtenues par microscopie électronique à transmission haute-résolution, réalisées à différents grossissements sur des microsphères de  $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$  converties à 1073 K pendant 1 h et broyées.

En complément, ces micrographies peuvent être mises en relation avec les micrographies obtenues à l'aide d'un microscope électronique à balayage présentées en Figure V-9, dont les clichés complètent celui de la Figure V-6. La partie gauche de la Figure V-9 révèle ainsi une vue d'ensemble de la microsphère d'oxyde, tandis que la partie droite se focalise sur la microstructure de l'intérieur d'une microsphère. Cette dernière micrographie met ainsi en évidence la présence d'agglomérats submicroniques, composés d'agrégats nanométriques (entre 50 et 200 nm) identifiés précédemment par microscopie.

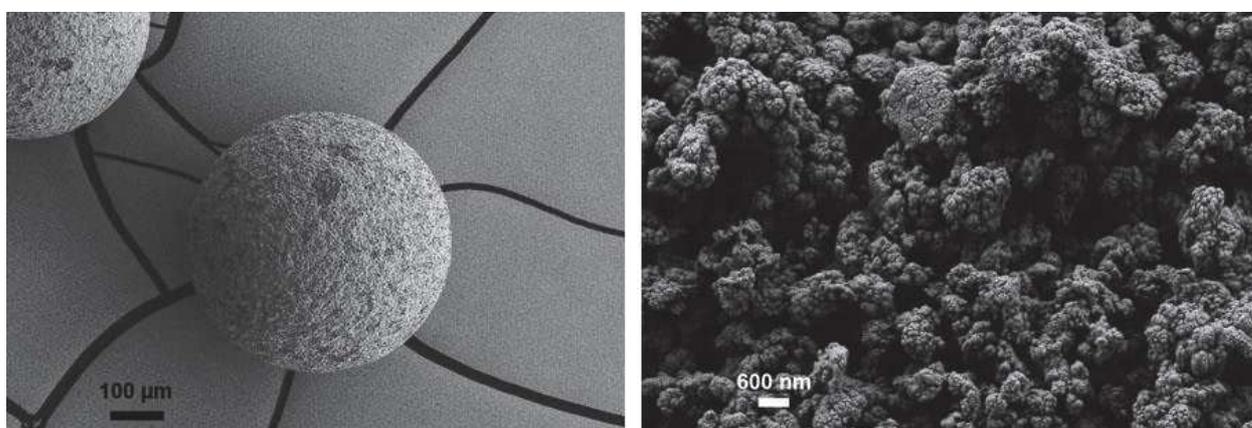


Figure V-9. . Micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage en mode électrosecondaire présentant les morphologies des microstructures de microsphères  $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$  après conversion thermique à 1073 K pendant 1 h.

Une détermination de la surface spécifique par la méthode BET, à partir d'un analyseur d'adsorption de gaz *Micromeritics Gemini 2360* en mode azote, a quant à elle conduit à une valeur de  $7,3 \pm 0,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pour ces microsphères de  $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$  converties sous air à 1073 K pendant 1 h. Un calcul de taille de particules équivalente a ainsi pu être réalisé, comme détaillé en annexe, page 229. D'un point de vue physique, cette valeur correspond à la plus petite entité entourée par de la

porosité ouverte et se trouve égale, dans ce cas, à  $117 \pm 1$  nm. Son ordre de grandeur la fait concorder avec la taille des agrégats déterminée par microscopie électronique.

L'observation des micrographies obtenues par microscopie électronique sur les microsphères a permis de définir trois échelles de classes de particules au sein de ces dernières, en se référant à la définition de Walter *et al.* [237] : la première classe est ainsi constituée de cristallites d'une taille moyenne de 25 nm, réunies entre elles pour former des agrégats qui constituent la seconde classe, d'une centaine de nanomètres. Enfin, plusieurs agrégats ensemble viennent constituer un agglomérat poreux d'une taille supérieure à 250 nm.

Afin de conclure l'étude microstructurale réalisée par microscopie, une micrographie de la surface de fracture d'une pastille crue résultant de la compaction à 375 MPa de microsphères de  $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$ , dont les précurseurs proviennent du même lot que celle ayant servi pour les mesures de dilatométrie présentées en Figure V-7, est rapportée en Figure V-10. Son observation révèle la présence d'une microstructure très homogène composée des agrégats nanométriques précédemment mis en évidence, sans véritable agglomération en bloc micrométriques comme cela est le cas dans la microsphère. L'organisation multi-échelle (cristallite – agrégat – agglomérat) mise en évidence dans cette dernière semble donc partiellement détruite lors de l'étape de compaction avec l'élimination d'un niveau d'organisation (agglomérats), comme résumé dans la Figure V-11 .

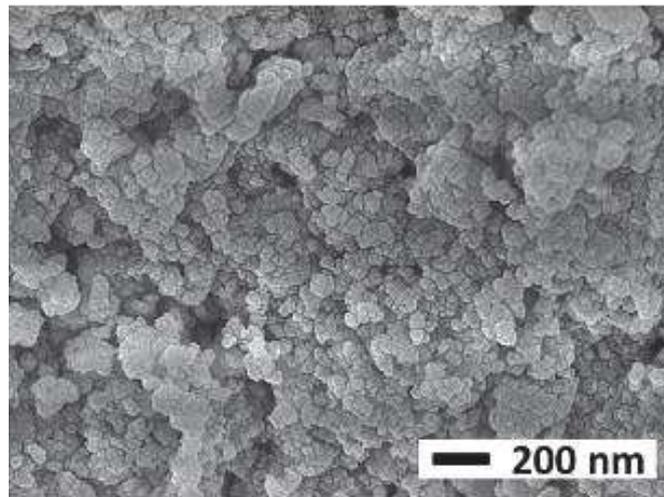


Figure V-10. Micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage en mode électrons secondaires d'une surface de fracture d'une pastille crue pressée à 375 MPa à partir de microsphères  $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$  converties à 1073 K.

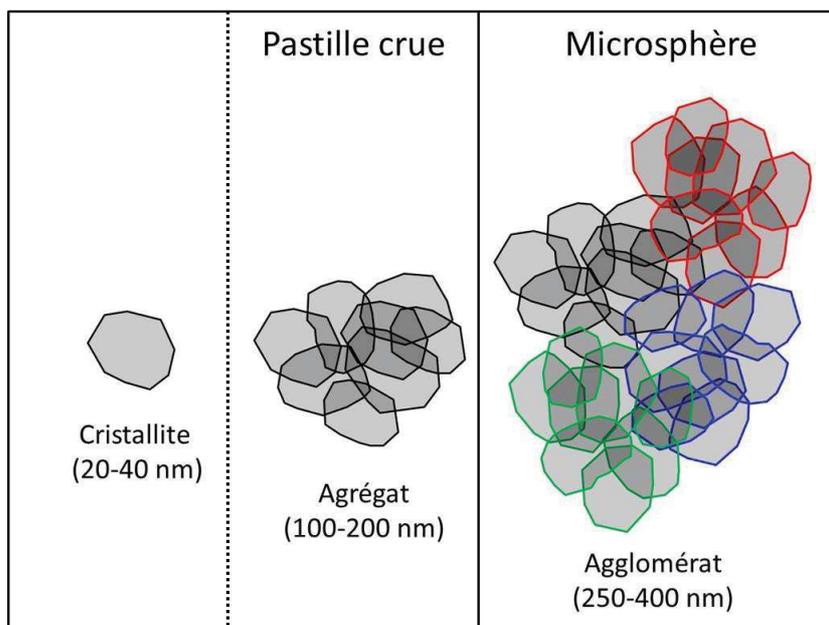


Figure V-11. Schéma définissant de gauche à droite les trois niveaux d'organisation microstructurale dans la microsphère oxyde : cristallite, agrégat et agglomérat. La pastille crue n'en conserve que deux, à savoir des agrégats de cristallites. Chaque agrégat est illustré par un ensemble de cristallites de même couleur.

Les résultats précédemment exposés ont contribué à la mise en évidence d'une organisation multi-échelle singulière de la microsphère de  $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$  convertie à 1073 K et de la pastille crue correspondante. Considérant les cristallites, dont la taille moyenne est de 25 nm, elles composent des agrégats également nanométriques d'une taille moyenne de 100 nm. Pour ces oxydes de cérium et également de manière générale pour tout type d'oxyde, la littérature met en évidence un abaissement des températures de frittage avec l'emploi de particules nanométriques [238]. Il est donc possible que l'arrangement multiéchelle et notamment nanométrique des microsphères ait une influence sur le frittage des pastilles crues en découlant.

### 3.2. Influence de la température de conversion thermique des précurseurs en microsphères d'oxyde $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$

Le phénomène de densification identifié à température intermédiaire (1200 K) n'étant pas d'origine chimique, une cause microstructurale a été recherchée. La présence d'agrégats nanométriques, constitués de cristallites d'une vingtaine de nanomètres au sein des microsphères de  $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$ , a été mise en évidence dans la section précédente, et leur influence sur le frittage des pastilles obtenues par pressage de ces précurseurs est l'hypothèse étudiée dans cette partie. Le frittage de nanoparticules sous forme pulvérulente décale le départ de la densification vers les basses températures [238]. Plus particulièrement, Herring a montré que les vitesses de densification dans le volume et aux joints de grains sont respectivement fonction de  $1/R^4$  et  $1/R^3$  (où R représente le rayon moyen des particules, considérées sphériques) [239]. Illustrant cette théorie, Liang *et al.* ont ainsi mis en évidence que des poudres nanométriques d'oxyde de composition  $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$  (10-100 nm) se

densifient dans une gamme de températures comprise entre 1000 et 1200 K [240]. Ce domaine de frittage correspond à la phase 1 précédemment identifiée sur la courbe de retrait du frittage en mode dynamique de la pastille de  $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$  (Figure V-7).

Se focalisant donc sur l'architecture nanométrique des microsphères de  $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$ , changer la température de conversion thermique des microsphères devrait avoir une influence sur la quantité et la taille des agrégats nanométriques dans la microsphère d'oxyde de départ, visibles en Figure V-8 et Figure V-9. Trois nouvelles températures de conversion ont donc été établies, encadrant 1100 K : 773 K, 1173 K et 1373 K. Les microsphères converties à ces trois nouvelles températures ont été caractérisées de manière identique à celles calcinées à 1073 K. Les paramètres de maille et tailles de cristallites HWL ont été obtenus à partir du diagramme de diffraction des RX sur poudre enregistré sur chaque lot de microsphères. La surface spécifique et la taille de particules correspondante ont quant à elles été déterminées par la méthode BET.

*Tableau V-1. Propriétés microstructurales déterminées sur les microsphères calcinées à différentes températures, à partir des diagrammes de DRX sur poudre et de la surface spécifique calculée via la méthode BET.*

Température (K)	Paramètre de maille (Å)	Taille de cristallites HWL (nm)	Surface spécifique BET (m <sup>2</sup> /g)	Diamètre moyen équivalent BET des particules (nm)
773	5,426(2)	6(1)	60,2(5)	14(1)
1073	5,426(2)	24(1)	7,3(5)	117(1)
1173	5,425(1)	42(1)	3,4(5)	274(1)
1373	5,426(1)	125(1)	1,5(5)	582(1)

Le paramètre de la maille cubique de type  $Fm-3m$  reste inchangé quelle que soit la température de conversion thermique des microsphères, et égal à 5,426(2) Å. A l'inverse, les valeurs de surface spécifique diminuent fortement avec l'augmentation de la température de calcination des précurseurs, particulièrement entre 773 K et 1073 K où les deux résultats sont presque séparés d'un facteur 10. La taille de particules correspondante passe donc de 14 nm pour une conversion à 773 K, à 117 nm après un traitement thermique à 1073 K. Les tailles de cristallites calculées à partir des diagrammes de diffraction des RX sur poudre enregistrés sur les deux précurseurs possèdent une évolution similaire avec une augmentation de leurs valeurs avec la température de conversion. Ces résultats révèlent ainsi une forte dépendance de la microstructure et de l'architecture nanométrique des microsphères avec la température de calcination. Un changement important est ainsi notable entre 773 K et 1073 K où une baisse importante de la surface spécifique est constatée, conduisant à une diminution de la quantité de nano-agrégats associée à une augmentation de la taille moyenne des domaines cohérents.

Les trois nouveaux lots de microsphères ont été pressés à 375 MPa pour obtenir des pastilles crues dans les mêmes conditions que la première pastille résultant de la compaction des précurseurs calcinés à 1073 K. Une étude de dilatométrie sous air, suivant une montée jusqu'à 1673 K à 5 K.min<sup>-1</sup>

a été réalisée sur chacune des pastilles crues. Les courbes de retrait linéaire et de la vitesse de retrait correspondante sont présentées respectivement en Figure V-12 et Figure V-13.

Dans la suite du texte, les pastilles issues de la compaction de microsphères converties à XX K seront appelées P-XX.

Les quatre phases identifiées dans le cadre du frittage de la P-1073 (Figure V-7) sont également présentes pour celui des P-773 et P-1173. Si les phases 3 et 4 semblent similaires pour les trois températures de conversion thermique, la phase 1 (et donc la phase 2) sont dépendantes de ce facteur. Plus la température de conversion est basse et plus la température de départ de frittage pour la phase 1 est basse. Le retrait des phases 1 et 2 est également beaucoup plus grand quand la température de conversion des microsphères est basse. La P-1373 ne suit quant à elle pas du tout le même modèle de densification en température. L'observation d'un seul extremum sur la courbe de vitesse de densification, la rapproche des exemples cités précédemment pour le frittage de particules submicroniques monodisperses [240].

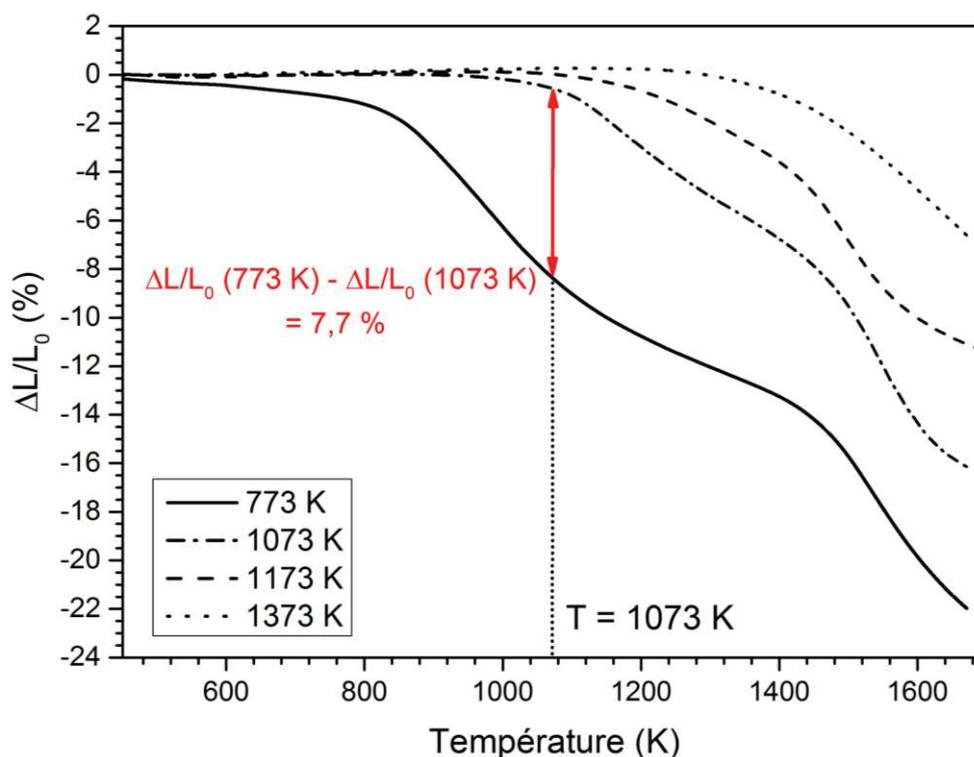


Figure V-12. Courbes de retrait linéaire mesuré par dilatométrie pendant le frittage des pastilles obtenues par compaction à 375 MPa de microsphères de  $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$  calcinées aux quatre températures différentes : 773 K, 1073 K, 1173 K et 1373 K. La mesure est réalisée sous air en mode dynamique ( $T_{max}$  : 1873 K, rampe : 5 K.min<sup>-1</sup>).

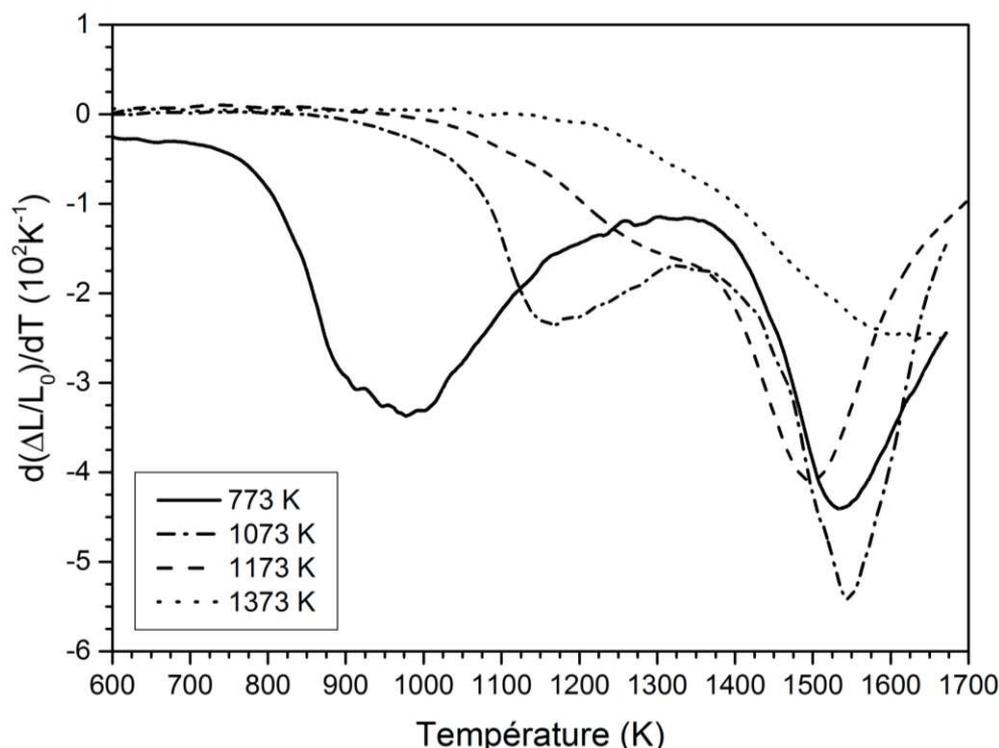


Figure V-13. Courbes de vitesse de retrait linéaire mesuré par dilatométrie pendant le frittage des pastilles obtenues par compaction à 375 MPa de microsphères de  $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$  calcinées aux quatre températures différentes : 773 K, 1073 K, 1173 K et 1373 K. La mesure est réalisée sous air en mode dynamique ( $T_{max} : 1873$  K, rampe :  $5$  K.min $^{-1}$ ).

Plus précisément, les phases 1 et 2 correspondant au frittage à basse température sont très présentes sur la courbe de densification de la P-773. Leur contribution diminue avec l'augmentation de la température de conversion thermique des microsphères. Cette observation s'inscrit bien dans le sens d'un lien entre les deux premières phases de frittage et la présence de nanoparticules. Plus il y a d'agrégats nanométriques non consolidés entre eux, plus le retrait linéaire de la phase 1 est important. Toujours pour le frittage de la P-773, la température marquant le début du frittage de la phase 1 est décalée vers les basses températures comparées à la P-1073. Les mesures de surface spécifique précédemment discutées (Tableau V-1) ont révélé une augmentation de la taille de particules avec la température de conversion : respectivement 14 nm et 117 nm pour 773 K et 1073 K. Plus les particules (ici agrégats) composant la pastille sont grosses et plus le coût énergétique pour les fritter est important, justifiant le décalage de température du départ de la phase 1 dans le même sens que l'évolution de la température de conversion. Les températures de départ de densification sont résumées dans le Tableau V-2 en fonction de la température de conversion des microsphères. Si le démarrage du frittage est attribué à la phase 1 pour les trois premières températures, il correspond à la phase 3 pour la P-1373.

Tableau V-2. Températures de départ de frittage pour les quatre lots de microsphères calcinées à différentes températures de conversion.

Température de conversion (K)	Température de début de frittage (K)
773	840(5)
1073	1075(5)
1173	1150(5)
1373	1400(5)

En conclusion, plus la température de conversion thermique des microsphères est élevée et plus les agrégats nanométriques vont pré-fritter avant la mise en forme, s'illustrant par une augmentation de taille associée, de même que celles des domaines cohérents les constituant. Ce pré-frittage diminue ainsi la contribution au frittage basse température des agrégats, enregistrée au niveau de la phase 1 via l'étude dilatométrique.

La présence d'agrégats nanométriques induit le développement d'un réseau de macro et méso porosités dans le matériau compact. Des mesures de porosimétrie mercure ont été réalisées sur les pastilles crues avant frittage pour les quatre températures de conversion considérées, afin de mettre en évidence la répartition de la porosité avant frittage des compacts. La pression maximale d'intrusion appliquée aux échantillons était de 420 MPa, en utilisant un appareil *Autopore IV 95000 (Micromeritics)*. La contribution volumique en fonction du diamètre des pores est présentée en Figure V-14, tandis que le volume cumulé des pores également tracé en fonction du diamètre de ces derniers est présenté en Figure V-15. La première représentation permet de mettre en évidence l'évolution de la répartition de tailles de pores en fonction de la température de conversion des microsphères. Une distribution assez large avec des pores allant de 10 nm (méso) à 100 nm (macro) est constatée dans les pastilles P-773 et P-1073. Alors que la répartition de la porosité semble suivre une distribution monomodale pour P-1073, les mesures menées sur P-773 révèlent une tendance plus bimodale et plus large, traduisant l'important réseau poreux multi-échelle des microsphères converties à 773 K.

La courbe à 1173 K montre également une répartition de la taille des pores bimodale. La même contribution que celle observée à 1073 K, centrée sur 40 nm, est ainsi visible mais de manière moins marquée, tandis qu'une nouvelle population de pores dont la taille est supérieure à 100 nm est observable à partir de cette température. Un phénomène de coalescence des mésopores associé au pré-frittage des agrégats nanométriques pendant la conversion thermique est ainsi initié entre 1073 K et 1173 K, illustré par la présence supplémentaire de macropores dans la P-1173. La distribution de pores au sein de la P-1373 suit la tendance initiée par la P-1173. Elle redevient ainsi monomodale, centré autour de 100 nm, traduisant une diminution de la taille moyenne des pores formés par coalescence à partir de 1173 K. Cette observation suggère que le phénomène de coalescence des méso-pores correspondant au pré-frittage des agrégats nanométriques est terminé et que la résorption des macropores formés a également commencé, entre 1173 et 1373 K, du point de vue de la porosimétrie mercure.

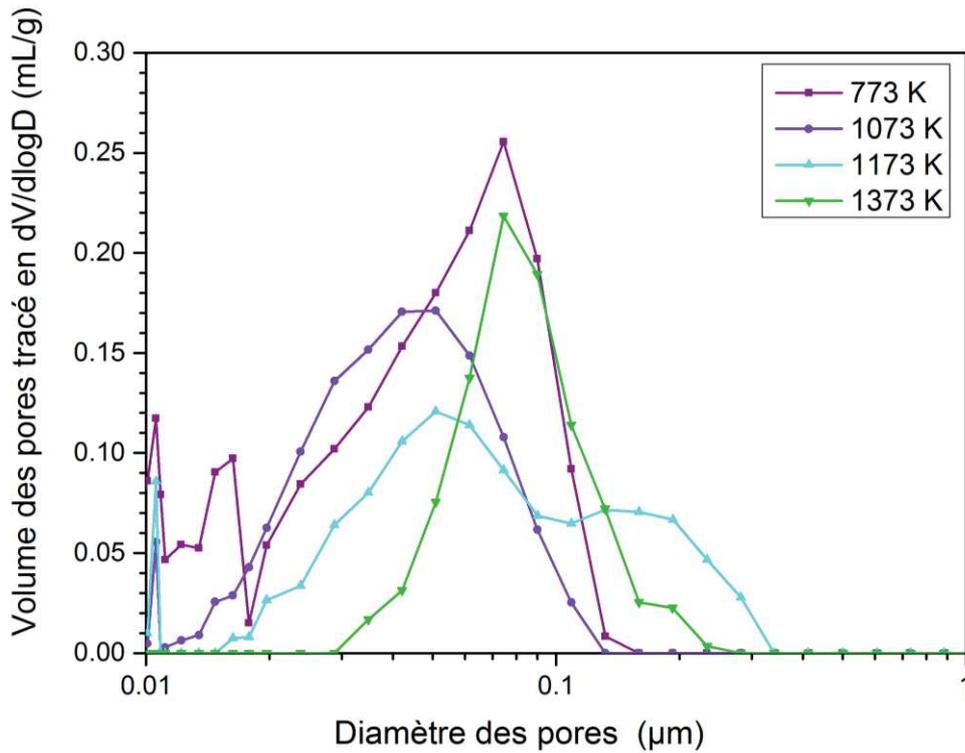


Figure V-14. Contribution volumique de la porosité mesurée par porosimétrie mercure au sein des pastilles crues avant frittage, en fonction du diamètre des pores. Courbes enregistrées pour les quatre températures de conversion thermique des microsphères étudiées.

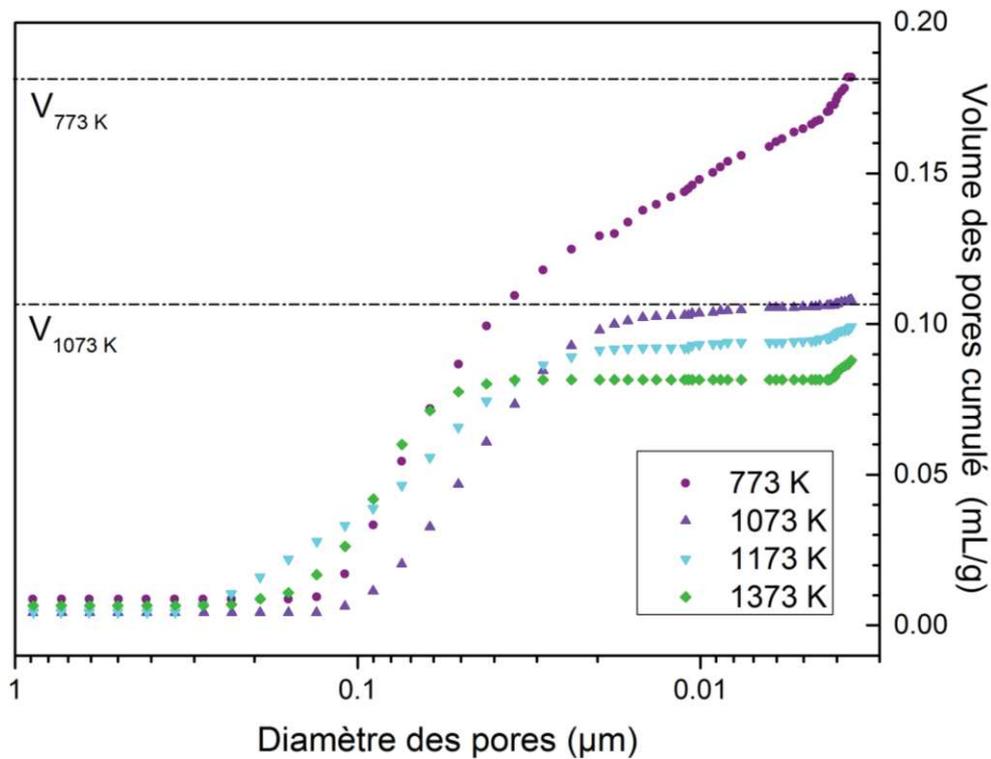


Figure V-15. Volume poreux cumulé des pores mesuré par porosimétrie mercure au sein des pastilles crues (avant frittage), en fonction du diamètre des pores. Courbes enregistrées pour les quatre températures de conversion thermique des microsphères étudiées.

Le tracé des volumes de porosité cumulés en Figure V-15 permet quant à lui de comparer quantitativement les volumes poreux et leur distribution en taille de pores pour les quatre pastilles crues. Ainsi, il s'avère que la P-773 possède environ deux fois plus de porosité que les trois autres pastilles dont les volumes cumulés sont assez proches. La tendance générale est cependant à la diminution du volume poreux total avec l'augmentation de la température de calcination des microsphères.

Environ la moitié de la porosité présente dans les microsphères calcinées à 773 K est éliminée après conversion à 1073 K. La variation de volume équivalent peut être calculée comme suit :

$$\text{Données de départ : } \rho_{(Ce,Gd)O_2} = 7,232 \text{ g.cm}^{-3}; V_{dense(Ce,Gd)O_2} = \frac{1}{7,232} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$$

$$V_{Total\ 773\ K} = V_{dense(Ce,Gd)O_2} + V_{Pore\ 773\ K} = \frac{1}{7,232} + 0,181 = 0,320(2) \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \quad (13)$$

$$V_{Total\ 1073\ K} = V_{dense(Ce,Gd)O_2} + V_{Pore\ 1073\ K} = \frac{1}{7,232} + 0,108 = 0,246(2) \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \quad (14)$$

$$\frac{\Delta V(773 - 1073K)}{V} = \frac{V_{Total\ 773\ K} - V_{Total\ 1073\ K}}{V_{Total\ 773\ K}} = 0,229(2) \text{ ou } 23\% \quad (15)$$

Un retrait isotrope dans les trois dimensions est considéré au niveau du matériau et permet l'approximation suivante : le retrait linéaire est dans ce cas estimé, en première approximation, à un tiers de la variation de volume calculée :  $\frac{\Delta L}{L} \approx \frac{\Delta V}{V} \times \frac{1}{3} = 0,076 \pm 0,002$  ou **7,6 %**.

Le retrait linéaire de la pastille attendu à partir des variations de volume poreux peut donc être considéré comme proche de 7,6 %.

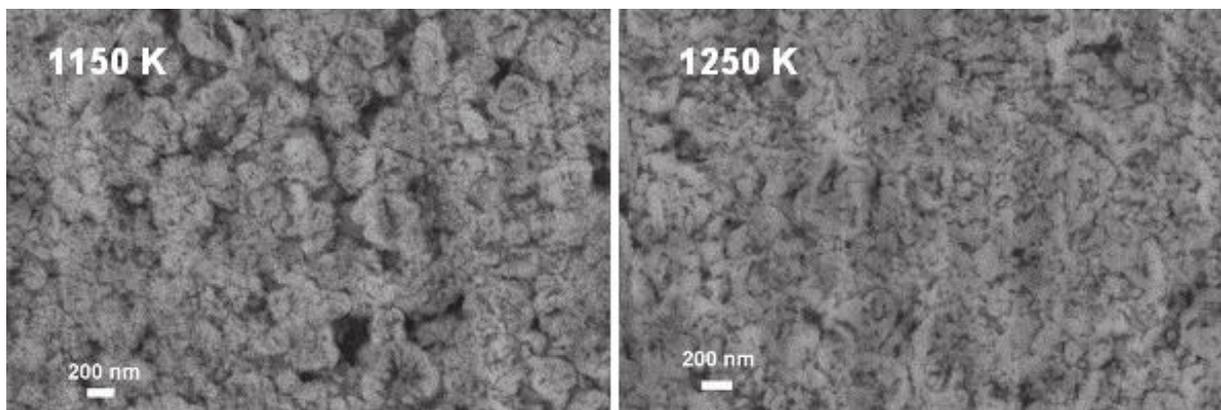
Les mesures de porosimétrie mercure ont permis de déterminer le retrait linéaire théorique correspondant à la résorption de porosité entre les microsphères converties à 773 K et celles converties à 1073 K. D'un point de vue dilatométrique, ce retrait peut également être estimé sur la courbe de retrait, mesuré et tracé sur la Figure V-12. La valeur correspond ainsi à la différence à 1073 K entre le retrait mesuré sur la P-773 et la P-1073. Cette dernière est précisée par les flèches rouges tracées entre les deux courbes et trouvée égale à 7,7 %. Ce résultat est en accord avec les précédents calculs de porosimétrie au mercure et confirme que la phase 1 correspond au frittage des agrégats nanométriques et conduit à la résorption de la méso-porosité associée, avant 1200 K. La phase 2 atteste quant à elle de la fin de cette étape de frittage des nanoparticules et traduit la nécessité d'atteindre la température suffisante au frittage des particules pré-frittées obtenues.

Concernant désormais les résultats pour P-1173, le faible retrait linéaire de la phase 1 sur la courbe dilatométrique en Figure V-12, est en accord avec les résultats de mesures de surface spécifique et révèle une importante diminution de la quantité de nanoparticules à fritter. La température de 1173 K apparaît donc comme une température assez haute pour laquelle les agrégats

nanométriques ont été pré-frittés en grande partie pendant la conversion thermique. L'obtention de particules plus grosses (confirmée par la méthode BET) va donc dans ce sens. Elle justifie le décalage de la phase 1 vers les plus hautes températures. Ces résultats impliquent la transition plus rapide vers la phase 3, à travers l'observation d'un ralentissement de la vitesse de retrait (phase 2) très court.

L'allure singulièrement différente de la courbe de densification pour la P-1373 s'inscrit donc comme un résultat totalement logique au vu des précédentes conclusions, via l'absence de phase 1 et 2 et un démarrage du frittage de la pastille autour de 1400 K. La courbe de densification enregistrée est donc très similaire aux courbes dilatométriques obtenues dans le cas de frittage de poudres micrométriques monodisperses [234]. Du fait de la surface spécifique obtenue par mesure d'adsorption de gaz ( $1,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) des microsphères converties à 1373 K, la valeur correspondante est révélatrice de précurseurs qui ne sont plus composés de nanoparticules, mais bien de particules micrométriques.

Dans le but de confirmer les précédents résultats, deux nouveaux échantillons ont été fabriqués, *i.e.* deux pastilles issues de la compaction à 375 MPa de microsphères converties à 1073 K et frittées l'une jusqu'à 1150 K et l'autre jusqu'à 1250 K. Les pastilles ont ensuite été trempées aux deux températures maximales évoquées. Les micrographies obtenues à l'aide d'un MEB, sur des coupes polies des deux pastilles après trempé sont présentées en Figure V-16. Les deux températures choisies sont situées de manière à visualiser la microstructure d'un échantillon avant le premier ralentissement de la vitesse de retrait à 1200 K, et l'autre pendant la phase 2, visibles sur la courbe dilatométrique de la P-1073. Au vu des précédents résultats, la morphologie de la pastille doit avoir évolué entre les deux températures.



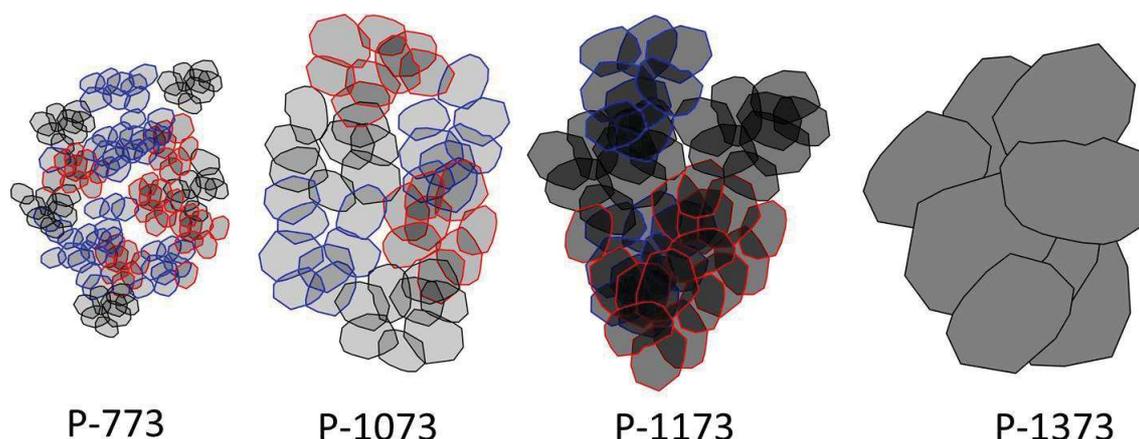
*Figure V-16. Micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage en mode électrons secondaires d'une surface polie obtenue sur deux pastilles frittées pressées à 375 MPa : à gauche, la température de trempé est de 1150 K, à droite, elle est de 1250 K.*

D'importantes différences sont visibles entre les micrographies réalisées sur les pastilles trempées à 1150 et 1250 K. Concernant la température la plus basse, une microstructure assez poreuse est observée. Deux classes de porosité sont ainsi distinguées : des macroporosités (200-300 nm) entourant des agrégats submicroniques au sein desquels se trouvent également des mésoporosités (< 50 nm). A l'inverse, la micrographie enregistrée sur la pastille trempée à 1250 K révèle une microstructure plus dense via la présence d'une distribution de porosité plus réduite allant de

mésopores de quelques dizaines de nanomètres à des macropores dont la taille est située autour d'une centaine de nanomètres. La microstructure est de manière générale plus dense après trempé à 1250 K qu'à 1150 K. Une coalescence est ainsi visible entre les particules de la pastille frittée à 1250 K.

Ces résultats permettent de conclure définitivement que le mécanisme de densification identifié en phase 1 sur les courbes dilatométriques correspond au pré-frittage des agrégats nanométriques entre eux, conduisant à la résorption de la macroporosité inter-agrégats et mésoporosité intra-agrégats.

La Figure V-17 résume ainsi les différents types de microstructures rencontrées dans les pastilles crues obtenues à partir des quatre lots de microsphères calcinées aux quatre températures définies : 773 K, 1073 K, 1173 K et 1373 K. Plus la température augmente et plus la taille de cristallites augmente, faisant croître la taille des agrégats en parallèle. Associé à cela, la porosité inter et intra agrégat est également évacuée avec l'augmentation de température, mettant en évidence un début de coalescence entre 1073 et 1173 K, qui correspond au préfrittage des agrégats entre eux, identifié autour de 1200 K. La P-1373 possède, quant à elle, une microstructure totalement différente via la présence d'agrégats déjà frittés en particules submicroniques.



*Figure V-17. Schéma récapitulatif des quatre différents types de microstructure présents dans les pastilles crues issues du pressage des microsphères calcinées à 773 K, 1073 K, 1173 K et 1373 K. Chaque agrégat est illustré par un ensemble de cristallites de même couleur.*

La dernière partie de l'étude des températures de calcination se focalise maintenant sur les phases 3 et 4 du frittage identifiées autour de 1300 K sur les courbes de densification de P-773, P-1073, P-1173 et P-1373. L'apparition de la phase 3 dans la même gamme de températures pour les quatre pastilles est révélatrice de l'activation thermique d'un mécanisme commun. Plus particulièrement, la phase 3 témoigne du frittage d'une nouvelle classe de particules submicroniques (> 400 nm), comme en réfère la littérature [234]. Si la phase 3 correspond donc au démarrage du frittage des agrégats préfrittés entre eux, la phase 4 (à partir de 1550 K) est donc celle au cours de laquelle la vitesse de retrait diminue, correspondant à la phase de croissance des grains, comme généralement observée lors de la dernière étape du frittage d'un matériau [241].

En complément, les densités relatives mesurées sur les composés crus et après frittage ont été reportées dans le Tableau V-3. Les deux extrêmes de température de conversion (773 K et 1373 K) conduisent aux plus faibles densités relatives après frittage, alors que les températures intermédiaires conduisent à de meilleurs résultats. Cette tendance montre qu'il existe une température optimale de conversion thermique des microsphères permettant d'obtenir la valeur de densité relative post frittage désirée. Dans le cas de la fabrication de pastilles denses, la température de conversion thermique idéale semble donc de 1073 K, conduisant à une densité relative de la pastille frittée correspondante égale 97(1) %DT en frittage dynamique sans palier isotherme.

Les faibles cohésions des pastilles frittées obtenues pour les deux extrema de température de conversion peuvent s'expliquer comme suit : les microsphères converties à 773 K une fois compactées donnent une pastille crue très poreuse, de densité relative égale à 40(1) %DT. Une telle porosité reste très difficile à éliminer entièrement pendant le frittage et limite ainsi la densification du composé. Les pastilles crues issues de la compaction des microsphères converties à 1373 K possèdent quant à elles une bonne compacité avant frittage (59(1) %DT), mais n'atteignent qu'une valeur de 86(1) %DT après le frittage. Dans ce cas, le pré-frittage des agrégats nanométriques pendant la conversion thermique est total et a certainement conduit à une consolidation trop importante des unités entre elles, aboutissant à une mauvaise densification lors de la phase d'élimination de la porosité déjà piégée au sein des grains. Il est possible qu'une densification poussée à des températures plus élevées pour la P-1373 conduise à des densités relatives plus élevées.

*Tableau V-3. Densités relatives mesurées sur pastilles crue et frittée pour les quatre températures de conversion thermique étudiées.*

Température (K)	Densité de la pastille crue (%DT)	Densité de la pastille frittée (%DT)
773	40(1)	82(1)
1073	59(1)	97(1)
1173	62(1)	92(1)
1373	59(1)	86(1)

En conclusion de cette sous-partie, la première étape de densification basse température, identifiée autour de 1200 K pour la pastille issue de la compaction de microsphères calcinées à 1073 K, correspond au frittage des agrégats nanométriques composant les microsphères à l'issue de leur conversion thermique. Un réarrangement structural a ainsi lieu au sein de la pastille entre les deux extrema visibles sur la courbe de vitesse de retrait, témoignant de la transition d'une architecture majoritairement nanométrique avant 1200 K vers une nouvelle au-delà de cette température. Cette nouvelle microstructure, composée de particules submicroniques préfrittées, requiert finalement de plus hautes températures pour permettre à ces dernières de coalescer et ainsi résorber la porosité inter granulaire, afin de conduire à la densification poussée de la pastille.

### 3.3. Influence de la pression de compaction

En complément de l'étude précédente, l'influence de la pression de compaction, utilisée pour mettre en forme les microsphères, sur le frittage des pastilles obtenues, a été étudiée. En effet, la pression appliquée sur les microsphères lors de la compaction en pastilles possède un impact important sur le comportement du cru au cours du frittage, et plus précisément modifie les paramètres suivants : la taille finale des particules, la densité relative et la porosité présente dans le compact, ainsi que le taux de contraintes résiduelles. Selon la gamme de pressions considérée, le phénomène de compaction provoque trois phénomènes successifs au niveau des particules constituant les précurseurs [236]. Ainsi, pour des pressions inférieures à 0,5 MPa, il est généralement considéré que les précurseurs passent d'un état empilé non tassé à compact, via un réarrangement des microsphères entre elles. Jusqu'à 250 MPa, une déformation des particules est observée, conduisant à une première phase de densification du cru. Des pressions supérieures provoquant quant à elles la désagglomération initiale des précurseurs de départ, évacuant, dans le cas des microsphères, la porosité inter et intra-sphérules présente jusqu'aux entités constituées de liaisons fortes, généralement les agrégats.

Une trop faible pression de compaction conduit à conserver ainsi trop de porosité dans le cru, ce qui provoque une mauvaise cohésion avant frittage du compact, empêchant une pastille crue de se densifier correctement. A l'inverse, une trop forte pression de compaction peut créer des gradients de contraintes mécaniques importants dans le matériau pressé, et ainsi amener à l'obtention de pastilles crues présentant des signes macroscopiques de délamination ou de décalottage sur le sommet ou les bords de la pastille. A l'échelle microscopique, les contraintes mécaniques peuvent également s'illustrer par un réseau de microfissures ou plus largement de défauts microstructuraux qui s'exacerbent au cours du frittage et conduisent à la formation de défauts macroscopiques après frittage [236].

Dans le cadre de cette étude, plusieurs pressions de compaction ont donc été choisies, pour caractériser l'influence de ce paramètre sur la densification du compact. Le lot de précurseurs utilisé a quant à lui été calciné à 1073 K pendant 1h et a servi pour toutes les pressions étudiées. Les pastilles crues correspondantes ont été caractérisées et les mesures de densité relative avant frittage sont résumées dans le Tableau V-4. La mise en forme des microsphères à des pressions supérieures à 500 MPa n'a pas permis de garantir une bonne cohésion de la pastille. Des fissurations sont systématiquement apparues, rendant la pastille inutilisable. Cette observation a conduit à choisir 500 MPa comme étant la pression maximale permettant d'obtenir des crus sans défaut rédhibitoire pour mener à bien l'étape de densification.

Tableau V-4. Densités relatives mesurées sur pastilles crue et frittée pour cinq pressions de compaction étudiées sur les microsphères de  $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$  calcinées à 1073 K.

Pression de compaction (MPa)	Densité de la pastille crue (%DT)	Densité de la pastille frittée (%DT)
250	54(1)	95(1)
300	56(1)	-
375	58(1)	97(1)
475	60(1)	-
500	61(1)	97(1)

Des mesures de porosimétrie mercure ont été réalisées sur les cinq pastilles dont les densités relatives des crus sont présentées dans le Tableau V-4, auxquelles s'ajoutent deux basses pressions supplémentaires : 30 et 75 MPa. Ces deux derniers échantillons ne sont pas restés intègres à l'issue du pressage, mais les fragments de compact obtenus ont néanmoins pu être analysés par porosimétrie mercure afin de mettre en évidence la distribution de pores correspondante. Cette dernière est présentée en fonction de la taille de pores pour chaque pression de compaction dans la Figure V-18, tandis que le volume cumulé équivalent est tracé, également en fonction de la taille des pores, dans la Figure V-19.

L'observation de la répartition de la porosité en fonction de la taille révèle la pression de compaction de 250 MPa comme une pression seuil. En effet, en dessous de cette valeur, *i.e.* pour les pressions de compaction de 30 et 75 MPa, une porosité majoritairement composée de macropores est présente dans le cru. Ainsi, la majorité des pores possède une taille supérieure à 0,1  $\mu\text{m}$ , face à une contribution minoritaire de mésopores. En revanche, à partir de 250 MPa, un comportement relativement similaire est observé pour toutes les pastilles crues obtenues. La distribution de taille de pores devient monomodale, centrée autour de la valeur de 0,04  $\mu\text{m}$ . Entre 75 et 250 MPa, une taille de porosité disparaît donc, marquant la disparition d'une échelle d'agglomération présente dans la microsphère de départ.

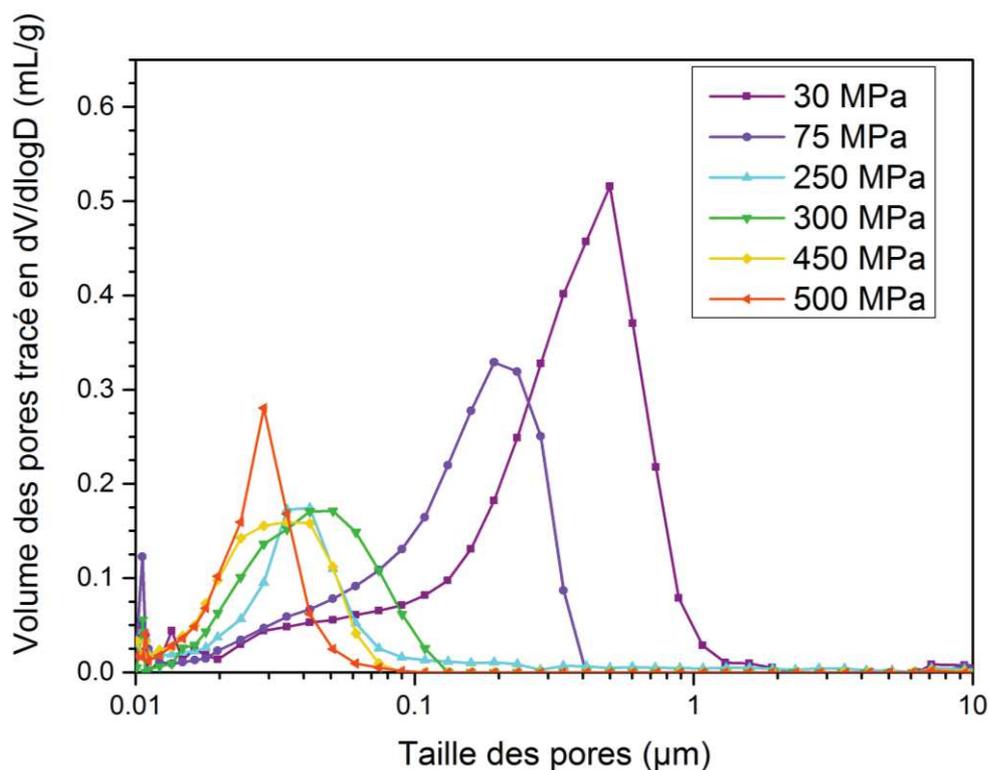


Figure V-18. Contribution volumique de la porosité mesurée par porosimétrie mercure au sein des pastilles crues avant frittage, en fonction du diamètre des pores. Courbes enregistrées pour sept pressions de compaction différentes utilisées pour mettre en forme les microsphères de  $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$  converties à 1073 K.

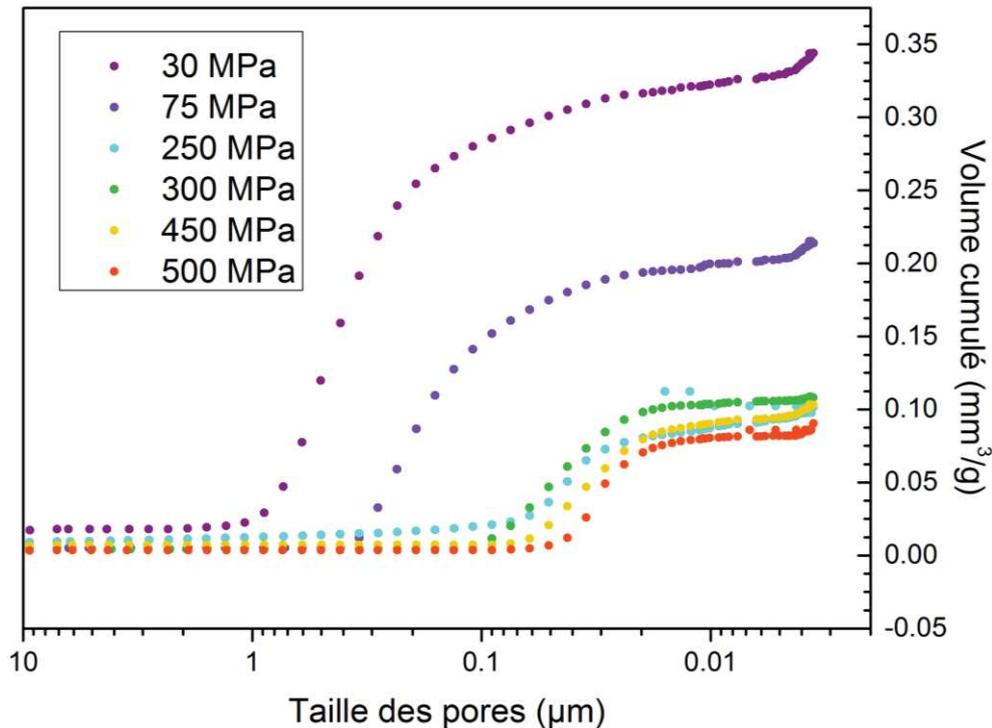


Figure V-19. Volume cumulé des pores mesuré par porosimétrie mercure au sein des pastilles crues avant frittage, en fonction du diamètre des pores, Courbes enregistrées pour sept pressions de compaction différentes utilisées pour mettre en forme les microsphères de  $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$  converties à 1073 K.

En observant le volume cumulé de porosité en Figure V-19, cela se traduit également par une diminution importante du volume poreux total entre ces deux pressions. Corrélié à la microstructure des microsphères avant pressage mise en évidence par microscopie électronique en Figure V-6 et Figure V-9, cela correspond certainement à la destruction dans le cru des agglomérats micrométriques poreux constitués d'agrégats nanométriques présents dans les microsphères, après compaction à des pressions supérieures à 250 MPa. Ces entités ne sont donc plus présentes à partir de cette dernière pression de compaction, laissant la place à une morphologie plus homogène composée d'agrégats nanométriques réarrangés. Cette nouvelle microstructure a pu être mise en évidence précédemment sur la micrographie, par microscopie à balayage, de la pastille crue obtenue après pressage à 375 MPa des microsphères converties à 1073 K (Figure V-10). Au-delà de 250 MPa, une légère diminution du volume total de porosité, via le passage de 0,11 à 0,9 mm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> entre un pressage à 250 MPa et un pressage à 500 MPa, est visible avec l'augmentation de la pression de compaction mais sans variation de la distribution correspondante. La valeur de 250 MPa marque donc le seuil de pression à atteindre pour obtenir un compact intègre et homogène. L'élimination des macropores inhérents aux agglomérats micrométriques composant la microsphère permet ainsi à la pastille d'atteindre le degré de cohésion suffisant pour rester monolithique et sans fissuration.

Afin de compléter les résultats de porosimétrie mercure, trois des cinq pastilles ont été soumises à un frittage dynamique jusqu'à 1873 K, suivant une rampe en température de 5 K.min<sup>-1</sup>. Les trois

frittages ont été suivis par dilatométrie. Les courbes de retrait linéaire de la pastille en fonction de la température sont présentées pour les trois échantillons en Figure V-20. Les vitesses de retrait associées sont quant à elle tracées en Figure V-21. Dans la suite de l'étude, les pastilles sont dénommées en fonction de leur pression de mise en forme : P-250 pour 250 MPa, P-375 pour 375 MPa et P-500 pour 500 MPa. Les densités finales des compacts après frittage ont été calculées et sont récapitulées dans le Tableau V-4. Les deux pressions extrêmes ont été choisies pour balayer le domaine de pressions optimales conduisant à l'obtention d'un composé cru dont la tenue mécanique est suffisante pour permettre une densification des pastilles jusqu'à des valeurs de densité relative supérieures à 95 %. La pression de 375 MPa a été choisie par défaut pour l'étude de variation de température de conversion dans la section précédente et sert de point médian aux deux autres pressions. L'étude de dilatométrie est ainsi utile afin de les différencier, via la capacité correspondante du cru à se densifier correctement après un pressage des microsphères aux pressions de 250, 375 et 500 MPa.

Se fondant sur l'observation de la Figure V-21 présentant les vitesses de retrait linéaire pour les trois pastilles, il apparaît clairement que la pression de compaction n'a aucun impact sur la température de départ de frittage correspondant à la phase 1 précédemment explicitée, et associée au frittage des agrégats nanométriques. D'un point de vue microstructural, le fait que la pression de compaction n'ait pas d'influence sur le frittage des pastilles crues dont les précurseurs ont été calcinés à la même température de 1073 K est un argument supplémentaire qui confirme le frittage des agrégats dans la gamme de températures autour de 1200 K. Leur taille nanométrique et leur forte compacité les empêchent ainsi d'être impactés par les pressions de mise en forme employées.

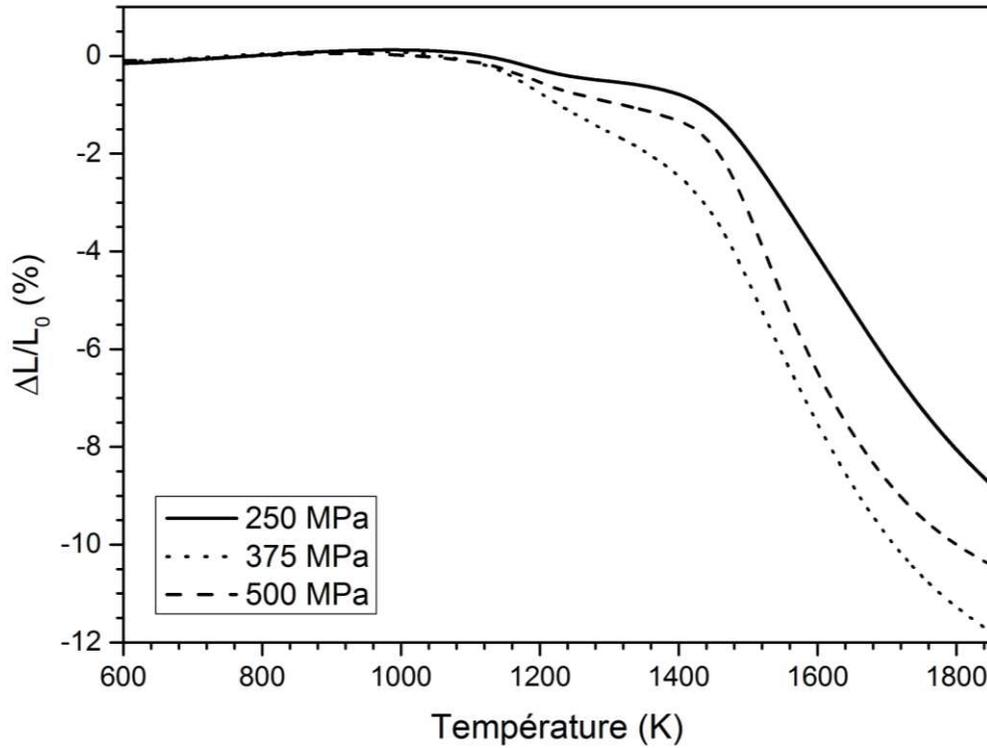


Figure V-20. Courbes de retrait linéaire mesuré par dilatométrie pendant le frittage des pastilles obtenues par compaction des microsphères de  $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$  calcinées à 1073 K aux trois pressions suivantes : 250 MPa, 375 MPa et 500 MPa. La mesure est réalisée sous air en mode dynamique ( $T_{max} : 1873$  K, rampe :  $5$  K.min<sup>-1</sup>).

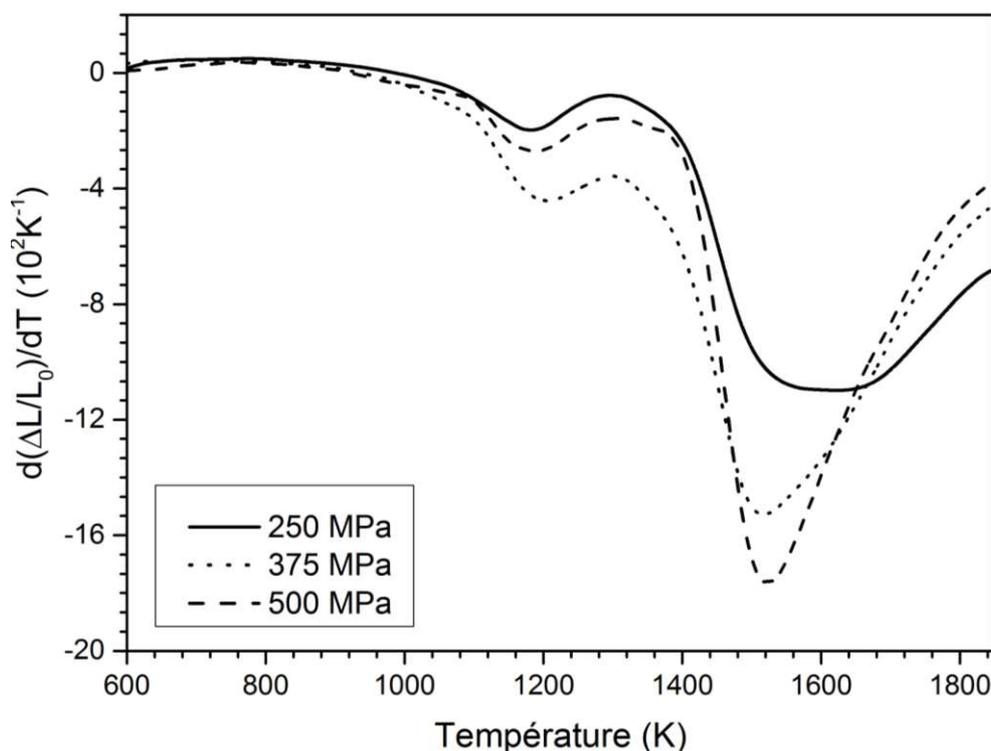


Figure V-21. Courbes de vitesse de retrait linéaire mesuré par dilatométrie pendant le frittage des pastilles obtenues par compaction des microsphères de  $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$  calcinées à 1073 K aux trois pressions suivantes : 250 MPa, 375 MPa et 500 MPa. La mesure est réalisée sous air en mode dynamique ( $T_{max} : 1873 K$ , rampe :  $5 K.min^{-1}$ ).

Considérant la phase 3 caractéristique de la seconde partie du frittage des pastilles à plus haute température ( $T > 1300 K$ ), la température de départ de la densification n'est pas impactée par la pression de mise en forme pour les trois pastilles, comme l'illustre bien la Figure V-21. La phase 3 peut ainsi être définitivement attribuée au frittage des agrégats nanométriques préfrittés entre eux en particules submicroniques au cours de la phase 1. Ainsi, si le retrait à partir de 1300 K était caractéristique de la densification de particules submicroniques déjà présentes dans le cru, son départ et la contribution générale du retrait auraient été impactés par la pression de compaction, alors que l'augmentation de la pression de compaction augmente le taux de destruction des agglomérats composant le matériau avant mise en forme. Dans ce cas, il aurait été probable que le retrait soit beaucoup plus important à 250 MPa qu'à 500 MPa. Ici, les courbes ne convergent pas du tout vers cette tendance. C'est pourquoi la phase 3 peut être reliée au frittage des particules submicroniques issues du réarrangement structural au sein de la pastille, provoquée par le préfrittage des agrégats nanométriques associé à la phase 1.

L'observation du retrait linéaire des trois courbes vers les plus hautes températures, en Figure V-20, montre cependant une légère influence de la pression de compaction sur la densification finale de la pastille. En effet, même si les mécanismes de frittage sont identiques pour les trois pastilles, la P-250 subit un retrait total moins important et une densité relative associée de 95(1) %DT, légèrement inférieure à P-375 et P-500 (97(1) %DT) à la fin du cycle de frittage dynamique. Ce résultat indique qu'en dessous de 375 MPa, la cohésion de la pastille n'est pas tout à fait suffisante pour permettre un

frittage optimal. De plus, P-375 et P-500 présentant les mêmes caractéristiques mécaniques après densification, la plus basse des pressions, *i.e.* 375 MPa, est retenue comme optimale pour minimiser le risque de défauts/contraintes dans le cru pouvant être provoqués par les trop hautes pressions de mise en forme.

Cette étude de l'influence de la pression de compaction a ainsi permis de mettre en évidence, dans un premier temps, la pression de 250 MPa, comme pression seuil permettant l'obtention d'un compact possédant une cohésion mécanique suffisante pour permettre l'obtention d'un cru intègre se frittant correctement. La pression maximale retenue conduisant à des compacts frittés sans défauts est, quant à elle, égale à 500 MPa. Dans un deuxième temps, la non implication de la pression de compaction sur le phénomène de densification basse température a été démontrée, concordant avec le frittage des agrégats nanométriques trop petits et compacts pour être impactés lors de la mise en forme aux pressions utilisées. Enfin, l'observation de la totalité des courbes de densification et de la dernière phase de frittage a permis de distinguer 375 MPa comme étant la pression permettant d'obtenir la pastille la plus dense sans défaut, et donc de la retenir comme pression optimale de mise en forme.

### **3.4. Bilan de l'étude microstructurale sur simulants $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$**

L'étude approfondie portant sur le frittage de pastilles issues de la compaction de microsphères de  $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$  a permis de caractériser en détail les différentes étapes de leur densification en température.

La première sous-partie a mis en évidence l'organisation multi-échelle des microsphères avant compaction, via l'observation de trois entités de tailles différentes. Ainsi les cristallites, dont la taille moyenne est égale à 20 nm, sont regroupées en agrégats d'une centaine de nanomètres. Ces particules sont à leur tour assemblées en agglomérats poreux dont la taille est supérieure à 200 nm. Ces premières caractérisations ont permis de mettre en évidence l'architecture nanométrique des microsphères oxyde issues du procédé WAR.

Ensuite, le travail s'est focalisé sur l'influence de la morphologie nano-structurée des pastilles crues, induites par celle des précurseurs de pressage, sur le frittage des pastilles. Faire varier la quantité et la taille des nanoparticules composant les précurseurs, via la variation de la température de conversion de ces derniers a donc été l'enjeu principal de cette sous-partie. L'étude a permis de mettre en évidence le pré-frittage des agrégats de taille nanométrique associé à la résorption de porosité, autour de 1100 K. C'est ce phénomène de coalescence basse température qui est responsable de la première inflexion sur la courbe de vitesse de retrait de la pastille de  $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$  issue du procédé CRMP. 1073 K est finalement retenue comme température optimale de conversion où le compromis est le meilleur entre quantité de nanoparticules et cohésion de la pastille.

Enfin, l'étude microstructurale s'est terminée par la variation de la pression de compaction sur des lots de microsphères calcinées à 1073 K. Ce travail n'a révélé aucune influence de ce facteur sur le comportement au frittage de pastilles issues du pressage de microsphères calcinées à la même

Etude microstructurale de la densification d'une pastille issue de la compaction de microsphères de  $\text{Ce}_{0,80}\text{Gd}_{0,20}\text{O}_{1,9}$

température. Concernant l'influence sur le retrait total de la pastille après densification, l'étude a mis en évidence la pression de 375 MPa comme étant la pression optimale pour obtenir la meilleure densité relative.

## 4. Conclusion du chapitre V

Ce chapitre a permis d'identifier et de caractériser les différentes étapes du frittage de pastilles de composition  $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$  issues de la compaction de microsphères d'oxyde obtenues via la conversion thermique de résines échangeuses d'ions chargées en cations  $UO_2^{2+}$  et  $Am^{3+}$  (procédé CRMP). L'obtention des courbes dilatométriques enregistrées au cours d'un cycle de frittage dynamique sous atmosphère réductrice de ce type de pastille a révélé deux extrema sur la courbe de vitesse de retrait linéaire, le premier autour de 1100 K et le second autour de 1500 K. Il est donc apparu que, contrairement aux pastilles d'oxyde à base d'U et d'Am à des taux similaires mais fabriquées par métallurgie des poudres (procédé UMACS), le frittage de pastilles issues du procédé CRMP se faisait dans une gamme de températures plus basse, avant 1800 K, et en deux étapes. L'aspect le plus singulier de ce frittage réside ainsi dans la première zone de densification autour de 1100 K, à basse température. Afin d'identifier les différents phénomènes responsables de ce frittage différentiel, une démarche pas à pas a été conduite.

La réactivité chimique des précurseurs  $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$  a été testée dans la gamme de températures de frittage envisagée. Les précédentes caractérisations réalisées sur le composé au cours du chapitre IV, associées aux données de la littérature, ont pu démontrer sa stabilité chimique dans cette zone et l'absence de carbonatation pour ce composé. Une fois la stabilité de l'oxyde avérée, la cause a pu être réduite à un phénomène uniquement microstructural. Afin de pouvoir conduire une étude exhaustive permettant de faire varier les paramètres qui influent sur la microstructure des pastilles crues, le choix d'un oxyde simulant du composé  $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$  s'est donc avéré nécessaire, pour pallier le manque de matière active et les moyens de caractérisations limités en actif.

Possédant des caractéristiques chimiques et morphologiques très proches des précurseurs  $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$ , les microsphères de  $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$  ont été sélectionnées pour réaliser l'étude microstructurale sur les pastilles correspondantes. Cette étude a été réalisée en deux temps. Pour commencer, la mise en évidence d'une morphologie nano-structurée en agrégats de cristallites au sein des microsphères a permis de formuler l'hypothèse que la présence de nanoparticules a une influence sur la première zone de frittage, autour de 1100 K, des pastilles issues de la compaction des précurseurs microsphériques. Faire varier la température de conversion thermique des microsphères a ainsi permis de produire des lots de précurseurs avec des quantités de nanoparticules plus ou moins élevées et de taille plus ou moins importante (5-100 nm). Ce premier volet de l'étude microstructurale a ainsi conduit à la mise en évidence du fait que le premier retrait observé sur la courbe de dilatation est dû au frittage des agrégats nanométriques présents dans les microsphères. Ces derniers restent intègres lors de la phase de compaction et coalescent à très basse température autour de 1150 K, conduisant à une réorganisation microstructurale de la pastille à cette température, via la formation de particules submicroniques nécessitant d'atteindre des températures de l'ordre de 1300-1400 K pour fritter. Finalement, la température de conversion thermique présentant le meilleur compromis entre présence de nanoparticules favorisant le frittage à basse température et cohésion mécanique de la pastille crue conduisant à une densification optimale est de 1073 K.

Le second volet de l'étude microstructurale s'est focalisé sur l'influence de la pression de compaction sur le frittage de la pastille. Ce paramètre n'a ainsi aucune influence sur les températures de début de densification des deux phases de frittage, à savoir 1100 K et 1300 K. En revanche, l'obtention de pastilles frittées sans défaut et avec une densité relative la plus haute possible n'est observée que pour des pressions comprises entre 375 MPa et 500 MPa. Au-delà, les pastilles emmagasinent trop de contraintes mécaniques, entraînant la casse de la pastille durant le frittage. Avant 375 MPa, le cru possède une microstructure trop poreuse, provoquant un manque de cohésion qui entraîne une densité relative après frittage inférieure à 97 %DT, valeur optimale obtenue pour une pression de compaction de 375 MPa. C'est cette dernière pression qui a ainsi été désignée comme pression optimale dans le cadre du procédé CRMP, pour la production de CCAm denses.

Les résultats de l'étude microstructurale sur simulant peuvent être appliqués au composé  $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$  en considérant que les températures de conversion et les pressions appliquées lors de la mise en forme restent les mêmes que celles inventoriées dans l'étude sur  $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$ . Plus généralement, le frittage de toute composition d'oxyde obtenue par le procédé WAR conduit au même type de retrait en deux étapes. Ceci est lié à la présence de la morphologie nano-structurée propre à l'emploi des microsphères issues de la conversion thermique de résines échangeuses d'ions. Dans le cas de la fabrication de CCAm, la validité de l'étude réalisée dans ce chapitre se limite cependant à des composés dont le taux  $Am/(U+Am)$  ne dépasse pas 30 %at. Jusqu'à cette composition, l'homogénéité de l'oxyde au sein du matériau est avérée, et les propriétés des microsphères de solution solide  $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$  sont reproductibles, autorisant l'hypothèse d'un comportement similaire au frittage [210].



# CONCLUSION GENERALE

En tenant compte du recyclage du plutonium, l'américium est actuellement considéré comme le contributeur majoritaire à la radioactivité et à la puissance thermique des déchets nucléaires issus du combustible irradié, sur le long terme. Sa transmutation en mode hétérogène constitue une solution prometteuse conduisant à la diminution de sa contribution massique, via l'irradiation en réacteur à neutrons rapides de pastilles céramiques d' $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$  ( $0,10 \leq x \leq 0,20$ ) appelées CCAM. Transmuter l'Am permettrait ainsi de produire des éléments chimiques à durée de vie plus courte, voire non radioactifs. Un des procédés novateurs envisagés pour fabriquer les CCAM est le procédé CRMP, utilisant comme précurseurs de pressage, pour la fabrication des pastilles crues d' $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$  ( $0,10 \leq x \leq 0,20$ ), des microsphères d'oxyde de même composition. Cette voie de synthèse présente l'avantage de limiter la production de particules fines à base d'Am, très irradiantes, tout en facilitant les étapes de manipulation et mise en forme, de par la présence de microsphères. Les précurseurs oxydes sont ainsi obtenus par conversion thermique de résines échangeuses d'ions chargées en solution avec des cations  $UO_2^{2+}$  et  $Am^{3+}$  suivant le rapport atomique requis. Dans le cadre de la fabrication de CCAM, le rapport Am/(U+Am) a ainsi été défini entre 10 et 20 %at, domaine où les propriétés de la solution solide  $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$  sont considérées semblables. Une fois chargées en cations actinides, les microsphères de résine carboxylique nécessitent deux traitements thermiques successifs pour aboutir à la synthèse de l'oxyde mixte requis. La première phase réalisée sous air, à 873 K, permet la combustion du squelette polymère de la résine et la formation conjointe d'un premier oxyde intermédiaire. La seconde phase s'effectue, quant à elle, à 973 K sous atmosphère réductrice et conduit à la réduction du premier composé formé en  $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$  ( $0,10 \leq x \leq 0,20$ ), de structure fluorine. Une fois obtenues les microsphères d'oxyde de composition requise, celles-ci peuvent être pressées sous forme de pastilles. Les pastilles crues sont finalement frittées sous atmosphère réductrice autour de 1750 K, afin d'obtenir des pastilles dont la densité théorique finale est compatible avec les spécifications fixées par les responsables d'irradiations dans le cadre de la fabrication de CCAM.

Si le fonctionnement du procédé CRMP a été prouvé et mis en évidence au cours de précédentes études [28,29], la compréhension des différentes étapes le définissant, via l'identification des mécanismes chimiques impliqués, restait encore à approfondir. Ce travail de doctorat s'est donc attaché à mener une caractérisation exhaustive des différentes étapes du procédé CRMP d'un point de vue mécanistique et structural.

La structure de la résine carboxylique après chargement en cations actinides a été étudiée dans une première partie. Avant échange, cette dernière possède des sites échangeurs de forme  $COO^-$  sur lesquels sont fixés des protons  $H^+$  qui sont relargués au cours de l'échange avec les cations actinides sélectionnés. Dans un premier temps, l'étude s'est concentrée sur la caractérisation d'une résine uniquement chargée en cations uranyles, possédant un rendement de fixation de 56 %. Elle s'est

## CONCLUSION GENERALE

fondée sur l'utilisation de deux méthodes spectroscopiques, IR et XAS, pour caractériser le mode de fixation de l'élément U dans la résine. L'analyse du spectre XANES associé à l'élément U, et sa comparaison au spectre enregistré pour un acétate d'uranyle, a révélé la présence d'U à la valence +VI au sein de la résine, caractéristique de sa forme uranyle  $\text{UO}_2^{2+}$ . La combinaison des résultats issus des mesures de spectroscopie IR et des affinements du spectre EXAFS enregistré au seuil de l'U a permis de confirmer le chargement partiel de la résine, via la présence de bandes IR résiduelles, caractéristiques du groupement COOH dans la résine chargée, puis d'obtenir des informations sur l'environnement proche de l'uranium dans la résine. A la lumière de ces résultats, confortés par modélisation moléculaire, il apparaît que l'uranium est complexé dans le polymère par deux groupements COO bidentés et hydraté par deux molécules d'eau. Dans un second temps, l'étude s'est focalisée sur la caractérisation d'une résine mixte chargée en uranium et américium, pour un rapport atomique Am/(U+Am) de 15 % et un rendement de fixation de 56 %, via des mesures de XAS. Au-delà de la mise en évidence des premières sphères de coordination de l'uranium et de l'américium dans cette résine, la comparaison des résultats concernant l'U, avec ceux acquis dans la première partie, s'est révélée importante pour mettre en évidence un éventuel effet de l'auto-irradiation de l'américium sur la complexation des cations. L'uranium est ainsi présent dans la résine mixte sous forme  $\text{UO}_2^{2+}$ . Sa première sphère de coordination est identique à celle de la résine uniquement chargée en cations uranyle. L'américium est quant à lui chélaté sous la forme  $\text{Am}^{3+}$ . L'affinement du spectre EXAFS correspondant révèle un environnement composé de trois ligands COO bidentés et de trois molécules d'eau. Ce mode de complexation est également observé dans d'autres structures telles que des oxalates et des citrates. Du point de vue des résultats de XAS, l'impact de l'auto-irradiation sur la structure du polymère, liée à la présence de l'Am, semble minime alors que les affinements des spectres EXAFS mettent en évidence pour les éléments U et Am des premières sphères de coordination très bien définies. Si le phénomène de radiolyse, via une perte de masse totale de 5 % du polymère, ne peut être évité, il ne semble pas préjudiciable pour le complexe formé autour des cations pendant une période de stockage de quelques mois (la résine mixte a été conservée six mois avant analyse). Pour terminer, le calcul de la répartition volumique des cations dans le polymère révèle une distance moyenne de 6 Å entre chaque cation. Cette distance témoigne d'une forte densité de cations au sein du polymère et justifie le rendement de 56 %, résultat imputable à la gêne stérique importante provoquée par la chélation des cations actinides par deux ou trois groupements carboxyliques.

La première étape de conversion thermique sous air, marquant la transition entre résine chargée (matériau amorphe) et oxyde (matériau cristallin), a ensuite été caractérisée à partir de la résine mixte chargée. Des mesures de DRX et de XANES en température ont été réalisées sur les précurseurs polymères possédant un rapport atomique Am/(U+Am) de 15 %. Du point de vue de la DRX, aucune phase cristalline n'est détectable avant 825 K, température d'apparition des premiers pics caractéristiques d'un oxyde de type  $\text{U}_3\text{O}_8$ . En parallèle, les mesures de XANES en température ont révélé une valence exclusivement égale à +III pour l'américium au cours du traitement thermique sous air. Une réduction de la valence de l'uranium est quant à elle observée, d' $\text{U}^{+VI}$  caractéristique de

l'uranyle dans la résine, à une valence mixte  $U^{+V/+VI}$  stabilisée à partir de 825 K. Ce travail de caractérisation structurale en température a permis de mettre en évidence la formation d'un oxyde monophasé à des températures relativement hautes comparées au domaine thermique d'oxydation du polymère, *i.e.* entre 400 et 600 K, suggérant la présence de domaines cristallins nanométriques entre 600 et 800 K, indétectables par DRX-HT sur poudre, dans les conditions d'enregistrement utilisées. La cohésion de la microsphère après le déliantage du polymère sous air peut quant à elle s'expliquer par la relative proximité des cations les uns par rapport aux autres dans la résine (6 Å), favorisant la réactivité des cations entre eux.

Une caractérisation structurale approfondie de l'oxyde formé à l'issue du traitement thermique sous air a été réalisée par DRX et XAS sur un oxyde obtenu par conversion de résines échangeuses d'ions dont le rapport atomique Am/(U+Am) est égal à 10 %. Le diagramme de DRX sur poudre obtenu pour ce composé n'a, dans un premier temps, pas permis de conclure sur le groupe d'espace correspondant, laissant le choix entre *P-62m*, caractéristique de l'oxyde haute température  $\alpha'$ - $U_3O_8$  et *P-3m1*, pris par l'oxyde  $\alpha$ - $UO_3$  observé à température ambiante. L'enregistrement d'un diagramme diffraction neutronique complémentaire a donc été réalisé sur un oxyde obtenu dans des conditions identiques à partir de la conversion thermique sous air de résines échangeuses d'ions chargées en cations  $UO_2^{2+}$  et  $Nd^{3+}$ . Le diagramme de diffraction enregistré a permis de conclure en faveur de la structure hexagonale de l'oxyde  $\alpha'$ - $U_3O_8$ , de groupe d'espace *P-62m*, avec la présence de pics caractéristiques de la répartition des atomes d'oxygène (absents dans le cas du diagramme correspondant au groupe d'espace *P-3m1*). L'affinement du paramètre de maille de l'oxyde révèle ensuite une dilatation significative de cette dernière en accord avec une substitution de l'Am dans une structure  $U_3O_8$ . La modification du groupe d'espace, via la transition de *C2mm*, pour un oxyde  $U_3O_8$  pur à  $T_{\text{ambiante}}$ , à *P-62m*, traduit également la substitution de l'Am sur un site U. La maille hexagonale ne possède, en effet, qu'un seul site cationique, pour deux dans le cas de l' $U_3O_8$  pur, où l' $U^{+V}$  et l' $U^{+VI}$  ont chacun leur site propre. La présence d'un état trivalent supplémentaire casse ainsi la répartition des charges dans l'oxyde et simplifie la structure cristalline en conséquence. Cela s'illustre par la présence d'un site métallique unique. L'oxyde mixte mis en évidence peut finalement s'écrire  $U_{2,70}Am_{0,30}O_8$ . Les spectres XANES collectés à température ambiante, aux seuils de l'uranium et de l'américium, confirment quant à eux la distribution de charges enregistrée à haute température, à savoir un uranium de valence mixte +V/VI, et un américium totalement trivalent. L'allure globale de la courbe pour le seuil de l'uranium est intermédiaire entre l' $U_3O_8$  pur et l' $UO_3$ , suggérant la présence de deux gammes de distances U-O autour du cation. Cette observation se trouve être en accord avec la compensation de charges nécessaire du fait de la présence d'Am<sup>+III</sup> dans la maille  $U_3O_8$ . Cela peut s'expliquer par une présence accrue d' $U^{+VI}$  dans l'oxyde : autour de 53 %at au lieu de 33 %at dans un oxyde  $U_3O_8$  simple. L'affinement des spectres EXAFS confirme cette tendance par la mise en évidence de deux environnements différents autour des cations. Ainsi l'Am<sup>+III</sup> et l' $U^{+V}$  possèdent, malgré quelques distorsions, une première sphère de coordination anionique et cationique propre au groupe d'espace *P-62m*. La présence de distances caractéristiques de doubles liaisons U=O, non liées au sous-réseau cationique, mises en évidence autour de l' $U^{+VI}$  sont, quant à elles, révélatrices de groupements « yle » autour du cation  $U^{+VI}$ . Cette configuration inédite vient valider la compensation de

## CONCLUSION GENERALE

charges de l'Am<sup>+III</sup> par un excès d'U<sup>+VI</sup>, grâce à la détermination d'un environnement inédit pour cette valence. Ce type de configuration spécifique pour la solution solide (U<sub>1-x</sub>Am<sub>x</sub>)<sub>3</sub>O<sub>8</sub> semble pouvoir être élargi jusqu'au rapport Am/(U+Am) de 15 %, où le même type de diagramme de DRX, révélant un composé monophasé, est enregistré sur l'oxyde synthétisé.

La dernière étape de la conversion thermique menant à la synthèse de microsphères de solution solide U<sub>1-x</sub>Am<sub>x</sub>O<sub>2±δ</sub> consiste en la réduction thermique sous Ar-H<sub>2</sub> (4 %) des précurseurs oxydes formés sous air. Ce traitement thermique réducteur a pu être caractérisé de manière *in-situ* par DRX et XAS à partir de microsphères de composition U<sub>2,55</sub>Am<sub>0,45</sub>O<sub>8</sub> (rapport Am/(U+Am) égal à 15 %at). Du point de vue de la DRX, deux températures sont à retenir : 723 K où les premiers pics caractéristiques de la solution solide U<sub>1-x</sub>Am<sub>x</sub>O<sub>2±δ</sub> (0,075 ≤ x ≤ 0,50) apparaissent, relatifs à une structure cubique fluorine, et 973 K où les derniers pics appartenant à l'oxyde intermédiaire U<sub>2,55</sub>Am<sub>0,45</sub>O<sub>8</sub> disparaissent. La mesure de XANES en température révèle, quant à elle, la réduction progressive de la valence de l'U<sup>+VI</sup>, via l'apparition d'U<sup>+IV</sup>, dès le passage sous atmosphère réductrice de l'échantillon U<sub>2,55</sub>Am<sub>0,45</sub>O<sub>8</sub> chauffé en plateau à 1000 K. L'Am garde, de son côté, le même degré d'oxydation +III. A cette température, les résultats de DRX et de XAS permettent de conclure à la formation d'un oxyde mixte cubique dont les cations possèdent les valences suivantes : U<sup>+IV/V</sup> et Am<sup>+III</sup>.

Ces résultats sont confirmés par les caractérisations structurales réalisées sur le composé U<sub>0,90</sub>Am<sub>0,10</sub>O<sub>2±δ</sub> à température ambiante. Les caractéristiques de cet oxyde, telles que le groupe d'espace (*Fm-3m*), le paramètre de maille et les degrés d'oxydation pris par les cations U et Am sont similaires à celles obtenues pour les composés du même type synthétisés précédemment en utilisant la métallurgie des poudres [3,4]. Cette absence de différence témoigne du succès de l'utilisation de résines échangeuses d'ions dans la production de précurseurs de passage non pulvérulents de formule U<sub>1-x</sub>Am<sub>x</sub>O<sub>2±δ</sub> (0,10 ≤ x ≤ 0,20) pour la fabrication de CCAm. L'intérêt de savoir déterminer le rapport O/M de tels oxydes pour des compositions définies, donnée requise pour la construction du diagramme ternaire U-Am-O, a également été discuté durant cette étude. La connaissance du rapport U<sup>+IV</sup>/U<sup>+V</sup> exact par combinaison linéaire de spectres XANES au seuil de l'uranium, permet théoriquement de calculer la stœchiométrie en O correspondante, mais possède une incertitude élevée. Cette dernière s'explique par une résolution de la largeur de trou profond très étroite pour l'élément U. Le choix d'une autre technique expérimentale s'est révélé nécessaire, conduisant à la mise au point d'une expérience de diffraction neutronique sur le composé U<sub>0,85</sub>Am<sub>0,15</sub>O<sub>2±δ</sub>. Une première valeur de stœchiométrie en oxygène a ainsi été calculée, de 1,95 ± 0,5. Cette information révèle une tendance lacunaire en oxygène, où la compensation de charges de l'Am<sup>+III</sup> en substitution dans l'oxyde est assurée par le rapport U<sup>+IV</sup>/U<sup>+V</sup> et par le sous-réseau anionique. La diminution de l'incertitude associée à la valeur de stœchiométrie en oxygène, dans le cadre de prochaines expériences de diffraction neutronique, permettra de déterminer avec précision le rapport U<sup>+IV</sup>/U<sup>+V</sup>, dans le composé U<sub>0,85</sub>Am<sub>0,15</sub>O<sub>2±δ</sub>.

La ré-oxydation en température de l'oxyde U<sub>0,85</sub>Am<sub>0,15</sub>O<sub>2±δ</sub> a finalement été caractérisée dans le contexte de l'étude du comportement de CCAm en conditions accidentelles provoquant une possible

ré-oxydation en température. L'apparition de deux phases distinctes a été mise en évidence par DRX-HT : un oxyde pur  $\alpha$ - $U_3O_8$  et une phase cubique inconnue de structure type  $\beta$ - $U_4O_9$ . Cette dernière a été observée pour la première fois et possède les caractéristiques d'une maille cubique de groupe d'espace  $I-43d$ . La substitution de l'Am dans cette phase nouvellement mise en évidence a finalement pu être avérée par un affinement Rietveld. 19 %at d'Am sont ainsi en substitution dans l'oxyde de type  $U_4O_9$  synthétisé durant la ré-oxydation de l'oxyde  $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$  sous air. La caractérisation de cette nouvelle structure permettra d'enrichir la base de données *ICDD* avec les paramètres de cet oxyde mixte de type  $U_4O_9$ . De plus, approfondi par une étude déterminant avec précision les conditions d'existence de cette solution solide sous air, ce travail permettra de compléter la *fuel base* pour la construction du diagramme ternaire U-Am-O.

La caractérisation du frittage de pastilles issues du pressage de microsphères d' $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$  ( $0,10 \leq x \leq 0,20$ ) (procédé CRMP) a constitué la dernière partie de cette étude, par l'identification et la compréhension des mécanismes associés. La courbe de vitesse de retrait linéaire d'une pastille crue issue de la compaction de microsphères de composition  $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$  révèle deux extrema successifs, le premier à 1100 K et le second autour de 1500 K. La présence d'une première densification à basse température apparaît ainsi comme singulière et propre à l'emploi des microsphères. Sa cause pouvant être chimique ou microstructurale, la réactivité chimique du composé a été testée et se révèle nulle dans la gamme de températures considérée. Présageant ainsi d'une cause microstructurale, l'oxyde  $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$  a été choisi pour simuler l'oxyde  $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$  et permettre une étude exhaustive dédiée à l'identification des mécanismes impliqués dans le frittage de pastilles issues du procédé CRMP. Il apparaît finalement que le premier retrait à 1100 K s'explique par la présence de précurseurs nanostructurés dans les compacts. Après pressage, le cru est ainsi composé d'agrégats nanométriques de cristallites. L'agglomération de ces derniers entre eux dans la microsphère est détruite par la pression de 375 Pa appliquée au cours de la compaction. Le phénomène de densification observé à 1100 K correspond ainsi au frittage des agrégats entre eux, se justifiant par l'élimination de la porosité associée mesurée par porosimétrie au mercure. Une nouvelle classe de particules micrométriques apparaît à l'issue de ce premier frittage, nécessitant une plus haute température (1500 K) pour fritter et coalescer à leur tour et conduire à la densification finale de la pastille. La variation de la température de conversion thermique des microsphères influençant la quantité et la taille des agrégats nanométriques, il est apparu que la température de 1073 K était adaptée pour permettre une densification optimale, sans défaut macroscopique dans la pastille. De même, plusieurs pressions de compaction ont été testées à partir d'un lot de microsphères calcinées à 1073 K. A l'issue de ces tests, une pression de compaction de 375 MPa a été retenue pour aboutir à la plus haute densité relative après frittage (97 %DT).

Les résultats de l'étude microstructurale sur simulant ont finalement pu être élargis à l'oxyde  $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$ , en gardant les mêmes paramètres de température et de pression que ceux optimisés au cours de l'étude sur  $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$ . Plus généralement, le frittage de toute composition d'oxyde synthétisé par le procédé WAR amène à la même densification en deux étapes. Ce phénomène est

ainsi lié à la présence d'une morphologie nano-structurée propre à l'emploi des microsphères issues de la conversion thermique de résines échangeuses d'ions. Considérant la fabrication de CCAm, la validité de l'étude réalisée dans ce chapitre se limite à des composés dont le taux Am/(U+Am) ne dépasse pas 30 %at. L'homogénéité de l'oxyde au sein du matériau est avérée jusqu'à cette composition, avec des propriétés similaires de la solution solide dans cette gamme. Ces conclusions autorisent ainsi l'hypothèse d'un même comportement au frittage [210].

L'ensemble de ces travaux de thèse a ainsi contribué à caractériser de manière approfondie la fabrication de CCAm via l'utilisation du procédé CRMP. L'emploi de résines échangeuses d'ions pour la synthèse de précurseurs de pressage non pulvérulents se révèle d'un grand intérêt pour la production à plus grande échelle de pastilles à base d'Am. Les différentes étapes du procédé CRMP permettent, en effet, de minimiser la génération de particules fines américiées indésirables pour un déploiement industriel de la fabrication de CCAm. En outre, la sphéricité des microsphères oxyde à l'issue de la synthèse permet de garantir leur bonne coulabilité dans les moules de presse, facilitant ainsi l'étape de mise en forme, tout en gardant une excellente aptitude au pressage. Le dernier argument en faveur du procédé CRMP est l'homogénéité à l'échelle atomique du matériau, démontrée à chaque étape de la fabrication, qui ne peut pas être assurée de la même manière pour les autres voies de synthèse utilisant la métallurgie des poudres. En effet, une homogénéité à l'échelle de l'atome est un atout pour, par exemple, améliorer le phénomène de diffusion lors de l'étape du frittage des CCAm, favorisant l'abaissement des températures de frittage. De plus, la répartition homogène de l'Am dans le matériau permet d'éviter la formation de zones très chargées en Am, conduisant à l'apparition de défauts en périphérie, ce qui dégrade la qualité des pastilles.

Au-delà de la connaissance nouvelle des différentes étapes de la fabrication des CCAm issues du procédé CRMP, ce travail de doctorat s'est attaché à caractériser avec précision la nature des composés successifs conduisant à la synthèse de la solution solide  $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$  ( $0,10 \leq x \leq 0,20$ ) à partir d'une résine carboxylique chargée en cations  $UO_2^{2+}$  et  $Am^{3+}$ . L'approfondissement des résultats obtenus et des techniques expérimentales développées dans le cadre de cette étude permettra à terme d'enrichir le diagramme ternaire U-Am-O et la littérature en nouvelles données, notamment sur le rapport O/M et les propriétés et domaines d'existence des nouvelles phases mises en évidence au cours de cette thèse, incluant l'Am en substitution (e.g.  $(U_{1-x}Am_x)_3O_8$  ( $0,10 \leq x \leq 0,15$ ) et l'oxyde de type  $U_4O_9$  substitué à l'Am).

Enfin, dans le but d'améliorer la caractérisation du procédé CRMP en lui-même, de nouvelles études complémentaires pourraient être développées pour compléter les résultats déjà existants. Pouvoir suivre la conversion thermique ultra-rapide, entre 400 et 600 K, de la résine en oxyde représente un défi scientifique important afin de décorrélérer les différents phénomènes intervenants au cours de l'oxydation de la résine. Notamment, le domaine de combustion de cette dernière présente un pic exothermique intense relevé par mesure de calorimétrie différentielle. Il s'avère que la nature des cations chargés dans la résine a une influence sur l'importance du phénomène exothermique, et donc indirectement sur la microstructure des microsphères. Dans ce cadre, des expériences de

diffusion anormale en température pourraient se révéler intéressantes afin de mettre en évidence l'organisation structurale de la microsphère à l'échelle du nanomètre au cours du déliantage. Cette technique permettrait d'acquérir des informations sur le matériau à une échelle intermédiaire entre XAS (atome) et DRX (cristallite) et pourrait compléter l'étude en température de la cristallisation au sein des microsphères via l'obtention d'informations sur l'organisation structurale du matériau entre 400 K et 600 K, où il n'est ni totalement amorphe, ni cristallin. Pour terminer, caractériser les matériaux obtenus du point de vue de l'oxygène serait un moyen intéressant de compléter les informations obtenues à propos des cations par XAS. Réaliser des mesures de résonance magnétique nucléaire sur l'isotope  $^{17}\text{O}$  de l'oxygène apporterait des informations supplémentaires sur la répartition anionique, enrichissant les données sur l'agencement des atomes, dans la résine et dans les deux oxydes mixtes étudiés, du point de vue des anions. Ces résultats permettraient ainsi de renforcer les résultats structuraux obtenus sur les différents oxydes caractérisés au cours de cette thèse. Du point de vue de la fabrication des CCAM, son aspect propre et novateur va permettre au procédé CRMP d'être utilisé pour la fabrication d'une série de pastilles dédiées à une irradiation intégrale, à l'horizon 2017, dans le réacteur expérimental ATR [85,86], simulant, pour la première fois, les conditions réelles d'irradiation requises pour les CCAM en RNR.

Plusieurs perspectives peuvent finalement être envisagées à la suite de ce travail. D'un point de vue technologique, le procédé CRMP pourrait être décliné à d'autres types d'applications non nucléaires, via la fabrication de microsphères oxydes nano-structurées dédiées par exemple à la catalyse hétérogène, dans le domaine du traitement des hydrocarbures. Dans ce cas de figure, la possibilité de faire varier la surface spécifique des microsphères vers des valeurs de l'ordre de  $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , associée à la grande porosité de ces précurseurs, est intéressante pour fabriquer de nouvelles géométries de supports catalytiques dédiés à la production de gaz de synthèse (*syngas* : mélange d' $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$ ) à partir du retraitement de méthane ou d'autres composés organiques volatils (hydrocarbures) [242]. Dans un autre contexte, plus focalisé sur les applications énergétiques telles que les piles à combustible, l'adaptation du chargement des résines à d'autres types de cations permet d'envisager la synthèse de microsphères oxyde de type GDC-Ni pour une nouvelle génération de cermets [243], ou encore d'encre de sérigraphie pour la fabrication d'électrolytes de type GDC. La synthèse de microsphères de composition  $\text{Ce}_{0,80}\text{Gd}_{0,20}\text{O}_{1,9}$  possédant une architecture nanométrique constitue ainsi une première approche [231], avant l'étude de leur capacité à être utilisées pour la fabrication de suspensions. Des demandes de projet sont actuellement en cours pour répondre à ces nouvelles voies de recherche alternatives, utilisant les microsphères oxyde issues du procédé WAR comme matériaux d'étude.



# ANNEXES

## 1. Préparations des synthèses à base de résine carboxylique protonée

Cette partie décrit le lavage et le conditionnement des résines IMAC HP333 et HP335 utilisées pour les fixations.

### 1.1. Lavage de la résine

Avant fixation des espèces cationiques actinides, les résines sont lavées suivant plusieurs cycles de lavages acides et basiques afin de purifier la résine des cations métalliques (alcalins, alcalino-terreux et métaux de transition) et des réactifs de synthèse résiduels.

Le lavage s'effectue sur colonne chromatographique (Bio-Rad) de diamètre interne D de 1 cm et de hauteur H de 50 cm (Figure V-22). Il comprend deux cycles, chacun faisant intervenir un traitement à l'acide nitrique 1 M préparée à partir d'HNO<sub>3</sub> concentré (70 % en masse, Fisher Chemical, Certified ACS Plus), un lavage à l'eau déminéralisée, un traitement ammoniacal 1 M préparé à partir d'NH<sub>3</sub> concentré (25 % en masse, Merck, Pro Analysis) suivi d'un lavage à l'eau déminéralisée. Le débit utilisé au cours du lavage est de 12 mL.min<sup>-1</sup>.

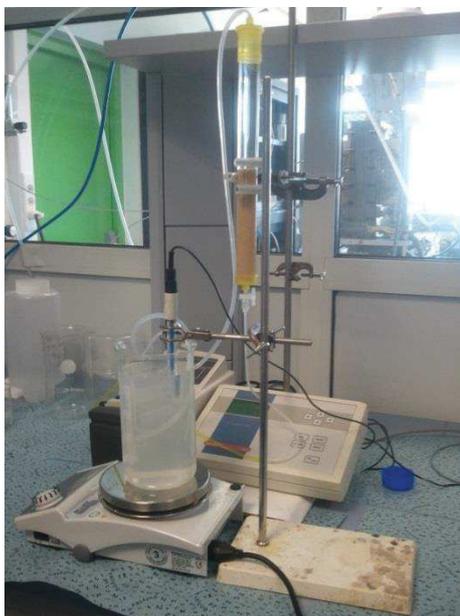


Figure V-22 : Lavage sur colonne de la résine IMAC HP335.

Le traitement ammoniacal implique une réaction acido-basique entre le proton de la résine et l'ammoniaque conduisant à l'ionisation des sites carboxyliques suivant la réaction :



avec R un motif de résine.

La résine initialement sous sa forme protonique est alors convertie sous forme ammonium. Le gonflement de la résine inhérent à la fixation du cation ammonium est propice à une meilleure accessibilité de l'eau de lavage à l'intérieur de la résine.

La percolation d'acide nitrique restaure les sites carboxyliques selon la réaction d'échange suivante :



Le passage de l'acide nitrique après deux lavages successifs acide/ammoniac représente donc la dernière étape nécessaire pour que la résine possède des sites échangeurs protonés requis pour l'échange avec les actinides.

## 1.2. Capacités d'échange des résines

Durant l'étape de lavage, les capacités volumique et massique de la résine peuvent être déterminées d'après un bilan en solution réalisé sur les échanges  $H^+/NH_4^+$  et  $NH_4^+/H^+$ . Le suivi analytique des concentrations des ions  $H^+$  et  $NH_4^+$  ainsi que de  $NH_3$  par dosages potentiométriques permet de quantifier l'échange ionique et de démontrer la réversibilité du processus.

### 1.2.1. Capacités volumique et massique de la résine chargée en proton

Lors du passage d'un volume  $V_i$  d'acide nitrique, de concentration  $[HNO_3]_i$  sur une résine chargée en  $NH_4^+$ , la capacité volumique  $Q_{vol}RH$  exprimée en meq/mL est déterminée d'après la relation suivante :

$$Q_{vol}RH = \frac{(V_i \times [HNO_3]_i - V_{éluat} \times [HNO_3]_{éluat})}{VRH}$$

avec :

- $V_{éluat}$  et  $[HNO_3]_{éluat}$  : le volume et la concentration en  $H^+$  de la solution d'éluat, comprenant la solution finale après passage dans la colonne et l'eau de lavage.
- $VRH$  correspond au volume de résine  $H^+$  tassé mesuré à partir de la hauteur du lit de résine et de la section de la colonne.

La capacité massique  $Q_{mass}RH$  est déterminée en considérant la masse de résine sèche sous forme  $H^+$  ( $m_{RH}$ ) obtenue après séchage en étuve à 383 K durant une durée minimale de 4 heures de la résine convertie. Le calcul réalisé est le suivant :

$$Q_{mass}RH = \frac{(V_i \times [HNO_3]_i - V_{éluat} \times [HNO_3]_{éluat})}{m_{RH}}$$

La valeur moyenne de la capacité d'échange massique de la résine déterminée à partir de deux tranches granulométriques est de  $12,6 \pm 0,1$  meq/g<sub>RHsèche</sub> pour la résine HP335 et  $11,6 \pm 0,1$  meq/g<sub>RHsèche</sub> pour la résine HP333.

## 2. Techniques expérimentales et caractérisations

Cette partie détaille les techniques de caractérisation utilisées au cours de ce travail de thèse. Tous les travaux effectués sur des échantillons à base d'Am ont été effectués en boîte à gants ou caisson blindé (Figure V-23). Seuls les échantillons dédiés à la spectroscopie d'absorption des rayons X ont pu être manipulés sur synchrotron après avoir été spécifiquement conditionnés en boîtes à gants.



Figure V-23. Photographie de l'intérieur d'une boîte à gants (à gauche) et d'un caisson blindé avec télémanipulateur (à droite).

### 2.1. Spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS)

Le XAS (*X-Ray Absorption Spectroscopy*) est une méthode de caractérisation permettant de sonder la structure électronique des atomes afin d'obtenir des informations sur leur état d'oxydation et la structure locale autour de ces derniers. L'avantage principal de cette technique de spectroscopie est de présenter une sélectivité chimique conduisant à la possibilité d'étudier séparément différents atomes au sein d'un même matériau.

#### 2.1.1. Principe

Cette spectroscopie est fondée sur l'interaction entre les photons et la matière, et plus exactement sur l'effet photoélectrique, au cours duquel un électron appartenant aux couches profondes du nuage électronique d'un atome absorbe l'énergie d'un photon X incident, lui permettant de s'éjecter de son orbitale. Selon l'énergie du photon transformée en énergie cinétique, l'électron rejoint un niveau de plus haute énergie ou le continuum. Les transitions électroniques de ce type sont autorisées dans le cas où la règle d'or de Fermi est respectée [244,245]. Cette dernière s'écrit :

$$\mu(E) = \frac{4\pi^2 n e^2}{\hbar c} \sum_f |\langle i | H | f \rangle|^2 \delta(E_i - E_f + \hbar\omega)$$

avec  $\mu(E)$  le coefficient d'absorption,  $n$  la densité d'atomes considérés,  $\langle i |$  et  $\langle f |$  les états respectivement initial et final,  $H$  l'opérateur hamiltonien d'interaction entre les états  $\langle i |$  et  $\langle f |$ ,  $\delta$  la

distribution de Dirac,  $\hbar$  la constante de Planck réduite,  $\omega$  la fréquence angulaire,  $E_i$  l'énergie du photon incident,  $E_f$  l'énergie du niveau de Fermi pour l'électron considéré.

Cette équation traduit le fait que, lorsque l'énergie du photon incident est suffisante pour qu'un électron soit éjecté de sa couche électronique, un seuil d'absorption est atteint, correspondant à une augmentation significative du coefficient d'absorption  $\mu(E)$ . L'énergie de seuil est donc l'énergie de liaison associée à la couche électronique de l'électron éjecté. Le seuil est ainsi fonction de l'orbitale électronique de départ. Les éjections d'électrons présents sur les niveaux de cœur 1s, 2s, 2p<sub>1/2</sub>, 2p<sub>3/2</sub> et 3s correspondent respectivement aux seuils d'absorption K, L<sub>I</sub>, L<sub>II</sub>, L<sub>III</sub> et M, et ainsi de suite. Dans le cadre de cette thèse, les spectres ont été enregistrés aux seuils L<sub>II</sub> et L<sub>III</sub> de l'U et de l'Am, pour des énergies d'excitation allant de 17 à 22 keV.

Expérimentalement, un spectre XAS traduit la mesure de variation du coefficient d'absorption, et se trace en absorbance  $A(E)$ , en fonction de l'énergie des photons incidents encadrant l'énergie d'un seuil d'atome déterminé. Le tracé de la courbe d'absorbance peut être issu de deux types de mesures d'intensité de faisceau après interaction avec l'atome, *i.e.* en transmission ou en fluorescence. Dans le cas de mesures en mode transmission, l'absorbance se calcule par la loi de Beer-Lambert et requiert la mesure des intensités du faisceau incident  $I_0(E)$  et transmis  $I_1(E)$ . Pour une épaisseur  $x$  d'échantillon homogène, l'absorbance peut donc s'écrire :

$$A(E) = \mu(E)x = \ln\left(\frac{I_0(E)}{I_1(E)}\right)$$

Plusieurs cas de figures expérimentaux, tels qu'un échantillon trop épais ou inversement une trop faible quantité d'atomes sondés par le faisceau incident, ne permettent pas de récupérer une intensité transmise suffisante pour donner lieu à un rapport signal-sur-bruit satisfaisant. Dans ce cas, l'absorbance peut être calculée de manière indirecte en mesurant le signal de fluorescence  $I_{fluor}(E)$  lié à la désexcitation de l'atome absorbeur. Dans ce cas, la relation mathématique définissant l'absorbance peut s'écrire :

$$A(E) = \frac{I_{fluor}(E)}{I_0(E)}$$

Dans les deux cas, le signal d'absorbance obtenu est normalisé, et généralement tracé en fonction de l'énergie, donnant lieu aux courbes présentées dans la Figure V-24.

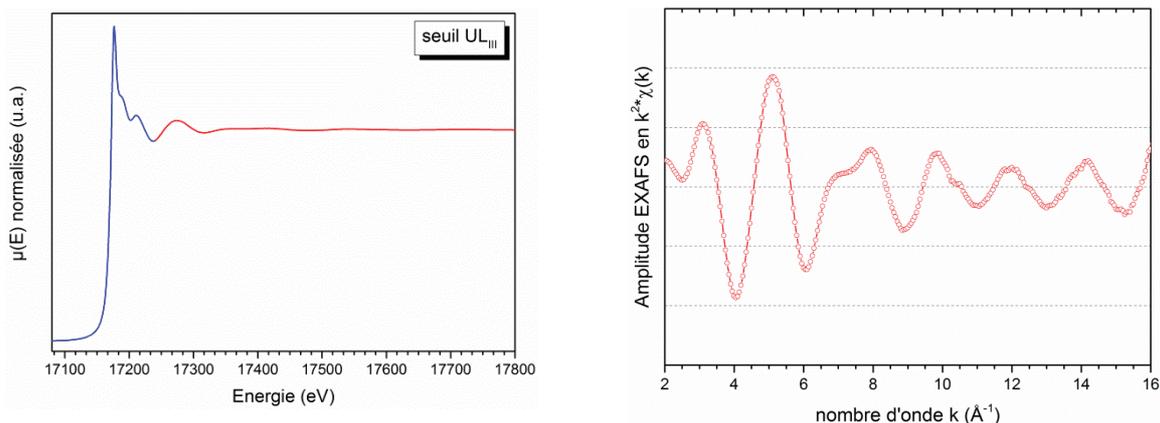


Figure V-24. Exemple de spectre de XAS normalisé, enregistré à 15 K au seuil  $L_{III}$  de l'U sur une résine carboxylique chargée en cations uranyles, à gauche, et spectre EXAFS associé en  $k^2$ , à droite.

Deux zones sont distinguées sur le spectre tracé. La première (en bleu) encadre le saut au seuil d'une cinquantaine d'électronvolts avant et après et est appelée le XANES (*X-Ray Absorption Near Edge Structure* : spectroscopie de structure près du seuil d'absorption des rayons X). Cette région correspond à un électron éjecté avec une faible énergie cinétique, dont la valeur est très proche du seuil d'absorption. Les interactions entre l'électron et l'environnement atomique local de l'atome absorbeur sont caractérisées par un régime de diffusion multiple. Les spectres XANES fournissent donc des informations sur l'atome absorbeur uniquement, via la détermination de sa structure électronique ou sa symétrie. L'énergie caractéristique du maximum d'absorption, appelée raie blanche, est notée  $E_0$ .

La seconde région (en rouge) étudiée sur le spectre d'absorbance est l'EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure* : structure fine par spectroscopie d'absorption des rayons X étendue) et correspond à des énergies de photons incidents plus éloignées du seuil. L'électron éjecté dispose alors d'une énergie cinétique plus importante que pour le XANES, provoquant des interactions avec l'environnement atomique de l'atome absorbeur dominées par un régime de diffusion simple, signifiant que l'électron est majoritairement rétrodiffusé par un seul atome voisin. Ce mécanisme induit des modulations de l'évolution du coefficient d'absorption du matériau avec l'énergie des photons incidents qui sont décrites par la fonction  $\chi(E)$  selon la relation :

$$\chi(E) = (\mu(E) - \mu_0(E))/\mu_0(E)$$

avec  $\mu_0(E)$  le coefficient d'absorption de l'atome isolé. Généralement les spectres EXAFS sont tracés en fonction du nombre d'onde  $k$ , dont la relation avec l'énergie est déterminée par la formule :

$$k(\text{\AA}^{-1}) = \sqrt{2m_e(E - E_0)/\hbar^2}$$

avec  $E$  l'énergie du photon incident ( $E = h\nu$ ),  $E_0$  la position du seuil d'absorption et  $m_e$  la masse de l'électron ( $511 \text{ keV}\cdot\text{c}^{-2}$ ).

Tous les spectres EXAFS étudiés dans ce travail de thèse sont donnés en  $k^2$ , c'est-à-dire multipliés par  $k^2$  afin de donner du poids aux données contenues à des valeurs de  $k$  élevées.

L'équation de l'EXAFS décrivant les modulations d'amplitude en fonction de  $k$  s'écrit finalement :

$$\chi(k) = \frac{S_0^2}{k} \times \sum_j \frac{N_j \times |f_j(k, \pi)|}{R_j^2} \times e^{-2\sigma_j^2 \times k^2} \times e^{\frac{2R_j}{\lambda(k)}} \times \sin(2kR_j + 2\delta_j + \varphi)$$

avec les paramètres structuraux :

- $R_j$  : la distance effective entre l'atome absorbeur et l'atome rétrodiffuseur de type  $j$  ;
- $N_j$  : le nombre de voisins de type  $j$  à la distance  $R_j$  ;
- $\sigma_j$  : le facteur de Debye-Waller du chemin entre deux atomes, traduisant la largeur de la distribution pour les distances effectives autour de la valeur moyenne. Il contient une composante structurale intrinsèque et une composante thermique, sur laquelle des variations peuvent être induites par des modifications de température de mesure.

et avec les paramètres électroniques suivants :

- $S_0^2$  : le facteur d'atténuation lié aux pertes intrinsèques dues aux effets multiélectroniques ;
- $f_j(k, \pi)$  : l'amplitude de rétrodiffusion du site  $j$  ;
- $\delta_j$  et  $\varphi$  : les déphasages respectifs de l'atome absorbeur et de l'atome rétrodiffuseur ;
- $\lambda(k)$  : le libre parcours moyen de l'électron éjecté.

La méthode d'affinement des paramètres structuraux, permettant notamment de remonter aux longueurs des distances interatomiques, se fait en deux étapes. Dans un premier temps, les chemins de diffusion simples et multiples autour de l'atome sont calculés à partir d'un modèle structural théorique, ainsi que les paramètres électroniques associés. Dans un second temps, les paramètres structuraux sont déterminés par ajustement des données calculés sur les données expérimentales.

## 2.1.2. Conditions de mesures

### 2.1.2.1. Mesures à 15 K et à température ambiante ( $T_a$ )

Les spectres de XAS présentés dans cette thèse ont été acquis sur deux lignes de lumière. Les mesures faites à 15 K proviennent de la ligne de lumière *BM20-ROBL (Rossendorf Beamline)* du synchrotron *ESRF (European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble)*. Elle est équipée d'une boîte à gants dédiée à la manipulation d'échantillons radioactifs doublement confinés pour une activité totale maximale de 185 MBq (soit 1,45 mg d' $^{241}\text{Am}$ ). La température de l'échantillon lors de l'enregistrement des spectres est maintenue proche de 15 K à l'aide d'un cryostat à hélium liquide. Tous les spectres présentés, provenant de cette ligne de lumière, ont été enregistrés en transmission.

Les mesures faites à  $T_a$  ont été acquises sur la ligne de lumière *MARS (Multi-Analyses on Radioactive Samples)* du synchrotron *SOLEIL (Source Optimisée de Lumière d'Energie Intermédiaire du LURE)*. Cette ligne n'est pas encore équipée d'une boîte à gants fonctionnelle pour la manipulation d'échantillons radioactifs, justifiant d'autant plus la double enveloppe de confinement sur ces derniers.

L'activité totale maximale autorisée pour l'<sup>241</sup>Am sur la ligne est de 200 MBq. Tous les spectres présentés, provenant de cette ligne de lumière, ont été collectés en fluorescence.

Dans les deux cas, la préparation des échantillons est identique. Il est nécessaire de broyer chaque échantillon de manière à obtenir une poudre fine qui est mélangée à du nitrure de bore. Ce composé chimique a la propriété d'être transparent aux rayons X dans le domaine d'énergie considéré pour les mesures. Une fois le mélange homogénéisé, il est compacté sous forme de pastilles oblongues d'une épaisseur moyenne de 1 mm. Mélanger la poudre d'intérêt avec du nitrure de bore permet ainsi de diluer la concentration volumique de l'échantillon. Cette action a deux buts : réduire la quantité d'échantillon pour respecter la limite d'activité imposée sur la ligne de lumière et limiter l'absorbance de la pastille et pouvoir ainsi réaliser des mesures en transmission avec un bon rapport signal-sur-bruit.

Les spectres XAS collectés en transmission ont été étalonnés en énergie grâce à des références. Ainsi, des feuilles d'yttrium, de zirconium et de molybdène, dont les seuils K sont situés respectivement à 17038, 17998 et 20000 eV ont été utilisées du fait de la proximité de leur domaine d'absorption avec les seuils d'intérêt : UL<sub>II</sub> (20948 eV), UL<sub>III</sub> (17166 eV) et AmL<sub>III</sub> (18510 eV). Dans le cas de certains échantillons à base d'Am, l'utilisation du seuil UL<sub>II</sub> s'est révélée nécessaire pour l'exploitation du spectre EXAFS, car la présence de neptunium dans l'échantillon, dont le seuil d'absorption L<sub>III</sub> est très proche de celui de l'U, limite l'enregistrement des mesures autour de 10,7 Å<sup>-1</sup>. La position de l'énergie de seuil E<sub>0</sub> a été fixée de manière arbitraire au niveau du maximum de la courbe d'absorption, correspondant à l'intersection entre la courbe dérivée et l'axe des abscisses. Aucune valeur n'est recensée dans le manuscrit, partant du fait que ces valeurs absolues sont sujettes à modifications selon la technique employée par l'expérimentateur pour normaliser ses spectres. En revanche, la comparaison qualitative des spectres XANES entre eux reste constante car les écarts en énergies sont des valeurs relatives et non absolues.

#### 2.1.2.2. Mesures en température

Le dispositif de mesures inédit permettant de réaliser des mesures de XANES *in-situ* a déjà été décrit au sein du manuscrit. Il représente en effet un développement technologique important ayant son importance dans le cadre de la thèse. Quelques compléments sont apportés ici sur les conditions d'enregistrement. La ligne de lumière utilisée pour cette expérience est appelée *INE (Institute for Nuclear Waste Disposal)*, située sur le synchrotron au sein du site de *KIT (Karlsruhe Institute of Technology, Germany)*. Comme pour les mesures de XANES à température ambiante, les feuilles de référence d'yttrium, de chrome et de zirconium ont été utilisées pour calibrer les spectres enregistrés au seuil L<sub>III</sub> de l'U.

#### 2.1.3. Conditions d'affinement des spectres EXAFS

L'ensemble des données obtenues a été traité en utilisant les programmes *ATHENA* et *ARTEMIS*, inclus dans la suite *IFEFFIT* [246,247]. Les calculs *ab initio* des spectres EXAFS, permettant de déterminer les distances interatomiques à partir de modèles initiaux calculés, ont été réalisés en utilisant le programme *FEFF.9* [248].

Généralement une sphère de coordination de 7,5 Å a été prise pour l'affinement des distances autour de l'atome absorbeur. Toutes les transformées de Fourier des spectres EXAFS tracés en  $k^2$  ont été réalisées en utilisant une fenêtre de Hanning. Pour chaque cas de figure présenté dans le manuscrit, les distances interatomiques associées aux groupes d'espaces des composés utilisés ont été prises comme modèle initial pour l'affinement. Les distances définies ainsi que les facteurs de Debye-Waller associés ont systématiquement été affinés (« delR » et «  $\sigma$  »). Le facteur d'atténuation (« amp ») a également été affiné entre 0,8 et 1. L'amplitude enregistrée dépendant de l'atome et de l'énergie de seuil (par ex. proche de 0,94 pour l'élément U), l'affinement de ce facteur permet de corriger légèrement l'amplitude enregistrée. Le second facteur général est le décalage permis (« E0 ») autour de l'énergie de Fermi. L'affinement de ce facteur permet de compenser ce décalage possible pour le spectre expérimental. Après avoir fait converger les affinements en faisant varier les différents paramètres considérés au-dessus, l'affinement du nombre de voisins « N » a été envisagé pour les anions uniquement. Considérant le sous-réseau cristallin très stable, c'est donc le nombre d'atomes d'O dans les mailles étudiées qui a pu être affiné. Ce facteur supplémentaire n'a cependant pas permis d'améliorer la statistique des affinements. Il a donc été conclu dans le cadre de cette étude, que ces mesures de XAS ne permettaient pas d'obtenir avec précision des informations sur le taux de remplissage des mailles, mais uniquement sur les distances interatomiques.

## 2.2. Diffraction des rayons X

### 2.2.1. Equipement et conditions de mesures à T<sub>a</sub>

L'acquisition des diagrammes de DRX sur poudre a été réalisée en utilisant un diffractomètre *Bruker D8 ADVANCE* en géométrie Bragg-Brentano  $\theta$ - $\theta$ . La production de rayons X est assurée par une source cuivre ( $\lambda(K_{\alpha 1}) = 1,54059 \text{ \AA}$  ;  $\lambda(K_{\alpha 2}) = 1,54439 \text{ \AA}$ ) réglée à 40 kV et 40 mA pendant les mesures. Le détecteur utilisé est un détecteur linéaire rapide *Lynx-Eye* possédant un angle d'ouverture de 3°.

Pour pouvoir enregistrer des expériences de DRX sur poudre radioactive, un porte-échantillon spécialement nucléarisé a été utilisé. Il consiste en une cellule pouvant à la fois se connecter sur une boîte à gants et servir de porte-échantillon pour le diffractomètre (Figure V-25). Le passage des faisceaux de rayons X incidents et diffractés est rendu possible par une fenêtre en béryllium.

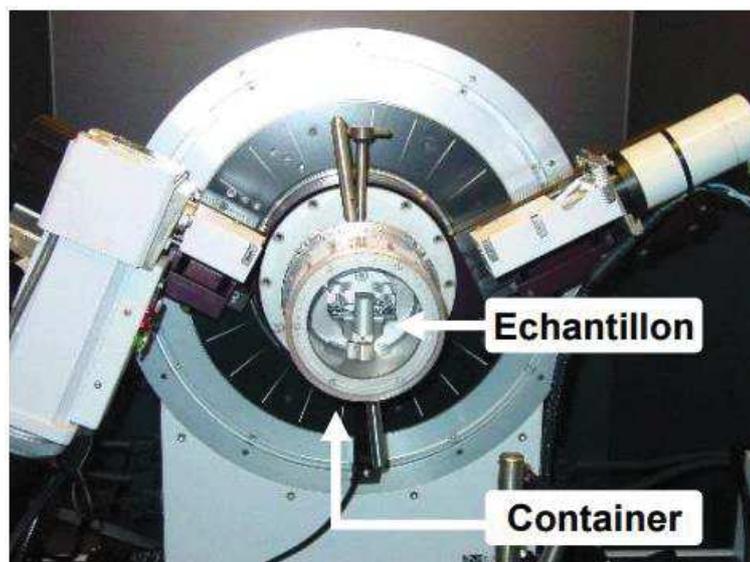


Figure V-25. Photographie du diffractomètre Bruker D8 ADVANCE équipé de la cellule nucléarisée.

Les échantillons destinés au porte-échantillon nucléarisé se trouvent sous forme pulvérulente et sont mélangés dans de la graisse pour limiter la contamination interne de la cellule, et ainsi réduire le débit de dose du porte-échantillon et les risques de contamination associés à sa manipulation. Chaque échantillon analysé est donc broyé manuellement dans un mortier en agate avant d'être mélangé à la graisse. Le mélange est ensuite étalé sur des plaques en silicium (Si) monocristallin dont l'orientation particulière des plans atomiques permet de s'affranchir de la présence de pics de Si sur le diagramme enregistré. Dans certains cas, de l'or (groupe d'espace  $Fm-3m$ ) sous forme pulvérulente (99,96 %mol, *Alfa-Aesar*) a été ajouté au mélange en tant qu'étalon interne. Les pics de diffraction de l'or sont utilisés pour calibrer la position en  $2\theta$  du porte-échantillon, action réalisée lors des affinements en fixant le paramètre de maille de l'or à une valeur de 4,0786 Å [249]. Les diagrammes de DRX sur poudre ont été acquis avec un pas de  $0,01^\circ 2\theta$ , pour un temps par pas de 1 s.

## 2.2.2. Equipement et conditions de mesures à HT sur échantillon radioactif

Les mesures de DRX sur poudre radioactive en température et sous atmosphère contrôlée ont été réalisées au LEFCA (CEA Cadarache) au sein du DTEC/SECA/LCC. L'acquisition des diagrammes de DRX sur poudre a été réalisée en utilisant un diffractomètre *Bruker D8 ADVANCE* en géométrie Bragg-Brentano  $\theta$ - $\theta$ . La production de rayons X est assurée par une source cuivre ( $\lambda(K_{\alpha 1}) = 1,54059 \text{ \AA}$  ;  $\lambda(K_{\alpha 2}) = 1,54439 \text{ \AA}$ ) réglée à 40 kV et 40 mA pendant les mesures. Le détecteur utilisé est un détecteur linéaire rapide *Lynx-Eye* possédant un angle d'ouverture de  $3^\circ$ . La régulation en température est assurée par une cellule dédiée, de volume 0,5 L, *MRI Physikalische Gerate GmbH TC-Radiation*. Sa température de fonctionnement maximale est de 2273 K. La cellule intègre deux éléments chauffants : un ruban métallique chauffant sur lequel l'échantillon est déposé sous forme pulvérulente, assurant des rampes en température rapide ( $10 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ ), et un massif de tantale positionné de chaque côté du ruban pour homogénéiser la température de l'échantillon par chauffage radiatif. Pour des mesures en conditions oxydantes, le ruban était en platine, tandis que pour des mesures en conditions inertes ou réductrices, le ruban était en molybdène. Un thermocouple de type D positionné

sous le ruban permet de déterminer la température de la chambre. Le diffractomètre et la chambre sont positionnés dans une boîte à gants dédiée à la manipulation d'échantillons radioactifs sous atmosphère neutre.

Chaque ruban sélectionné a été étalonné en température de  $T_a$  à 1973 K (par pas de 100 K), par comparaison du paramètre de maille obtenu par affinement d'un échantillon de tungstène (*Sigma Aldrich*, 99,999 %mol) avec les données de la littérature [250,251].

Concernant la préparation des échantillons, ces derniers sont broyés à la main dans un mortier en agate puis mélangés à de l'éthanol. Ce mélange est ainsi plus propice à l'étalement de l'échantillon sur le ruban de manière plane et homogène.

Les diagrammes ont été acquis entre 15 et  $110^\circ 2\theta$ , avec un pas de  $0,02^\circ 2\theta$  lors de plateaux isothermes typiquement séparés par des rampes de montée ou descente en température de  $5 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ . Le temps par pas est fixé entre 0,2 et 0,5 s en fonction de la durée du cycle souhaité et du nombre de coups obtenu.

### 2.2.3. Equipement et conditions de mesures à HT sur échantillon inactif

L'acquisition des diagrammes de DRX-HT sur poudre inactive a été réalisée à Lille, dans l'unité de Catalyse et de Chimie du Solide, en utilisant un diffractomètre *Bruker D8 ADVANCE* en géométrie Bragg-Brentano  $\theta$ - $\theta$ . La production de rayons X est assurée par une source cuivre ( $\lambda(K_{\alpha 1}) = 1,54059 \text{ \AA}$  ;  $\lambda(K_{\alpha 2}) = 1,54439 \text{ \AA}$ ) réglée à 40 kV et 40 mA pendant les mesures. Le détecteur utilisé est un détecteur rapide de type *Vantec*. La montée en température a été réalisée dans un four *Anton Paar HTK1200N*. L'enregistrement des diagrammes de DRX en température a été réalisé à partir d'échantillons de poudre d'environ 150 mg, disposés dans un porte-échantillon en alumine. L'échantillon a été chauffé à  $1,5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à 1373 K. Un domaine angulaire compris entre 20 et  $50^\circ 2\theta$  a été choisi pour observer l'apparition des phases cristallines. Le pas angulaire était de  $0,02^\circ 2\theta$  pour un temps d'intégration de 0,34 s par pas.

### 2.2.4. Traitement des données

L'identification de phases via la reconnaissance de pics a été réalisée grâce au logiciel *Bruker EVA DIFFRAC<sup>plus</sup>*, permettant également le retrait du fond continu ou de la raie  $K_{\alpha 2}$  du cuivre pour le tracé des diagrammes [252]. Les affinements des paramètres structuraux ont été réalisés par la méthode Le Bail [253], en utilisant le logiciel JANA [254], via l'emploi d'une fonction pseudo Voigt [255]. L'affinement des paramètres atomiques a quant à lui été effectué par la méthode Rietveld [256], en se fondant sur un premier affinement Le Bail.

La détermination de la taille de cristallites à partir du diagramme de DRX sur poudre a été réalisée en utilisant la technique d'analyse de Halder-Wagner Langford, via la méthode d'intégration de la largeur à mi-hauteur des pics (*Integral-breadth method*) [257], permettant de déconvoluer de manière conjointe le taux de microcontraintes et la taille moyenne des cristallites d'un échantillon. La contribution de la résolution instrumentale doit, dans un premier temps, être soustraite aux pics de l'échantillon, par calibration avec un composé standard de  $\text{LaB}_6$  de type *SRM066b*, fabriqué par le

NIST (*National Institute of Standard and Technology*). En considérant une variation isotropique du taux de microcontraintes et de la taille des cristallites, la formule suivante peut être écrite :

$$\left(\frac{\beta^*}{d^*}\right)^2 = \frac{1}{T} \frac{\beta^*}{(d^*)^2} + \left(\frac{\varepsilon}{2}\right)^2$$

$$\text{où } \beta^* = \frac{\beta}{\lambda} \cos \theta \text{ et } d^* = \frac{2}{\lambda} \sin \theta$$

Avec  $\beta$  la largeur à mi-hauteur d'un pic,  $\lambda$  la longueur d'onde utilisée pour l'analyse,  $\varepsilon$  le taux de micro-contraintes et  $T$  la taille de cristallites.

La largeur à mi-hauteur de chaque pic considéré, en fonction de l'angle  $2\theta$ , peut donc être calculée en s'affranchissant de la contribution instrumentale à partir du diagramme du composé standard utilisé. Il est ensuite nécessaire de tracer de manière graphique  $\left(\frac{\beta^*}{d^*}\right)^2$  sur l'axe des ordonnées en fonction de  $\frac{\beta^*}{(d^*)^2}$  sur l'axe des abscisses. Dans le cas d'une courbe obtenue ayant un comportement linéaire de type  $ax+b$ , l'ordonnée à l'origine correspond au groupe  $\left(\frac{\varepsilon}{2}\right)^2$  tandis que le coefficient directeur est attribué au groupe  $\frac{1}{T}$ . Il est donc possible de la sorte, de calculer le taux de microcontraintes et la taille de cristallites du composé analysé.

### 2.3. Diffraction de neutrons

Les mesures de diffraction neutronique ont été réalisées sur la ligne de lumière 3T2 du réacteur à neutrons expérimental Orphée, situé sur le CEA Saclay. Cette ligne est dédiée à la diffraction sur poudre haute-résolution et gérée par le LLB (Laboratoire Léon Brillouin). Le faisceau de neutrons possède une longueur d'onde proche de 1,225 Å, assuré par un mono-chromateur vertical au germanium. Deux collimateurs permettent de focaliser le faisceau avant son passage à travers l'échantillon. Le faisceau transmis est quant à lui récupéré par un collimateur composé de 50 détecteurs espacé chacun de  $2,4^\circ 2\theta$ , permettant une mesure sur une plage angulaire en  $2\theta$  allant de  $5^\circ$  à  $122^\circ$ .

Le porte-échantillon spécifique utilisé pour la mesure de diffraction sur le composé  $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$  a été fabriqué par l'atelier mécanique de l'INB ATALANTE. Le soudage de la double-enveloppe a été effectué sur la chaîne blindée C10, ainsi que le test d'étanchéité associé garantissant l'herméticité des deux enveloppes avant le transfert, hors installation nucléaire, sur le réacteur Orphée.

### 2.4. Conversion thermique des microsphères

Pour les résines chargées en cations uranyles, la conversion thermique s'est effectuée dans un four tubulaire (*Lenton LTF 16/50/180*) équipé d'un tube en alumine ( $L = 600$  mm,  $D = 50$  mm), avec débit de gaz contrôlé. L'équipement est installé sous sorbonne. Pour les résines mixtes chargées en cations uranyles et américium, un four identique a été utilisé, installé en boîte à gants.

Concernant les résines chargées en cérium et gadolinium, un four à moufle *Nabertherm HTCT*, intérieur alumine, a été utilisé pour leur conversion thermique. Sa température maximale de travail était de 1873 K.

## 2.5. Frittage

### 2.5.1. Pressage des pastilles

Toutes les pastilles ont été mises en forme par pressage uniaxial en moule tricoquille. L'utilisation de ce moule permet de limiter les contraintes induites par le démoulage dues aux effets de rebonds. Ce moule est adapté à la télémanipulation et a donc également été utilisé pour le pressage de la pastille  $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$  fabriquée en caisson blindé. Du stéarate de zinc a été utilisé comme lubrifiant externe pour le pressage de tous les composés étudiés.

### 2.5.2. Frittage en four

Les pastilles inactives frittées et caractérisées de manière *ex-situ*, après trempe dans le cadre de cette étude ont été frittées dans un four à moufle *Nabertherm HTCT*. La température maximale de travail était de 1873 K, permettant des trempes autour de 1200 K.

### 2.5.3. Dilatométrie

#### 2.5.3.1. Travail en inactif

Les mesures de dilatométrie menées sur des pastilles de composition  $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$  ont été réalisées sur un dilatomètre vertical *Setaram SETSYS* avec un équipage en alumine. La température maximale de travail dans les conditions oxydantes utilisées était de 1600 K. De petites cales en alumine étaient placées de part et d'autre de l'échantillon, le séparant des palpeurs et évitant ainsi un risque de pollution de ces derniers par une possible réactivité de l'alumine à haute température.

#### 2.5.3.2. Travail en boîtes à gants

Les mesures de dilatométrie réalisées sur la pastille  $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$  ont été réalisées dans un dilatomètre horizontal *Netzsch DIL 402C* intégré en boîte à gants et équipé d'un revêtement intérieur en graphite. La température maximale de travail dans cette configuration, sous atmosphère neutre ou réductrice, est de 2173 K, pour des rampes de montée en température comprises entre 60 et 1500 K.h<sup>-1</sup>. Avec l'intérieur graphite, les mesures peuvent être réalisées sous atmosphère neutre (argon) ou réductrice (Ar-H<sub>2</sub> 4 %). Pour éviter toute interaction entre les pièces en graphite (palpeur, butée et support de l'échantillon) et l'échantillon, des cales et supports en tungstène sont utilisés. Le système de contrôle et de suivi de la température est composé de deux thermocouples de type C (W-Re (5 %)/W-Re (26 %)). Le premier est situé près de l'échantillon pour mesurer la température précise de ce dernier et le second près de l'élément chauffant afin d'assurer la précision et la stabilité des rampes en températures imposées.

## 2.6. Mesures de surface spécifique par méthode B.E.T

Les surfaces spécifiques de microsphères de composition  $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$  ont été déterminées par la méthode B.E.T (Brunauer, Emmet et Teller) en utilisant un appareil d'adsorption de gaz *Micromeritics Gemini 2360 Surface Area Analyzer*, en mode azote.

Les mesures de surface spécifique peuvent être converties en un diamètre de particules moyen  $d_{B.E.T}$ , suivant l'équation suivante, en faisant l'approximation d'un modèle de particules sphériques :

$$d_{B.E.T} (nm) = \frac{6 \times 10^3}{\rho_{th} \times S_{B.E.T}}$$

Avec  $S_{B.E.T}$  la surface spécifique en  $m^2 \cdot g^{-1}$ ,  $\rho_{th}$  la masse volumique théorique du matériau.

Dans le cas du composé  $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$ , la masse volumique théorique calculée pour un échantillon 100 % dense est égale à  $7,232 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  [258].

## 2.7. Microscopie

### 2.7.1. Microscopie électronique à balayage

Toutes les micrographies réalisées sur les microsphères et les pastilles ont été réalisées sur un microscope électronique à balayage à effet de champ (MEB-FEG) *Zeiss SUPRA 55/55VP* nucléarisé. La métallisation des échantillons est réalisée par dépôt d'une couche mince d'or.

### 2.7.2. Microscopie électronique à transmission

Les micrographies provenant d'un microscope électronique à transmission ont été enregistrées au SPCTS de Limoges sur un *TEM JEOL 2100F*.



# BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. Salvatores, "Nuclear fuel cycle strategies including Partitioning and Transmutation" *Nuclear Engineering and Design*, vol. 235, no. 7, pp. 805–816, 2005.
- [2] R. A. Wigeland, E. E. Morris, T. H. Bauer, "Criteria derived for geologic disposal concepts," dans : *OECD/NEA 9th Information Exchange Meeting on Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation*, Nîmes, France, 2008.
- [3] M. Salvatores, G. Palmiotti, "Radioactive waste partitioning and transmutation within advanced fuel cycles: Achievements and challenges" *Progress in Particle and Nuclear Physics*, vol. 66, no. 1, pp. 144–166, 2011.
- [4] C. Chabert et al., "Impact of minor actinide transmutation options on interim storage and geological disposal: The French Case," présenté à : *12th Information Exchange Meeting on Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation*, Prague, République Tchèque, 2012.
- [5] G. Ivan Maldonado, J. Galloway, H. Hernandez, "Recycling heterogeneous americium targets in a boiling water reactor" *Annals of Nuclear Energy*, vol. 37, no. 2, pp. 256–264, 2010.
- [6] "Conditionnement-déchets-nucléaires-verres.pdf."
- [7] C. Poinssot et al., "Assessment of the environmental footprint of nuclear energy systems. Comparison between closed and open fuel cycles" *Energy*, vol. 69, pp. 199–211, 2014.
- [8] D. Warin, "Status of the French Research Program on Partitioning and Transmutation" *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 44, no. 3, pp. 410–414, 2007.
- [9] C. Bataille, "Loi n° 91-1381 du 30 décembre 1991 relative aux recherches sur la gestion des déchets radioactifs," *91-1381*. 1991.
- [10] "Loi n°2006-739 du 28 juin 2006 de programme relative à la gestion durable des matières et déchets radioactifs," *2006-739*. 2006.
- [11] "Cigeo.com - Cigéo en bref." [En ligne]. Disponible : <http://www.cigeo.com/>. [Consulté le 10/06/2016].
- [12] CEA, "Procédé PUREX." [En ligne]. Disponible : <http://www.cea.fr/Documents/monographies/Proc%C3%A9d%C3%A9-PUREX.pdf>. [Consulté le 10/06/2016].
- [13] "Cycles du futur - monographie."
- [14] *Homogeneous versus Heterogeneous Recycling of Transuranics in Fast Nuclear Reactors*. Paris, France: OECD/NEA PUBLISHING, 2012.
- [15] J.-F. Babelot, R. Conrad, R. J. M. Konings, G. Mühling, M. Salvatores, G. Vambenepe, "The EFTTRA experiment on irradiation of Am targets" *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 271–273, pp. 606–609, 1998.
- [16] E. Brunon et al., "The Futurix-FTA experiment in Phénix," présenté à : *Actinide and Fission Product Partitioning & Transmutation - Eighth Information Exchange Meeting*, Las Vegas, Nevada, USA, 2004.
- [17] S. Béjaoui, "Programme d'irradiations expérimentales pour les systèmes du futur et la transmutation des AM" 2008.
- [18] S. Bejaoui, "Americium-Bearing Blanket Separate-effect Experiments: MARIOS and DIAMINO Irradiations," dans : *Proceedings of GLOBAL 2011*, Makuhari, Japan, 2011.
- [19] N. Chauvin, R. J. M. Konings, H. Matzke, "Optimisation of inert matrix fuel concepts for americium transmutation" *Journal of Nuclear Materials*, vol. 274, no. 1–2, pp. 105–111, 1999.
- [20] C. Degueudre, J. M. Paratte, "Concepts for an inert matrix fuel, an overview" *Journal of Nuclear Materials*, vol. 274, no. 1–2, pp. 1–6, 1999.

## BIBLIOGRAPHIE

- [21] P. Pöml, R. J. M. Konings, J. Somers, T. Wiss, G. J. L. M. de Haas, F. C. Klaassen, “3.09 - Inert Matrix Fuel,” dans : *Comprehensive Nuclear Materials*, R. J. M. Konings, Ed. Oxford: Elsevier, 2012, pp. 237–256.
- [22] F. Gauche, J. Rouault, “French SFR R&D Program and Design Activities for SFR Prototype ASTRID” *Energy Procedia*, vol. 7, pp. 314–316, 2011.
- [23] “Séparation-transmutation des éléments radiocactifs à vie longue.” .
- [24] F. Jorion et al., “Research and development for the fabrication of minor actinide bearing fuel materials and technologies,” présenté à : *International Conference on Fast Reactors and Related Fuel Cycles: Safe Technologies and Sustainable Scenarios (FR13)*, Paris, France, 2013.
- [25] D. Prieur, A. Jankowiah, T. Delahaye, N. Herlet, P. Dehaut, P. Blanchart, “Fabrication and characterisation of  $U_{0.85}Am_{0.15}O_{2-x}$  discs for MARIOS irradiation program” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 414, no. 3, pp. 503–507, 2011.
- [26] T. Delahaye, F. Lebreton, D. Horlait, N. Herlet, P. Dehaut, “Application of the UMACS process to highly dense  $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$  MABB fuel fabrication for the DIAMINO irradiation” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 432, no. 1–3, pp. 305–312, 2013.
- [27] E. Remy et al., “Fabrication of uranium–americium mixed oxide pellet from microsphere precursors: Application of CRMP process” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 453, no. 1–3, pp. 214–219, 2014.
- [28] H. Mokhtari, “ÉLABORATION DE PRÉCURSEURS DE COMBUSTIBLES OU CIBLES DE TRANSMUTATION MIXTES D’ACTINIDES POUR RÉACTEURS DE GÉNÉRATION (IV) À PARTIR DE SUPPORTS RÉSINES,” Paris XI Orsay, 2008.
- [29] E. Remy, “Étude de la synthèse de sphères d’oxyde d’actinides et/ou de lanthanides et de leur aptitude à la céramisation,” Université de Montpellier 2, 2013.
- [30] CEA, “Des mines d’uranium au stockage des déchets: le cycle du combustible,” 2002.
- [31] E. Bertel, “Cycle du combustible nucléaire” vol. BN 3560, 2008.
- [32] *Reactor and Fuel Cycle Technology Subcommittee*. Washington D.C., USA: Blue Ribbon Commission on America’s Nuclear Future, 2012.
- [33] CEA, “LA R&D en France sur la séparation et la transmutation des radionucléides à vie longue” vol. 6211, 2006.
- [34] M. Salvatores, “Nuclear fuel cycle strategies including Partitioning and Transmutation” *Nuclear Engineering and Design*, vol. 235, no. 7, pp. 805–816, 2005.
- [35] *Le traitement-recyclage du combustible usé*, CEA/DEN/Direction scientifique. Saclay, France: Jean-François Parisot, 2008.
- [36] F. Gauche, J. Rouault, “French SFR R&D Program and Design Activities for SFR Prototype ASTRID” *Energy Procedia*, vol. 7, pp. 314–316, 2011.
- [37] M. Salvatores, A. Zaetta, C. Girard, M. Delpech, I. Slessarev, J. Tommasi, “Nuclear waste transmutation” *Applied Radiation and Isotopes*, vol. 46, no. 6–7, pp. 681–687, 1995.
- [38] D. Westlén, “Reducing radiotoxicity in the long run” *Progress in Nuclear Energy*, vol. 49, no. 8, pp. 597–605, 2007.
- [39] C. Chabert et al., “Impact of minor actinide transmutation options on interim storage and geological disposal: The French Case,” présenté à : *12th Information Exchange Meeting on Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation*, Prague, République Tchèque, 2012.
- [40] D. Warin, “Status of the French Research Program on Partitioning and Transmutation” *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 44, no. 3, pp. 410–414, 2007.
- [41] T. Abram, S. Ion, “Generation-IV nuclear power: A review of the state of the science” *Energy Policy*, vol. 36, no. 12, pp. 4323–4330, 2008.

- [42] G. L. Fiorini, A. Vasile, "European Commission – 7th Framework Programme: The Collaborative Project on European Sodium Fast Reactor (CP ESFR)" *Nuclear Engineering and Design*, vol. 241, no. 9, pp. 3461–3469, 2011.
- [43] "The Generation IV International Forum." [En ligne]. Disponible : <https://www.gen-4.org/gif/>. [Consulté le 01/12/2014].
- [44] W. Maschek et al., "Accelerator driven systems for transmutation: Fuel development, design and safety" *Progress in Nuclear Energy*, vol. 50, no. 2–6, pp. 333–340, 2008.
- [45] "Myrte." [En ligne]. Disponible : <http://myrte.sckcen.be/>. [Consulté le 19/04/2016].
- [46] *Homogeneous versus Heterogeneous Recycling of Transuranics in Fast Nuclear Reactors*. Paris, France: OECD/NEA PUBLISHING, 2012.
- [47] C. T. Walker, G. Nicolaou, "Transmutation of neptunium and americium in a fast neutron flux: EPMA results and KORIGEN predictions for the superact fuels" *Journal of Nuclear Materials*, vol. 218, no. 2, pp. 129–138, 1995.
- [48] C. Prunier, F. Boussard, L. Koch, M. Coquerelle, S. P. I. D. Ccdex, "Some Specific Aspects of Homogeneous Am and Np Based Fuels Transmutation Through the Outcomes of the Superact Experiment" *Nuclear Technology*, vol. 119, no. 2, pp. 114–118, 1997.
- [49] K. Maeda, S. Sasaki, M. Kato, Y. Kihara, "Short-term irradiation behavior of minor actinide doped uranium plutonium mixed oxide fuels irradiated in an experimental fast reactor" *Journal of Nuclear Materials*, vol. 385, no. 2, pp. 413–418, 2009.
- [50] J. Carmack, K. O. Pasamehmetoglu, *Review of Transmutation Fuel Studies*. Idaho National Laboratory (INL), 2008.
- [51] F. Lebreton et al., "Fabrication and characterization of americium, neptunium and curium bearing MOX fuels obtained by powder metallurgy process" *Journal of Nuclear Materials*, vol. 420, no. 1–3, pp. 213–217, 2012.
- [52] S. Pillon, J. Somers, S. Grandjean, J. Lacquement, "Aspects of fabrication of curium-based fuels and targets" *Journal of Nuclear Materials*, vol. 320, no. 1–2, pp. 36–43, 2003.
- [53] S. Pillon, "3.05 - Actinide-Bearing Fuels and Transmutation Targets," dans : *Comprehensive Nuclear Materials*, R. J. M. Konings, Ed. Oxford: Elsevier, 2012, pp. 109–141.
- [54] R. J. M. Konings, J. L. Kloosterman, "A view of strategies for transmutation of actinides" *Progress in Nuclear Energy*, vol. 38, no. 3–4, pp. 331–334, 2001.
- [55] D. Warin, S. Pillon, "Combustibles et cibles pour la transmutation de déchets radioactifs HAVL," *Techniques de l'ingénieur*. Éditions T.I., 2010.
- [56] R. J. M. Konings, D. Haas, "Fuels and targets for transmutation" *Comptes Rendus Physique*, vol. 3, no. 7–8, pp. 1013–1022, 2002.
- [57] J.-F. Babelot, R. Conrad, R. J. M. Konings, G. Mühling, M. Salvatores, G. Vambenepe, "The EFTTRA experiment on irradiation of Am targets" *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 271–273, pp. 606–609, 1998.
- [58] R. J. M. Konings, R. Conrad, G. Dassel, B. J. Pijlgroms, J. Somers, E. Toscano, "The EFTTRA-T4 experiment on americium transmutation" *Journal of Nuclear Materials*, vol. 282, no. 2–3, pp. 159–170, 2000.
- [59] S. Casalta, H. Matzke, C. Prunier, "A thermodynamic properties study of the americium-oxygen system," dans : *Proceedings Global 95*, Versailles, France, 1995.
- [60] S. Casalta, "Étude des propriétés du système Am-O en vue de la transmutation l'Am<sup>241</sup> en RNR," Université d'Aix-Marseille I, 1996.
- [61] Y. Croixmarie, E. Abonneau, A. Fernandez, R. J. M. Konings, F. Desmoulière, L. Donnet, "Fabrication of transmutation fuels and targets: the ECRIX and CAMIX-COCHIX experience" *Journal of Nuclear Materials*, vol. 320, no. 1–2, pp. 11–17, 2003.
- [62] E. Brunon et al., "The Futurix-FTA experiment in Phénix," présenté à : *Actinide and Fission Product Partitioning & Transmutation - Eighth Information Exchange Meeting*, Las Vegas, Nevada, USA, 2004.

## BIBLIOGRAPHIE

- [63] E. D'Agata et al., "The results of the irradiation experiment HELIOS" *Progress in Nuclear Energy*, vol. 53, no. 6, pp. 748–755, 2011.
- [64] N. Ouvrier, "U-free target recycling: assessment of aqueous reprocessing feasibility," présenté à : *ENC2014*, Marseille, France, 2014.
- [65] *Les déchets radioactifs à haute activité et à vie longue - Recherches et résultats (Axe 1 : Séparation et transmutation des radionucléides à vie longue)*. CEA, 2005.
- [66] D. Prieur, "Elaboration de combustible à base d'oxydes d'uranium et d'américium : modélisation thermodynamique et propriétés des matériaux," Ph.D Thesis, Université de Limoges, 2011.
- [67] T. Delahaye, F. Lebreton, D. Horlait, N. Herlet, P. Dehaut, "Application of the UMACS process to highly dense  $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$  MABB fuel fabrication for the DIAMINO irradiation" *Journal of Nuclear Materials*, vol. 432, no. 1–3, pp. 305–312, 2013.
- [68] E. D'Agata et al., "MARIOS: Irradiation of  $UO_2$  containing 15% americium at well defined temperature" *Nuclear Engineering and Design*, vol. 242, pp. 413–419, 2012.
- [69] F. Lebreton, "Synthèse et caractérisation d'oxydes mixtes d'uranium et d'américium," Université de Limoges, 2014.
- [70] D. Prieur, A. Jankowiah, T. Delahaye, N. Herlet, P. Dehaut, P. Blanchart, "Fabrication and characterisation of  $U_{0.85}Am_{0.15}O_{2-x}$  discs for MARIOS irradiation program" *Journal of Nuclear Materials*, vol. 414, no. 3, pp. 503–507, 2011.
- [71] D. Prieur et al., "Influence of the microstructure on the  $U_{1-y}Am_yO_{2-x}$  ( $y = 0.1; 0.15$ ) pellet macroscopic swelling" *Advances in Science and Technology*, vol. 73, pp. 104–108, 2010.
- [72] D. Prieur et al., "Reactive sintering of  $U_{1-y}Am_yO_{2\pm x}$  in overstoichiometric conditions" *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 32, no. 8, pp. 1585–1591, 2012.
- [73] T. Nishi et al., "Valence state of Am in  $(U_{0.95}Am_{0.05})O_{2.0}$ " *Journal of Nuclear Materials*, vol. 418, no. 1–3, pp. 311–312, 2011.
- [74] M. Vespa, M. Rini, J. Spino, T. Vitova, J. Somers, "Fabrication and characterization of  $(U, Am)O_{2-x}$  transmutation targets" *Journal of Nuclear Materials*, vol. 421, no. 1–3, pp. 80–88, 2012.
- [75] F. Lebreton et al., "Recent progress on minor-actinide-bearing oxide fuel fabrication at CEA Marcoule" *Journal of Nuclear Materials*, vol. 438, no. 1–3, pp. 99–107, 2013.
- [76] D. Prieur et al., "Self-irradiation effects in dense and tailored porosity  $U_{1-y}Am_yO_{2-x}$  ( $y = 0.10; 0.15$ ) compounds" *Journal of Nuclear Materials*, vol. 411, no. 1–3, pp. 15–19, 2011.
- [77] D. Prieur et al., "Local structure and charge distribution in mixed uranium–americium oxides: effects of oxygen potential and Am content" *Inorganic Chemistry*, vol. 50, no. 24, pp. 12437–12445, 2011.
- [78] D. Prieur et al., "Alpha self-irradiation effect on the local structure of the  $U_{0.85}Am_{0.15}O_{2\pm x}$  solid solution" *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 194, pp. 206–211, 2012.
- [79] D. Prieur et al., "Accommodation of multivalent cations in fluorite-type solid solutions: Case of Am-bearing  $UO_2$ " *Journal of Nuclear Materials*, vol. 434, no. 1–3, pp. 7–16, 2013.
- [80] F. Lebreton, R. C. Belin, D. Prieur, T. Delahaye, P. Blanchart, "In situ study of the solid-state formation of  $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$  solid solution" *Inorganic Chemistry*, vol. 51, no. 17, pp. 9369–9375, 2012.
- [81] F. Lebreton, R. C. Belin, T. Delahaye, P. Blanchart, "In-situ X-ray diffraction study of phase transformations in the Am–O system" *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 196, pp. 217–224, 2012.
- [82] F. Lebreton, P. Martin, D. Horlait, R. Bès, M. Bataille, T. Delahaye, "Local structure and charge distribution in new and aged  $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$  fuels for transmutation" *ESRF Report*, vol. CH-3530, 2013.
- [83] E. D'Agata et al., "The results of the irradiation experiment MARIOS on americium transmutation" *Annals of Nuclear Energy*, vol. 62, pp. 40–49, 2013.

- [84] S. Bejaoui, "Americium-Bearing Blanket Separate-effect Experiments: MARIOS and DIAMINO Irradiations," dans : *Proceedings of GLOBAL 2011*, Makuhari, Japan, 2011.
- [85] "ATR NSUF." [En ligne]. Disponible : <https://atrnulf.inl.gov/default.aspx?Page=Reactors&cat=1&Display=5&id=219>. [Consulté le 19/04/2016].
- [86] CEA, "avancees-recherches-separation-transmutation-et-multirecyclage-pu-rnr.pdf," 2015. [En ligne]. Disponible : <http://www.cea.fr/multimedia/Documents/publications/rapports/avancees-recherches-separation-transmutation-et-multirecyclage-pu-rnr.pdf>. [Consulté le 09/08/2016].
- [87] D. Haas, *MOX fuel fabrication experience at Belgonucleaire*. Vienna (Austria): International Atomic Energy Agency, 1997.
- [88] A. D. Smigelskas, E. O. Kirkendall, "Zinc diffusion in alpha brass" *Trans. AIME*, vol. 171, pp. 130–142, 1947.
- [89] J.-F. Cornet, D. Calais, "Etude de L'effet Kirkendall D'apres les Equations de Darken" *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 33, no. 7–9, pp. 1675–1684, 1972.
- [90] F. J. J. van Loo, B. Pieraggi, R. A. Rapp, "Interface migration and the kirkendall effect in diffusion-driven phase transformations" *Acta Metallurgica et Materialia*, vol. 38, no. 9, pp. 1769–1779, 1990.
- [91] A. Paul, "The Kirkendall effect in solid state diffusion," Technische Universiteit Eindhoven, 2004.
- [92] "Collaborative Project for a European Sodium Fast Reactor." [En ligne]. Disponible : <http://www.cp-esfr.eu/>. [Consulté le 22/04/2014].
- [93] T. Delahaye, F. Lebreton, D. Prieur, P. Coste, M. Bataille, "Method for Preparing a Dense Nuclear Fuel Containing at Least One Minor Actinide," Brevet WO2013076083 (A1)2013.
- [94] A. Jankowiak et al., "Method for preparing a porous nuclear fuel containing at least one minor actinide," Brevet WO2011026862 (A1)2011.
- [95] M. Pijolat, C. Brun, F. Valdivieso, M. Soustelle, "Reduction of uranium oxide U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> to UO<sub>2</sub> by hydrogen" *Solid State Ionics*, vol. 101–103, Part 2, pp. 931–935, 1997.
- [96] K. Richter, A. Fernandez, J. Somers, "Infiltration of highly radioactive materials: a novel approach to the fabrication of targets for the transmutation and incineration of actinides" *Journal of Nuclear Materials*, vol. 249, no. 2–3, pp. 121–127, 1997.
- [97] N. Boucharat, A. Fernández, J. Somers, R. J. M. Konings, D. Haas, "Fabrication of zirconia-based targets for transmutation" *Progress in Nuclear Energy*, vol. 38, no. 3–4, pp. 255–258, 2001.
- [98] U. Carvajal-Nunez, D. Prieur, T. Vitova, J. Somers, "Charge Distribution and Local Structure of Americium-Bearing Thorium Oxide Solid Solutions" *Inorganic Chemistry*, vol. 51, no. 21, pp. 11762–11768, 2012.
- [99] D. Prieur et al., "Comparative XRPD and XAS study of the impact of the synthesis process on the electronic and structural environments of uranium–americium mixed oxides" *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 230, pp. 8–13, 2015.
- [100] B. Arab-Chapelet, S. Grandjean, G. Nowogrocki, F. Abraham, "Synthesis of new mixed actinides oxalates as precursors of actinides oxide solid solutions" *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 444–445, pp. 387–390, 2007.
- [101] B. Arab-Chapelet, S. Grandjean, G. Nowogrocki, F. Abraham, "Synthesis and characterization of mixed An(IV)An(III) oxalates (An(IV) = Th, Np, U or Pu and An(III) = Pu or Am)" *Journal of Nuclear Materials*, vol. 373, no. 1–3, pp. 259–268, 2008.
- [102] S. Grandjean et al., "Structure of mixed U(IV)–An(III) precursors synthesized by co-conversion methods (where An = Pu, Am or Cm)" *Journal of Nuclear Materials*, vol. 385, no. 1, pp. 204–207, 2009.
- [103] D. Horlait et al., "Americium-based oxides: dense pellet fabrication from co-converted oxalates" *Journal of Nuclear Materials*, vol. 444, no. 1–3, pp. 181–185, 2014.

## BIBLIOGRAPHIE

- [104] E. Remy et al., "Fabrication of uranium–americium mixed oxide pellet from microsphere precursors: application of CRMP process" *Journal of Nuclear Materials*, vol. 453, no. 1–3, pp. 214–219, 2014.
- [105] P. A. Haas, J. P. Drago, D. L. Million, R. D. Spence, *Development, Design, and Preliminary Operation of a Resin-Feed Processing Facility for Resin-Based Htgr Fuels*. Oak Ridge National Lab., Tenn. (USA), 1978.
- [106] S. Picart, H. Mokhtari, I. Ramière, I. Jobelin, "Preparation of minor actinides targets or blankets by means of ionic exchange resin" *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 9, no. 1, p. 12025, 2010.
- [107] H. Mokhtari, Paris XI Orsay, 2008.
- [108] B. Trémillon, *Les séparations par les résines échangeuses d'ions.*, Gauthier-Villars. 1965.
- [109] F. G. Helfferich, *Ion Exchange*. Courier Corporation, 1962.
- [110] M. Marhol, *Ion Exchangers in Analytical Chemistry. Their Properties and Use in Inorganic Chemistry*, vol. XIV. Comprehensive Analytical Chemistry, 1982.
- [111] F. De Dardel, T. V. Arden, *Ion exchangers*. 2000.
- [112] L. Liberti, F. G. Helfferich, Eds., *Mass Transfer and Kinetics of Ion Exchange*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1983.
- [113] E. Remy, "Étude de la synthèse de sphères d'oxyde d'actinides et/ou de lanthanides et de leur aptitude à la céramisation," Université de Montpellier 2, 2013.
- [114] K. J. Notz, P. A. Haas, J. H. Shaffer, "The Preparation of HTGR Fissile Fuel Kernels by Uranium-Loading of Ion Exchange Resins" *Radiochimica Acta*, vol. 25, no. 3–4, pp. 153–160, 1978.
- [115] J.-M. Haussonne, *Céramiques et verres: principes et techniques d'élaboration*. PPUR presses polytechniques, 2005.
- [116] D. Bernache-Assollant, *Chimie-physique du frittage*. Paris, France: Hermès, 1993.
- [117] M. N. Rahaman, *Ceramic processing and sintering*, 2nd ed. New York: M. Dekker, 2003.
- [118] A. D. Randolph, M. A. Larson, *Theory of particulate processes*. San Diego: Academic Press, 1988.
- [119] L. Bourgeois, P. Dehaut, C. Lemaignan, A. Hammou, "Factors governing microstructure development of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped UO<sub>2</sub> during sintering" *Journal of Nuclear Materials*, vol. 297, no. 3, pp. 313–326, 2001.
- [120] T. R. G. Kutty et al., "Densification behaviour of UO<sub>2</sub> in six different atmospheres" *Journal of Nuclear Materials*, vol. 305, no. 2–3, pp. 159–168, 2002.
- [121] S.-H. Kim, H.-S. Kim, S.-H. Na, C.-Y. Joung, Y.-W. Lee, "Characteristics of large-grained UO<sub>2</sub> and UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub> pellets by Li<sub>2</sub>O doping," dans : *CQCNF-2002*, Hyderabad, Inde, 2002, pp. 398–407.
- [122] D. Lahiri, S. V. R. Rao, G. V. S. H. Rao, R. K. Srivastava, "Study on sintering kinetics and activation energy of UO<sub>2</sub> pellets using three different methods" *Journal of Nuclear Materials*, vol. 357, no. 1–3, pp. 88–96, 2006.
- [123] J. J. Bacmann, G. Cizeron, "Dorn Method in the Study of Initial Phase of Uranium Dioxide Sintering" *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 51, no. 4, pp. 209–212, 1968.
- [124] J. L. Woolfrey, "Effect of Green Density on the Initial-Stage Sintering Kinetics of UO<sub>2</sub>" *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 55, no. 8, pp. 383–389, 1972.
- [125] M. J. Bannister, W. J. Buykx, "The sintering mechanism in UO<sub>2+x</sub>" *Journal of Nuclear Materials*, vol. 64, no. 1–2, pp. 57–65, 1977.
- [126] M. L. Huckabee, T. M. Hare, H. P. Iii, "Rate Controlled Sintering as a Processing Method," dans : *Processing of Crystalline Ceramics*, H. P. III, R. F. Davis, T. M. Hare, Eds. Springer US, 1978, pp. 205–215.

- [127] J. Vidal, M. Zemek, P. Blanchart, "Densification of  $\text{UO}_2$  via Two Step Sintering," dans : *Advances in Sintering Science and Technology II*, S.-J. L. Kang, R. Bordia, E. Olevsky, D. Bouvard, Eds. John Wiley & Sons, Inc., 2012, pp. 173–184.
- [128] P. Dehaut, L. Bourgeois, H. Chevrel, "Activation energy of  $\text{UO}_2$  and  $\text{UO}_{2+x}$  sintering" *Journal of Nuclear Materials*, vol. 299, no. 3, pp. 250–259, 2001.
- [129] T. Nishi, A. Itoh, M. Akabori, Y. Arai, K. Minato, M. Numata, "Thermal conductivity of  $\text{AmO}_{2-x}$ " *Journal of Nuclear Materials*, vol. 373, no. 1–3, pp. 295–298, 2008.
- [130] T. Nishi, A. Itoh, K. Ichise, Y. Arai, "Heat capacities and thermal conductivities of  $\text{AmO}_2$  and  $\text{AmO}_{1.5}$ " *Journal of Nuclear Materials*, vol. In Press, Accepted Manuscript, 2011.
- [131] D. Horlait, F. Lebreton, T. Delahaye, P. Blanchart, "Dilatometric Study of  $\text{U}_{1-x}\text{Am}_x\text{O}_{2\pm\delta}$  Sintering: Determination of Activation Energy" *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 96, no. 11, pp. 3410–3416, 2013.
- [132] L. R. Morss, N. M. Edelstein, J. Fuger, *The chemistry of actinide and transactinide elements*. 2007.
- [133] J. D. Higgs, W. T. Thompson, B. J. Lewis, S. C. Vogel, "Kinetics of precipitation of  $\text{U}_4\text{O}_9$  from hyperstoichiometric  $\text{UO}_{2+x}$ " *Journal of Nuclear Materials*, vol. 366, no. 3, pp. 297–305, 2007.
- [134] S. D. Conradson et al., "Local Structure and Charge Distribution in the  $\text{UO}_2$ - $\text{U}_4\text{O}_9$  System" *Inorganic Chemistry*, vol. 43, no. 22, pp. 6922–6935, 2004.
- [135] K. O. Kvashnina, S. M. Butorin, P. Martin, P. Glatzel, "Chemical State of Complex Uranium Oxides" *Physical Review Letters*, vol. 111, no. 25, p. 253002, 2013.
- [136] B. T. M. Willis, "The defect structure of hyper-stoichiometric uranium dioxide" *Acta Crystallographica Section A*, vol. 34, no. 1, pp. 88–90, 1978.
- [137] G. C. Allen, P. A. Tempest, "The accommodation of oxygen clusters in hyperstoichiometric uranium dioxide and its effects on crystal structure" *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, no. 12, pp. 2673–2677, 1983.
- [138] A. D. Murray, B. T. M. Willis, "A neutron diffraction study of anion clusters in nonstoichiometric uranium dioxide" *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 84, no. 1, pp. 52–57, 1990.
- [139] M. Freyss, T. Petit, J.-P. Crocombette, "Point defects in uranium dioxide: Ab initio pseudopotential approach in the generalized gradient approximation" *Journal of Nuclear Materials*, vol. 347, no. 1–2, pp. 44–51, 2005.
- [140] K. Govers, "Atomic scale simulations of noble gases behaviour in uranium dioxide," Université libre de Bruxelles, 2008.
- [141] B. T. M. Willis, "Positions of the Oxygen Atoms in  $\text{UO}_{2.13}$ " *Nature*, vol. 197, no. 4869, pp. 755–756, 1963.
- [142] K. Teske, H. Ullmann, D. Rettig, "Investigation of the oxygen activity of oxide fuels and fuel-fission product systems by solid electrolyte techniques. Part I: Qualification and limitations of the method" *Journal of Nuclear Materials*, vol. 116, no. 2–3, pp. 260–266, 1983.
- [143] R. D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides" *Acta Crystallographica Section A*, vol. 32, no. 5, pp. 751–767, 1976.
- [144] B. Belbeoch, J. C. Boivineau, P. Perio, "Changements de structure de l'oxyde  $\text{U}_4\text{O}_9$ " *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 28, no. 7, pp. 1267–1275, 1967.
- [145] L. Desgranges, G. Baldinozzi, D. Siméone, H. E. Fischer, "Refinement of the  $\alpha$ - $\text{U}_4\text{O}_9$  crystalline structure: new insight into the  $\text{U}_4\text{O}_9 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8$  transformation" *Inorganic Chemistry*, vol. 50, no. 13, pp. 6146–6151, 2011.
- [146] B. Belbeoch, C. Piekarski, P. Péro, "Structure de  $\text{U}_4\text{O}_9$ " *Acta Crystallographica*, vol. 14, no. 8, pp. 837–843, 1961.
- [147] D. J. M. Bevan, I. E. Grey, B. T. M. Willis, "The crystal structure of  $\beta$ - $\text{U}_4\text{O}_{9-y}$ " *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 61, no. 1, pp. 1–7, 1986.

## BIBLIOGRAPHIE

- [148] J. P. Lauriat, G. Chevrier, J. X. Boucherle, "Space group of  $U_4O_9$  in the beta phase" *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 80, no. 1, pp. 80–93, 1989.
- [149] R. I. Cooper, B. T. M. Willis, "Refinement of the structure of  $\beta-U_4O_9$ " *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography*, vol. 60, no. 4, pp. 322–325, 2004.
- [150] F. Garrido, A. C. Hannon, R. M. Ibberson, L. Nowicki, B. T. M. Willis, "Neutron Diffraction Studies of  $U_4O_9$ : Comparison with EXAFS Results" *Inorganic Chemistry*, vol. 45, no. 20, pp. 8408–8413, 2006.
- [151] L. Desgranges, G. Baldinozzi, G. Rousseau, J.-C. Nièpce, G. Calvarin, "Neutron diffraction study of the in situ oxidation of  $UO_2$ " *Inorganic Chemistry*, vol. 48, no. 16, pp. 7585–7592, 2009.
- [152] F. Garrido, R. M. Ibberson, L. Nowicki, B. T. M. Willis, "Cuboctahedral oxygen clusters in  $U_3O_7$ " *Journal of Nuclear Materials*, vol. 322, no. 1, pp. 87–89, 2003.
- [153] K. Naito, "Phase transitions of  $U_4O_9$ " *Journal of Nuclear Materials*, vol. 51, no. 1, pp. 126–135, 1974.
- [154] L. Nowicki, F. Garrido, A. Turos, L. Thomé, "Polytypic arrangements of cuboctahedral oxygen clusters in  $U_3O_7$ " *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 61, no. 11, pp. 1789–1804, 2000.
- [155] N. Masaki, "Similarities of the atomic arrays in  $U_4O_9$  and  $\gamma-U_3O_7$  structures" *Journal of Nuclear Materials*, vol. 101, no. 1–2, pp. 229–231, 1981.
- [156] B. O. Loopstra, "Neutron diffraction investigation of  $U_3O_8$ " *Acta Crystallographica*, vol. 17, no. 6, pp. 651–654, 1964.
- [157] R. J. Ackermann, A. T. Chang, C. A. Sorrell, "Thermal expansion and phase transformations of the  $U_3O_{8-z}$  phase in air" *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 39, no. 1, pp. 75–85, 1977.
- [158] D. A. Andersson, G. Baldinozzi, L. Desgranges, D. R. Conradson, S. D. Conradson, "Density Functional Theory Calculations of  $UO_2$  Oxidation: Evolution of  $UO_{2+x}$ ,  $U_4O_{9-y}$ ,  $U_3O_7$ , and  $U_3O_8$ " *Inorganic Chemistry*, vol. 52, no. 5, pp. 2769–2778, 2013.
- [159] N. A. Brincat, S. C. Parker, M. Molinari, G. C. Allen, M. T. Storr, "Density functional theory investigation of the layered uranium oxides  $U_3O_8$  and  $U_2O_5$ " *Dalton Trans.*, vol. 44, no. 6, pp. 2613–2622, 2015.
- [160] "Triuranium octoxide," *Wikipedia, the free encyclopedia*. 2015.
- [161] B. O. Loopstra, "The structure of  $\beta-U_3O_8$ " *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, vol. 26, no. 5, pp. 656–657, 1970.
- [162] W. H. Zachariasen, "Crystal chemical studies of the 5f-series of elements. I. New structure types" *Acta Crystallographica*, vol. 1, no. 5, pp. 265–268, 1948.
- [163] D. E. Connolly, "A new interpretation of the X-ray diffraction pattern of Mallinckrodt  $UO_3$ " *Acta Crystallographica*, vol. 12, no. 11, pp. 949–951, 1959.
- [164] M. T. Weller, P. G. Dickens, D. J. Penny, "The structure of  $\delta-UO_3$ " *Polyhedron*, vol. 7, no. 3, pp. 243–244, 1988.
- [165] H. R. Hoekstra, S. Siegel, L. H. Fuchs, J. J. Katz, "The Uranium–Oxygen System:  $UO_{2.5}$  to  $U_3O_8$ " *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 59, no. 2, pp. 136–138, 1955.
- [166] C. Thiriet, R. J. M. Konings, "Chemical thermodynamic representation of  $AmO_{2-x}$ " *Journal of Nuclear Materials*, vol. 320, no. 3, pp. 292–298, 2003.
- [167] P. Gotcu-Freis, J.-Y. Colle, C. Guéneau, N. Dupin, B. Sundman, R. J. M. Konings, "A thermodynamic study of the Pu-Am-O system" *Journal of Nuclear Materials*, vol. 414, no. 3, pp. 408–421, 2011.
- [168] H. Okamoto, "Am-U (americium-uranium)" *Journal of Phase Equilibria*, vol. 20, no. 4, pp. 452–452, 1999.
- [169] H. Okamoto, "Am-O (Americium-Oxygen)" *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, vol. 27, no. 2, pp. 197–197, 2006.

- [170] H. Okamoto, "Am-O (Americium-Oxygen)" *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, vol. 32, no. 6, pp. 572–573, 2011.
- [171] C. Sari, E. Zamorani, "An investigation in the americium oxide system" *Journal of Nuclear Materials*, vol. 37, no. 3, pp. 324–330, 1970.
- [172] T. D. Chikalla, L. Eyring, "Phase relationships in the americium-oxygen system" *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 30, no. 1, pp. 133–145, 1968.
- [173] T. D. Chikalla, *On the nature of the americium-oxygen system: dissociation pressures, related thermodynamic functions, and phase equilibria*, vol. Thèse. .
- [174] D. H. Templeton, C. H. Dauben, "Crystal Structures of Americium Compounds" vol. 75, pp. 4560–4562, 1953.
- [175] C. Hurtgen, J. Fuger, "Self-irradiation effects in americium oxides" *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters*, vol. 13, no. 3–4, pp. 179–188, 1977.
- [176] T. Nishi et al., "Local and electronic structure of Am<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and AmO<sub>2</sub> with XAFS spectroscopy" *Journal of Nuclear Materials*, vol. 401, no. 1–3, pp. 138–142, 2010.
- [177] K. Naito, T. Tsuji, T. Matsui, "An electrical conductivity and X-ray study of a high-temperature transition in U<sub>4</sub>O<sub>9</sub>" *Journal of Nuclear Materials*, vol. 48, no. 1, pp. 58–66, 1973.
- [178] H. R. Hoekstra, A. Santoro, S. Siegel, "The low temperature oxidation of UO<sub>2</sub> and U<sub>4</sub>O<sub>9</sub>" *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 18, pp. 166–178, 1961.
- [179] L. Desgranges et al., "Influence of the U<sub>3</sub>O<sub>7</sub> domain structure on cracking during the oxidation of UO<sub>2</sub>" *Journal of Nuclear Materials*, vol. 402, no. 2–3, pp. 167–172, 2010.
- [180] H. R. Hoekstra, S. Siegel, F. X. Gallagher, "The uranium-oxygen system at high pressure" *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 32, no. 10, pp. 3237–3248, 1970.
- [181] B. O. Loopstra, "The phase transition in  $\alpha$ -U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> at 210°C" *Journal of Applied Crystallography*, vol. 3, no. 2, pp. 94–96, 1970.
- [182] T. L. Markin, E. C. Crouch, "Thermodynamic data for U-Ce-oxides" *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 32, no. 1, pp. 77–82, 1970.
- [183] H. Tagawa, T. Fujino, K. Watanabe, Y. Nakagawa, K. ji Saita, "Oxidation-reduction properties of mixed oxides in the cerium-uranium-oxygen system" *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 54, pp. 138–142, 1981.
- [184] R. Venkata Krishnan et al., "Synthesis, characterization and thermal expansion measurements on uranium–cerium mixed oxides" *Journal of Nuclear Materials*, vol. 414, no. 3, pp. 393–398, 2011.
- [185] F. Schmitz, G. Dean, M. Halachmy, "Application of lattice constant measurements for stoichiometry determination in irradiated U-Pu mixed oxide fuels" *Journal of Nuclear Materials*, vol. 40, no. 3, pp. 325–337, 1971.
- [186] K. Mayer, B. Kanellakopoulos, J. Naegele, L. Koch, "On the valency state of americium in (U<sub>0.5</sub>,Am<sub>0.5</sub>)O<sub>2-x</sub>" *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 213–214, pp. 456–459, 1994.
- [187] F. Lebreton et al., "New insight into self-irradiation effects on local and long-range structure of uranium–americium mixed oxides (through XAS and XRD)" *Inorganic Chemistry*, vol. 53, no. 18, pp. 9531–9540, 2014.
- [188] L. Van Brutzel, E. Vincent-Aublant, J.-M. Delaye, "Large molecular dynamics simulations of collision cascades in single-crystal, bi-crystal, and poly-crystal UO<sub>2</sub>" *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 267, no. 18, pp. 3013–3016, 2009.
- [189] R. D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides" *Acta Crystallographica Section A*, vol. 32, no. 5, pp. 751–767, 1976.
- [190] M. Gál, P. L. Goggin, J. Mink, "Vibrational spectroscopic studies of uranyl complexes in aqueous and non-aqueous solutions" *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, vol. 48, no. 1, pp. 121–132, 1992.

## BIBLIOGRAPHIE

- [191] M. Nara, H. Torii, M. Tasumi, "Correlation between the Vibrational Frequencies of the Carboxylate Group and the Types of Its Coordination to a Metal Ion: An ab Initio Molecular Orbital Study" *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, no. 51, pp. 19812–19817, 1996.
- [192] M. Kakihana, T. Nagumo, M. Okamoto, H. Kakihana, "Coordination structures for uranyl carboxylate complexes in aqueous solution studied by IR and carbon-13 NMR spectra" *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 91, no. 24, pp. 6128–6136, 1987.
- [193] K. Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*, 4th ed. New York: Wiley, 1986.
- [194] J. Howatson, D. M. Grev, B. Morosin, "Crystal and molecular structure of uranyl acetate dihydrate" *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 37, no. 9, pp. 1933–1935, 1975.
- [195] E. H. Bailey, J. F. W. Mosselmans, P. F. Schofield, "Uranyl acetate speciation in aqueous solutions—an XAS study between 25°C and 250°C" *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 68, no. 8, pp. 1711–1722, 2004.
- [196] B. Arab-Chapelet et al., "Multiscale structural characterizations of Mixed U(IV)–An(III) Oxalates (An(III) = Pu or Am) combining XAS and XRD measurements" *Dalton Transactions*, 2016.
- [197] C. Tamain et al., "Coordination Modes of Americium in the Am<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O Oxalate: Synthesis, Crystal Structure, Spectroscopic Characterizations and Comparison in the M<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O (M = Ln, An) Series" *Inorganic Chemistry*, vol. 55, no. 1, pp. 51–61, 2016.
- [198] A. M. Fedosseev et al., "Americium(III) coordination chemistry: An unexplored diversity of structure and bonding" *Comptes Rendus Chimie*, vol. 13, no. 6–7, pp. 839–848, 2010.
- [199] E. Remy et al., "Fabrication of uranium dioxide ceramic pellets with controlled porosity from oxide microspheres" *Journal of Nuclear Materials*, vol. 448, no. 1–3, pp. 80–86, 2014.
- [200] M. Caisso et al., "Nanostructured gadolinium-doped ceria microsphere synthesis from ion exchange resin: Multi-scale in-situ studies of solid solution formation" *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 218, pp. 155–163, 2014.
- [201] L. H. Jones, "Determination of U–O bond distance in uranyl complexes from their infrared spectra" *Spectrochimica Acta*, vol. 15, pp. 409–411, 1959.
- [202] S. Siegel, H. R. Hoekstra, "An examination of the symmetry of alpha uranium trioxide" *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters*, vol. 7, no. 6, pp. 497–504, 1971.
- [203] C. Greaves, B. E. F. Fender, "The structure of α-UO<sub>3</sub> by neutron and electron diffraction" *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, vol. 28, no. 12, pp. 3609–3614, 1972.
- [204] A. Le Bail, "Whole powder pattern decomposition methods and applications: A retrospection" *Powder Diffraction*, vol. 20, no. 4, pp. 316–326, 2005.
- [205] V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus, "Crystallographic Computing System JANA2006: General features" *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, vol. 229, no. 5, 2014.
- [206] "Neutron Scattering Lengths and cross sections." [En ligne]. Disponible : <https://www.ncnr.nist.gov/resources/n-lengths/elements/nd.html>. [Consulté le 11/06/2016].
- [207] W. H. Zachariasen, "Crystal Radii of the Heavy Elements" *Physical Review*, vol. 73, no. 9, pp. 1104–1105, 1948.
- [208] B. O. Loopstra, "The phase transition in α-U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> at 210°C" *Journal of Applied Crystallography*, vol. 3, no. 2, pp. 94–96, 1970.
- [209] D. Prieur, "Elaboration de combustible à base d'oxydes d'uranium et d'américium : modélisation thermodynamique et propriétés des matériaux," Ph.D Thesis, Université de Limoges, 2011.
- [210] F. Lebreton, "Synthèse et caractérisation d'oxydes mixtes d'uranium et d'américium," Université de Limoges, 2014.
- [211] D. Prieur, A. Jankowiah, T. Delahaye, N. Herlet, P. Dehaut, P. Blanchart, "Fabrication and characterisation of U<sub>0.85</sub>Am<sub>0.15</sub>O<sub>2-x</sub> discs for MARIOS irradiation program" *Journal of Nuclear Materials*, vol. 414, no. 3, pp. 503–507, 2011.

- [212] D. Prieur et al., "Local Structure and Charge Distribution in Mixed Uranium–Americium Oxides: Effects of Oxygen Potential and Am Content" *Inorganic Chemistry*, vol. 50, no. 24, pp. 12437–12445, 2011.
- [213] M. Vespa, M. Rini, J. Spino, T. Vitova, J. Somers, "Fabrication and characterization of (U, Am)O<sub>2-x</sub> transmutation targets" *Journal of Nuclear Materials*, vol. 421, no. 1–3, pp. 80–88, 2012.
- [214] K. Teske, H. Ullmann, D. Rettig, "Investigation of the oxygen activity of oxide fuels and fuel-fission product systems by solid electrolyte techniques. Part I: Qualification and limitations of the method" *Journal of Nuclear Materials*, vol. 116, no. 2–3, pp. 260–266, 1983.
- [215] D. Prieur et al., "Alpha self-irradiation effect on the local structure of the U<sub>0.85</sub>Am<sub>0.15</sub>O<sub>2±x</sub> solid solution" *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 194, pp. 206–211, 2012.
- [216] R. J. McEachern, P. Taylor, "A review of the oxidation of uranium dioxide at temperatures below 400°C" *Journal of Nuclear Materials*, vol. 254, no. 2–3, pp. 87–121, 1998.
- [217] B. T. M. Willis, "The defect structure of hyper-stoichiometric uranium dioxide" *Acta Crystallographica Section A*, vol. 34, no. 1, pp. 88–90, 1978.
- [218] L. Desgranges, G. Baldinozzi, D. Siméone, H. E. Fischer, "Refinement of the α-U<sub>4</sub>O<sub>9</sub> crystalline structure: new insight into the U<sub>4</sub>O<sub>9</sub> → U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> transformation" *Inorganic Chemistry*, vol. 50, no. 13, pp. 6146–6151, 2011.
- [219] F. Garrido, R. M. Ibberson, L. Nowicki, B. T. M. Willis, "Cuboctahedral oxygen clusters in U<sub>3</sub>O<sub>7</sub>" *Journal of Nuclear Materials*, vol. 322, no. 1, pp. 87–89, 2003.
- [220] R. J. Ackermann, A. T. Chang, C. A. Sorrell, "Thermal expansion and phase transformations of the U<sub>3</sub>O<sub>8-z</sub> phase in air" *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 39, no. 1, pp. 75–85, 1977.
- [221] V. J. Tennery, T. G. Godfrey, "Oxidation Properties of (U, Pu)O<sub>2</sub> Solid Solutions" *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 56, no. 3, pp. 129–133, 1973.
- [222] L. E. Thomas, R. E. Einziger, H. C. Buchanan, "Effect of fission products on air-oxidation of LWR spent fuel" *Journal of Nuclear Materials*, vol. 201, pp. 310–319, 1993.
- [223] U. Benedict, "X-ray study of (U, Pu)<sub>3</sub>O<sub>8</sub>" *Journal of Nuclear Materials*, vol. 35, no. 3, pp. 356–361, 1970.
- [224] B. Belbeoch, C. Piekarski, P. Pério, "Structure de U<sub>4</sub>O<sub>9</sub>" *Acta Crystallographica*, vol. 14, no. 8, pp. 837–843, 1961.
- [225] J. S. Anderson, J. O. Sawyer, H. W. Worner, G. M. Willis, M. J. Bannister, "Decomposition of Uranium Dioxide at its Melting Point" *Nature*, vol. 185, no. 4717, pp. 915–916, 1960.
- [226] P. Murray, S. Pugh, J. Williams, "Uranium dioxide as a reactor fuel," dans : *Symposium technique des éléments combustibles*, vol. 7546, 1957, p. 432.
- [227] L. Roberts, L. Russell, A. A. t AJ Walter, M. Rand, "The Actinide Oxides" *A/Conf*, vol. 28, 1958.
- [228] I. A. Menzies, K. N. Strafford, "The oxidation of uranium-based ceramics—I. The behaviour of stoichiometric UO<sub>2</sub> in carbon dioxide" *Corrosion Science*, vol. 3, no. 4, pp. 193–206, 1963.
- [229] B. Sahoo, D. Patnaik, "Carbonates of Uranium" *Nature*, vol. 185, no. 4714, pp. 683–683, 1960.
- [230] R. J. McEachern, "A review of kinetic data on the rate of U<sub>3</sub>O<sub>7</sub> formation on UO<sub>2</sub>" *Journal of Nuclear Materials*, vol. 245, no. 2–3, pp. 238–247, 1997.
- [231] M. Caisso et al., "Nanostructured gadolinium-doped ceria microsphere synthesis from ion exchange resin: Multi-scale in-situ studies of solid solution formation" *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 218, pp. 155–163, 2014.
- [232] C. Li, Y. Sakata, T. Arai, K. Domen, K. Maruya, T. Onishi, "Carbon monoxide and carbon dioxide adsorption on cerium oxide studied by Fourier-transform infrared spectroscopy. Part 1.— Formation of carbonate species on dehydroxylated CeO<sub>2</sub>, at room temperature" *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, vol. 85, no. 4, pp. 929–943, 1989.

## BIBLIOGRAPHIE

- [233] N. Zakowsky, S. Williamson, J. T. S. Irvine, "Elaboration of CO<sub>2</sub> tolerance limits of BaCe<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3- $\delta$</sub>  electrolytes for fuel cells and other applications" *Solid State Ionics*, vol. 176, no. 39–40, pp. 3019–3026, 2005.
- [234] Y. Kinemuchi, K. Watari, "Dilatometer analysis of sintering behavior of nano-CeO<sub>2</sub> particles" *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 28, no. 10, pp. 2019–2024, 2008.
- [235] M. N. Rahaman, *Ceramic processing and sintering*, 2nd ed. New York: M. Dekker, 2003.
- [236] J.-M. Haussonne, *Céramiques et verres: principes et techniques d'élaboration*. PPUR presses polytechniques, 2005.
- [237] D. Walter, "Primary Particles – Agglomerates – Aggregates," dans : *Nanomaterials*, D. F. (DFG), Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013, pp. 9–24.
- [238] D. Z. de Florio, V. Esposito, E. Traversa, R. Muccillo, F. C. Fonseca, "Master sintering curve for Gd-doped CeO<sub>2</sub> solid electrolytes" *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 97, no. 1, pp. 143–147, 2009.
- [239] C. Herring, "Effect of Change of Scale on Sintering Phenomena" *Journal of Applied Physics*, vol. 21, no. 4, pp. 301–303, 1950.
- [240] J. Liang, Q. Zhu, Z. Xie, W. Huang, C. Hu, "Low-temperature sintering behaviors of nanosized Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> powder synthesized by co-precipitation combined with supercritical drying" *Journal of Power Sources*, vol. 194, no. 2, pp. 640–645, 2009.
- [241] F. S. Yen, H. L. Wen, Y. T. Hsu, "Crystallite size growth and the derived dilatometric effect during  $\theta$ - to  $\alpha$ -phase transformation of nano-sized alumina powders" *Journal of Crystal Growth*, vol. 233, no. 4, pp. 761–773, 2001.
- [242] T. Delahaye, M. Caisso, S. Picart, "Procédé de préparation d'un substrat en céramique oxyde mettant en oeuvre une résine échangeuse d'ions," Brevet 1354.
- [243] T. Delahaye, M. Caisso, S. Picart, "Procédé de préparation d'un matériau composite du type cermet mettant en oeuvre une résine échangeuse d'ions," Brevet 1373.
- [244] P. a. M. Dirac, "The Quantum Theory of the Emission and Absorption of Radiation" *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, vol. 114, no. 767, pp. 243–265, 1927.
- [245] J. Orear, E. Fermi, A. H. Rosenfeld, Schluter, Robert A, *Nuclear physics: a course given by Enrico Fermi at the University of Chicago*. Chicago: University of Chicago Press, 1974.
- [246] M. Newville, "IFEFFIT: interactive XAFS analysis and FEFF fitting" *Journal of Synchrotron Radiation*, vol. 8, no. 2, pp. 322–324, 2001.
- [247] B. Ravel, M. Newville, "ATHENA , ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT" *Journal of Synchrotron Radiation*, vol. 12, no. 4, pp. 537–541, 2005.
- [248] J. J. Rehr, J. J. Kas, F. D. Vila, M. P. Prange, K. Jorissen, "Parameter-free calculations of X-ray spectra with FEFF9" *Physical chemistry chemical physics: PCCP*, vol. 12, no. 21, pp. 5503–5513, 2010.
- [249] H. E. Swanson, E. Tatge, United States, *Standard X-ray diffraction powder patterns. Vol. I, Data for 54 inorganic substances*. Washington, D.C.: National Bureau of Standards, 1953.
- [250] L. S. Dubrovinsky, S. K. Saxena, "Thermal Expansion of Periclase (MgO) and Tungsten (W) to Melting Temperatures" *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 24, no. 8, pp. 547–550, 1997.
- [251] K. Wang, R. R. Reeber, "The role of defects on thermophysical properties: Thermal expansion of V, Nb, Ta, Mo and W" *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 23, no. 3, pp. 101–137, 1998.
- [252] J. Rodríguez-Carvajal, "Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction" *Physica B: Condensed Matter*, vol. 192, no. 1–2, pp. 55–69, 1993.
- [253] A. Le Bail, "Whole powder pattern decomposition methods and applications: A retrospection" *Powder Diffraction*, vol. 20, no. 4, pp. 316–326, 2005.

- [254] V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus, "Crystallographic Computing System JANA2006: General features" *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, vol. 229, no. 5, 2014.
- [255] P. Gravereau, "Introduction à la pratique des rayons X par les poudres," 2012.
- [256] H. M. Rietveld, "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures" *Journal of Applied Crystallography*, vol. 2, no. 2, pp. 65–71, 1969.
- [257] J. I. Langford, "A rapid method for analysing the breadths of diffraction and spectral lines using the Voigt function" *Journal of Applied Crystallography*, vol. 11, no. 1, pp. 10–14, 1978.
- [258] A. I. Y. Tok, L. H. Luo, F. Y. C. Boey, "Carbonate Co-precipitation of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped CeO<sub>2</sub> solid solution nano-particles" *Materials Science and Engineering: A*, vol. 383, no. 2, pp. 229–234, 2004.



# TABLE DES MATIERES

<b>REMERCIEMENTS</b> .....	<b>5</b>
<b>SOMMAIRE</b> .....	<b>11</b>
<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>15</b>
<b>AVANT-PROPOS</b> .....	<b>19</b>
<b>Chapitre I : BIBLIOGRAPHIE</b> .....	<b>21</b>
<b>1. Introduction sur le cycle du combustible nucléaire</b> .....	<b>21</b>
1.1. Le cycle nucléaire français [30–32] .....	21
1.2. Le combustible nucléaire - Fabrication du combustible UOX .....	21
1.3. Irradiation et retraitement du combustible nucléaire [33–35] .....	22
1.4. La séparation/transmutation des actinides mineurs .....	24
1.4.1. Contexte .....	24
1.4.2. Le principe de séparation-transmutation .....	25
1.4.3. La transmutation en mode homogène .....	25
1.4.4. La transmutation en mode hétérogène en matrices inertes .....	26
1.4.5. La transmutation en mode hétérogène en CCAM .....	27
1.5. Conclusion .....	28
<b>2. Les différents modes de fabrication des CCAM</b> .....	<b>30</b>
2.1. Voie classique : métallurgie des poudres .....	30
2.1.1. Double co-broyage (type MIMAS) .....	30
2.1.2. Procédé UMACS – Densification par frittage conventionnel .....	32
2.1.3. Fabrication de composés à microstructure contrôlée .....	33
2.1.4. Conclusion sur les voies poudres et vision à long terme .....	35
2.2. Voies innovantes .....	35
2.2.1. Procédé INRAM (sol-gel/infiltration) .....	36
2.2.2. Co-conversion oxalique .....	36
2.2.3. Conclusion .....	37

<b>3. Le procédé CRMP : voie innovante pour la fabrication des CCAm .....</b>	<b>38</b>
3.1. Le procédé WAR ( <i>Weak Acid Resin</i> ) .....	38
3.1.1. Historique .....	38
3.1.2. Propriétés des résines échangeuses d'ions .....	38
3.1.3. Caractéristiques d'un échange d'ions .....	40
3.2. Protocole pour la synthèse de résines échangeuses d'ions chargées en actinides .....	42
3.2.1. Préparation de la résine .....	43
3.2.2. Préparation de la solution contenant la charge d'intérêt .....	43
3.2.3. Caractéristiques de la fixation .....	44
3.2.4. Caractéristique de l'échange $H^+ / (UO_2^{2+} - Am^{3+})$ .....	45
3.2.5. Recyclage des solutions après échange .....	45
3.3. Conversion thermique sous air des résines chargées .....	45
3.4. Réduction thermique .....	46
3.5. Mise en forme des microsphères d'oxyde $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ ( $0,10 \leq x \leq 0,20$ ) obtenues via le procédé WAR .....	47
3.6. Conclusion .....	48
<b>4. Densification des composés <math>U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}</math> (<math>0,10 \leq x \leq 0,20</math>) issus du procédé CRMP .....</b>	<b>49</b>
4.1. Généralités sur le frittage [115–117] .....	49
4.1.1. Définition .....	49
4.1.2. Les différents stades de frittage .....	49
4.1.3. Mécanismes de frittage .....	50
4.2. Mécanismes de frittage pour les oxydes d'uranium et d'américium .....	51
4.3. Etat de l'art sur le frittage des pastilles obtenues par le procédé CRMP .....	52
4.4. Conclusion .....	53
<b>5. Les oxydes à base d'actinides .....</b>	<b>55</b>
5.1. Propriétés des oxydes simples à base d'uranium .....	55
5.1.1. Diagramme de phases du système U-O .....	55
5.1.2. Structure des oxydes simples à base d'uranium .....	56
5.2. Propriétés des oxydes simples à base d'américium .....	60
5.2.1. Diagramme de phases Am-O .....	60

5.2.2. Structure des oxydes simples à base d'américium.....	61
5.2.3. Paramètres de maille des phases à base d'U et d'Am .....	62
5.3. Propriétés des oxydes mixtes à base d'U et d'Am.....	62
5.3.1. Caractérisations structurales.....	62
5.3.2. Variations du paramètre de maille .....	63
5.4. Effets de l'auto-irradiation des oxydes à base d'Am .....	64
5.5. Conclusion.....	64
<b>6. Conclusion du chapitre I.....</b>	<b>65</b>
 <b>Chapitre II : ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES DE LA RESINE ECHANGEUSE D'IONS CARBOXYLIQUE CHARGEE EN CATIONS ACTINIDES</b>	
<b>1. Caractérisation de la résine uniquement chargée en cations uranyles .....</b>	<b>67</b>
1.1. Chargement de la résine en cations $UO_2^{2+}$ .....	67
1.1.1. Paramètres de synthèse .....	68
1.1.2. Caractéristiques de la résine après échange ionique .....	69
1.1.3. Dispersion des cations dans la résine .....	70
1.2. Caractérisations structurales de la résine chargée en cations $UO_2^{2+}$ .....	70
1.2.1. Spectroscopie infra-rouge : comparaison et étude des liaisons dans la résine avant et après chargement en cations $UO_2^{2+}$ .....	71
1.2.2. Spectroscopie d'absorption des rayons X : étude de l'environnement local et de la valence du cation $UO_2^{2+}$ dans la résine.....	73
1.3. Modélisation de l'environnement du cation uranyle .....	80
1.3.1. Présentation du complexe autour du cation $UO_2^{2+}$ .....	80
1.3.2. Affinement EXAFS obtenu à partir de la structure calculée.....	82
1.4. Bilan.....	84
<b>2. Caractérisation de la résine mixte chargée en cations uranyles et américium .....</b>	<b>85</b>
2.1. Chargement de la résine en cations $UO_2^{2+}$ et $Am^{3+}$ .....	85
2.1.1. Paramètres de synthèse .....	85
2.1.2. Caractéristiques de la résine après échange ionique .....	86
2.2. Caractérisations structurales de la résine chargée en cations $UO_2^{2+}$ et $Am^{3+}$ par spectroscopie d'absorption des rayons X.....	87
2.2.1. XANES .....	88

2.2.2. EXAFS.....	91
2.3. Bilan.....	99
<b>3. Conclusion du chapitre II .....</b>	<b>100</b>
<b>Chapitre III : CONVERSION THERMIQUE DES RESINES CHARGEES SOUS ATMOSPHERE OXYDANTE .....</b>	<b>103</b>
<b>1. Caractérisation structurale en température de la conversion thermique sous air .....</b>	<b>103</b>
1.1. Diffraction des rayons X à haute température - DRX-HT.....	104
1.1.1. Conditions expérimentales.....	104
1.1.2. Résultats .....	104
1.2. Spectroscopie d'absorption des rayons X en température .....	105
1.2.1. Conditions expérimentales.....	105
1.2.2. Résultats .....	108
1.3. Bilan de l'étude en température .....	111
<b>2. Oxyde (U<sub>1-x</sub>Am<sub>x</sub>)<sub>3</sub>O<sub>8</sub> formé à l'issue de la conversion thermique sous air.....</b>	<b>112</b>
2.1. Etude structurale .....	112
2.1.1. Détermination des caractéristiques du sous-réseau cationique par DRX .....	112
2.1.2. Etude du sous-réseau anionique par affinement couplé neutrons/DRX – utilisation de l'oxyde simulant U <sub>2,70</sub> Nd <sub>0,30</sub> O <sub>8</sub> .....	118
2.2. Spectroscopie d'absorption des rayons X.....	122
2.2.1. XANES .....	122
2.2.2. EXAFS.....	125
<b>3. Conclusion du chapitre III .....</b>	<b>133</b>
<b>Chapitre IV : FORMATION DE LA SOLUTION SOLIDE U<sub>1-x</sub>Am<sub>x</sub>O<sub>2±δ</sub> (0,10 ≤ x ≤ 0,20) SOUS ATMOSPHERE REDUCTRICE.....</b>	<b>137</b>
<b>1. Caractérisation structurale en température de la réduction du composé U<sub>0,90</sub>Am<sub>0,10</sub>O<sub>2±δ</sub>.....</b>	<b>137</b>
1.1. Diffraction des rayons X en température.....	138
1.1.1. Conditions expérimentales.....	138
1.1.2. Résultats .....	138
1.2. Spectroscopie d'absorption des rayons X : XANES en température.....	140
1.2.1. Conditions expérimentales.....	140

1.2.2. Résultats .....	141
1.3. Bilan de l'étude en température .....	145
<b>2. Caractérisation du composé <math>U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}</math>.....</b>	<b>146</b>
2.1. Etude structurale du sous-réseau cationique par DRX.....	146
2.2. Spectroscopie d'absorption des rayons X.....	147
2.2.1. XANES .....	148
2.2.2. EXAFS.....	155
2.2.3. Bilan .....	159
<b>3. Suivi de la ré-oxydation du composé <math>U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}</math> par DRX-HT .....</b>	<b>161</b>
<b>4. Conclusion du chapitre IV .....</b>	<b>168</b>
 <b>Chapitre V : IDENTIFICATION DES MECANISMES DE FRITTAGE IMPLIQUES DANS LA DENSIFICATION DE PASTILLES D'<math>U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}</math> (<math>0,10 \leq x \leq 0,20</math>) ELABOREES PAR LE PROCEDE CRMP .....</b>	
<b>1. Densification d'une pastille d'<math>U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}</math> obtenue via le procédé CRMP .....</b>	<b>171</b>
1.1. Comportement au frittage en cycle dynamique.....	171
1.2. Propriétés chimiques des microsphères et influence sur le frittage d'une pastille d' $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$ .....	174
<b>2. Choix de l'oxyde <math>Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}</math> utilisé comme simulant .....</b>	<b>176</b>
2.1. Caractéristiques chimiques des précurseurs $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$ .....	177
2.2. Propriétés microstructurales des microsphères $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$ et comparaison aux microsphères $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$ .....	179
2.3. Première étude dilatométrique du frittage d'une pastille crue issue du pressage des microsphères $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$ .....	181
<b>3. Etude microstructurale de la densification d'une pastille issue de la compaction de microsphères de <math>Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}</math> .....</b>	<b>184</b>
3.1. Caractérisation multi-échelle des précurseurs sphériques .....	184
3.2. Influence de la température de conversion thermique des précurseurs en microsphères d'oxyde $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$ .....	187
3.3. Influence de la pression de compaction.....	197
3.4. Bilan de l'étude microstructurale sur simulants $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$ .....	204
<b>4. Conclusion du chapitre V .....</b>	<b>206</b>

<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>209</b>
<b>ANNEXES .....</b>	<b>217</b>
<b>1. Préparations des synthèses à base de résine carboxylique protonée.....</b>	<b>217</b>
1.1. Lavage de la résine .....	217
1.2. Capacités d'échange des résines .....	218
1.2.1. Capacités volumique et massique de la résine chargée en proton .....	218
<b>2. Techniques expérimentales et caractérisations .....</b>	<b>219</b>
2.1. Spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) .....	219
2.1.1. Principe .....	219
2.1.2. Conditions de mesures .....	222
2.1.3. Conditions d'affinement des spectres EXAFS .....	223
2.2. Diffraction des rayons X .....	224
2.2.1. Equipement et conditions de mesures à $T_a$ .....	224
2.2.2. Equipement et conditions de mesures à HT sur échantillon radioactif .....	225
2.2.3. Equipement et conditions de mesures à HT sur échantillon inactif .....	226
2.2.4. Traitement des données .....	226
2.3. Diffraction de neutrons .....	227
2.4. Conversion thermique des microsphères.....	227
2.5. Frittage .....	228
2.5.1. Pressage des pastilles .....	228
2.5.2. Frittage en four .....	228
2.5.3. Dilatométrie .....	228
2.6. Mesures de surface spécifique par méthode B.E.T .....	229
2.7. Microscopie .....	229
2.7.1. Microscopie électronique à balayage.....	229
2.7.2. Microscopie électronique à transmission .....	229
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>231</b>
<b>TABLE DES MATIERES.....</b>	<b>245</b>

<b>TABLE DES ILLUSTRATIONS.....</b>	<b>253</b>
<b>TABLE DES TABLEAUX.....</b>	<b>263</b>
<b>RESUME/ABSTRACT .....</b>	<b>266</b>



# TABLE DES ILLUSTRATIONS

Figure I-1. Contributions à la radiotoxicité (exprimée en Sv par tonne initiale d'uranium) d'un combustible usé [34], à gauche, et radiotoxicité relative de colis ultimes de déchets en fonction des composants incorporés, à droite [35].	24
Figure I-2. Schéma de principe du procédé de co-broyage/frittage réactif utilisé pour la fabrication de pastilles denses d' $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ ( $0,10 \leq x \leq 0,20$ ).	31
Figure I-3. Schéma de principe du procédé UMACS.	33
Figure I-4. Schéma de principe du procédé de fabrication de pastilles d' $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ ( $0,10 \leq x \leq 0,20$ ) à porosité contrôlée.	34
Figure I-5. Micrographies optiques d'un échantillon à porosité contrôlée d' $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$ fritté pendant 4 h à 2023 K sous un potentiel d'oxygène de $-520 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [66].	35
Figure I-6. Résine échangeuse de cations de type carboxylique réticulée par le divinylbenzène et protonée au niveau des groupes fonctionnels $\text{COO}^-$ .	39
Figure I-7. Morphologies de résines échangeuses d'ions : en haut, structure gel et, en bas, structure macroporeuse.	40
Figure I-8. Isotherme d'échange d'ions reportant la fraction ionique équivalente dans la résine $\bar{x}_A$ , par rapport à celle en solution $x_A$ .	41
Figure I-9. Analyse thermogravimétrique de la décomposition de la résine sous air avec suivi des gaz émis : à gauche, courbes ATG/DSC, et à droite, courbes ATG et suivi des gaz $\text{CO}_2(\text{g})$ , $\text{CO}(\text{g})$ et $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ .	46
Figure I-10. Micrographies en mode électrons secondaires, obtenues sur des sphères d'oxyde mixte réduit de composition $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$ [113].	47
Figure I-11. Photographie d'un moule tricoquille utilisé pour le pressage uniaxial de pastilles à base d'U et d'Am en caisson blindé.	48
Figure I-12. Description schématique des six mécanismes de frittage [117].	50
Figure I-13. courbe dilatométrique d'une pastille d' $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$ obtenue par pressage de microsphères issues du procédé CRMP.	53
Figure I-14. Diagramme de phases O/U ( $2 \leq O/U \leq 3$ ) [132].	55
Figure I-15. Système binaire U-O ( $1,9 < O/U < 2,4$ ) proposé par Higgs et al. [133].	56
Figure I-16. Motif d'une maille de structure de fluorine $\text{UO}_2$ . Les anions d'oxygène sont représentés en vert, les cations d'uranium en gris.	56

## TABLE DES ILLUSTRATIONS

Figure I-17. Représentation graphique du cluster 2:2:2 selon Willis [136], à gauche, et Govers [140], à droite. Les atomes d'uranium en positions définies (4a) sont en bleu, les atomes d'oxygène en positions normales (8c) en orange, les atomes d'oxygène déplacés en (32f) selon la direction $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$ (ligne jaune) en jaune et les atomes d'oxygènes déplacés en (48i) selon la direction $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$ (ligne violette) en rose. ....	57
Figure I-18. Représentation des cuboctaèdres d'oxygène selon Bevan et al. [147], à gauche, et Garrido et al. [152], à droite. Dans la représentation de gauche, les positions notées c représentent les anions à $z = 0$ et celles notées c' ceux à $z = \pm 0,38$ . ....	58
Figure I-19. Comparaison de la structure fluorine d' $\text{UO}_2$ , à gauche, et d'un cuboctaèdre d'anions formé à partir de six antiprismes carrés de la structure $\beta\text{-U}_4\text{O}_9$ d'après Desgranges et al. [145]. Les cations d'uranium sont en gris, les anions d'oxygène en rouge et la position centrale du cuboctaèdre en jaune. ....	59
Figure I-20. Motif d'une maille la phase $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ de groupe d'espace $C2mm$ . Les anions d'oxygène sont représentés en rouge, les cations d'uranium en vert (site U1) et en gris (site U2) [160]. ....	60
Figure I-21. Diagramme de phases Am-O (à $P = 1$ atm) selon Thiriet et Konings [166]; (A : $\text{Am}_2\text{O}_3$ de type A, C : $\text{Am}_2\text{O}_3$ de type C, C' : $\text{AmO}_{1,62}$ , F, F1 et F2 : $\text{AmO}_{2-\delta}$ ). ....	61
Figure I-22. Paramètres de maille des composés de formule chimique $\text{U}_{1-x}\text{Am}_x\text{O}_{2+\delta}$ en fonction de la teneur en Am ; la ligne en pointillés correspond à la loi de Vegard entre $\text{UO}_2$ et $\text{AmO}_2$ ; (les symboles pleins correspondent à des rapports O/M estimés proches de 2,00) [67,74,77,176,186]. ....	63
Figure II-1. Photographie présentant une colonne BIORAD utilisée pour l'échange ionique considéré $\text{UO}_2^{2+}/\text{H}^+$ , remplie préalablement de microsphères de résine lavées. ....	68
Figure II-2. Spectres IR enregistrés en transmittance sur la résine protonée et sur celle chargée en cations uranyles entre $700$ et $3500\text{ cm}^{-1}$ . ....	71
Figure II-3. Spectres IR enregistrés en transmittance sur la résine protonée et sur celle chargée en cations uranyles entre $700$ et $2000\text{ cm}^{-1}$ . ....	72
Figure II-4. Schéma présentant les deux possibilités de complexation envisagées pour une résine carboxylique protonée à partir du groupement acétate – l'espèce X en vert représente un cation indéterminé. ....	73
Figure II-5. Diagramme de DRX sur poudre enregistré sur l'acétate d'uranyle. Le bruit de fond et la contribution de la raie $\text{K}\alpha_2$ du cuivre ont été retirés à l'aide du logiciel EVA. ....	75
Figure II-6. Spectres XANES normalisés enregistrés à $15\text{ K}$ au seuil $\text{L}_{III}$ de l'U pour la résine carboxylique chargée en cations uranyles, en gris, ainsi que pour la référence acétate en vert. ....	76
Figure II-7. Dérivées des spectres XANES normalisés enregistrés à $15\text{ K}$ au seuil $\text{L}_{III}$ de l'U pour la résine carboxylique chargée en cations uranyles, en gris, ainsi que pour la référence acétate en vert. ....	76

Figure II-8. Spectre EXAFS pondéré en $k^2$ de la résine chargée en cations uranyles, enregistré au seuil $L_{III}$ de l'U. Le spectre expérimental est tracé en points rouges. L'affinement est en ligne continue noire.....	78
Figure II-9. Transformée du spectre EXAFS pondéré en $k^2$ de la résine chargée en cations uranyles, enregistré au seuil $L_{III}$ de l'U. Les données expérimentales sont tracées en points rouges. L'affinement est en ligne continue noire.....	78
Figure II-10. Schéma caractérisant les chaînes moléculaires au sein de la résine échangeuse d'ions de type carboxylique, ici chargée en cations $H^+$ pour l'échange avec les espèces $UO_2^{2+}$ .....	80
Figure II-11. Structure calculée obtenue pour définir l'environnement de l'élément U complexé dans la résine par modélisation, prenant en compte les résultats de spectroscopies IR et de XAS et représentant le modèle le plus stable en terme de gêne stérique. La nomenclature atomique est la suivante : vert – U ; rouge – O ; gris – C ; blanc – H ; liaison orange : simple ; liaison bleue : double.	81
Figure II-12. Spectre EXAFS pondéré en $k^2$ de la résine chargée en cations uranyles, enregistré au seuil $L_{III}$ de l'U. Le spectre expérimental est tracé en points rouges. L'affinement avec l'acétate pour modèle est en ligne continue noire. L'affinement réalisé avec les positions calculées est en ligne continue bleue. ....	82
Figure II-13. Transformée de Fourier du spectre EXAFS pondéré en $k^2$ de la résine chargée en cations uranyles, enregistré au seuil $L_{III}$ de l'U. Les données expérimentales sont tracées en points rouges. L'affinement avec l'acétate pour modèle est en ligne continue noire. L'affinement réalisé avec les positions calculées est en ligne continue bleue. ....	83
Figure II-14. Photographie présentant une colonne BIORAD utilisée pour le chargement de la résine protonée en cations $UO_2^{2+}$ et $Am^{3+}$ , remplie préalablement de microsphères de résine lavées. ....	85
Figure II-15. Spectres XANES normalisés enregistrés à $T_a$ au seuil $L_{III}$ de l'U pour la résine carboxylique chargée en cations $UO_2^{2+}$ et $Am^{3+}$ , en noir, ainsi que pour la référence acétate en vert.	89
Figure II-16. Dérivées des spectres XANES normalisés enregistrés à $T_a$ au seuil $L_{III}$ de l'U pour la résine carboxylique chargée en cations $UO_2^{2+}$ et $Am^{3+}$ , en noir, ainsi que pour la référence acétate en vert.....	89
Figure II-17. Spectres XANES normalisés enregistrés à $T_a$ au seuil $L_{III}$ de l'Am pour la résine carboxylique chargée en cations $UO_2^{2+}$ et $Am^{3+}$ , en noir, ainsi que pour deux références : l'oxyde $AmO_2$ (rouge) et un oxalate d'(U,Am) (gris). ....	90
Figure II-18. Dérivées des spectres XANES normalisés enregistrés à $T_a$ au seuil $L_{III}$ de l'Am pour la résine carboxylique chargée en cations $UO_2^{2+}$ et $Am^{3+}$ , en noir, ainsi que pour deux références : l'oxyde $AmO_2$ (rouge) et un oxalate d'(U,Am) (gris). ....	91
Figure II-19. Spectre EXAFS pondéré en $k^2$ pour résine chargée en cations uranyles et américium, enregistré au seuil $L_{III}$ de l'U. Le spectre expérimental est tracé en points rouge. L'affinement réalisé avec les positions calculées est en ligne continue bleue. ....	93

## TABLE DES ILLUSTRATIONS

Figure II-20. Transformée de Fourier du spectre EXAFS pondéré en $k^2$ pour résine chargée en cations uranyles et américium, enregistré au seuil $L_{III}$ de l'U. Les données expérimentales sont tracées en points rouge. L'affinement réalisé avec les positions calculées est en ligne continue bleue.....	94
Figure II-21. Spectre EXAFS pondéré en $k^2$ pour résine chargée en cations uranyles et américium, enregistré au seuil $L_{III}$ de l'Am. Le spectre expérimental est tracé en points rouge. L'affinement réalisé est en ligne continue noire.....	96
Figure II-22. Transformée de Fourier du spectre EXAFS pondéré en $k^2$ pour résine chargée en cations uranyles et américium, enregistré au seuil $L_{III}$ de l'Am. Le spectre expérimental est tracé en points rouge. L'affinement réalisé est en ligne continue noire.....	97
Figure II-23. Structure calculée obtenue pour définir l'environnement du cation Am complexé dans la résine par modélisation, prenant en compte les résultats de l'EXAFS et confirmant la chélation par trois ligands COO bidentés. La nomenclature atomique est la suivante : vert – Am ; rouge – O ; gris – C ; blanc – H.....	98
Figure III-1. Carte d'iso-intensité issue des diagrammes de DRX sur poudre obtenus pendant la conversion thermique sous air des résines chargées en U et Am préalablement broyées – les pics indexés avec une * sont attribués à la phase oxyde formée.....	105
Figure III-2. Photographie du filament de tungstène-platine utilisé pour la chauffe. La microsphère de résine est initialement fixée dans le trou central. ....	106
Figure III-3. Photographie du filament en cours de chauffe, inséré dans le four sous atmosphère contrôlée.....	107
Figure III-4. Photographie de l'expérience de XAS en température installée sur la ligne synchrotron INE à ANKA. La boîte en Plexiglas® est visible autour du four dans lequel est fixé le filament chauffant.....	108
Figure III-5. Spectres XANES normalisés enregistrés au seuil de l'U $L_{III}$ sur une microsphère de résine chargée en U et Am, de la température ambiante à 1000 K.....	109
Figure III-6. Spectres XANES normalisés enregistrés au seuil de l'Am $L_{III}$ sur une microsphère de résine chargée en U et Am, de la température ambiante à 1000 K.....	110
Figure III-7. Diagramme de DRX sur poudre enregistré sur les microsphères d'oxyde broyées obtenues après la conversion sous air de résines chargées en U et Am – les pics avec une * correspondent à l'or rajouté comme phase étalon. Le bruit de fond et la contribution $K\alpha_2$ ont été retirés à l'aide du logiciel EVA Diffrac <sup>plus</sup> .....	112
Figure III-8. Représentation des premières sphères de coordination anionique et cationique pour l'U en configuration $\alpha$ - $UO_3$ (gauche) et $\alpha'$ - $U_3O_8$ (droite). Atome noir : U central, atome vert : U, atome rouge : O, liaison orange : simple.....	113

Figure III-9. Polyèdres de coordination cationiques (vert) des structures $\alpha$ - $\text{UO}_3$ (gauche) et $\alpha'$ - $\text{U}_3\text{O}_8$ (droite) dans le plan $x0y$ , perpendiculaire à l'axe $c$ . Les atomes d'O sont représentés en rouge aux arêtes.....	113
Figure III-10. Polyèdres de coordination cationiques (vert) des structures $\alpha$ - $\text{UO}_3$ (gauche) et $\alpha'$ - $\text{U}_3\text{O}_8$ (droite) dans le plan $y0z$ , perpendiculaire à l'axe $a$ . Les atomes d'O sont représentés en rouge aux arêtes.....	114
Figure III-11. Polyèdres de coordination autour de l' $\text{U}^{+V}$ (gris) de la structure $\alpha$ - $\text{U}_3\text{O}_8$ , à gauche dans le plan $x0y$ perpendiculaire à l'axe $c$ , et à droite dans le plan $y0z$ perpendiculaire à l'axe $a$ . Les atomes d'O sont représentés en rouge aux arêtes et dans la maille avec les atomes d' $\text{U}^{+VI}$ en vert. ....	115
Figure III-12. (A gauche) Diagramme de diffraction des RX sur poudre enregistré sur des microsphères d'oxyde de type $\alpha$ - $\text{U}_3\text{O}_8$ broyées – les pics avec une * correspondent à la phase ajoutée comme étalon. Le bruit de fond et la contribution $K\alpha_2$ ont été retirés à l'aide du logiciel EVA Diffrac <sup>plus</sup> (A droite) Résultats de l'affinement de LeBail correspondant. Le diagramme expérimental est en noir, le diagramme calculé en rouge, la différence entre les deux en bleu et les positions des pics de Bragg en vert.....	116
Figure III-13. Résultats de l'affinement de Le Bail sur le diagramme de diffraction des RX sur poudre obtenu pour les microsphères d'oxyde après conversion sous air de résines chargées en U et Am. Le diagramme expérimental est en noir, le diagramme calculé en rouge, la différence entre les deux en bleu et les positions des pics de Bragg en vert. ....	117
Figure III-14. Diagramme de diffraction des RX sur poudre et résultats de l'affinement Rietveld obtenu pour les microsphères d'oxyde après conversion sous air de résines chargées en U et Nd. Le diagramme expérimental est en noir, le diagramme calculé en rouge, la différence entre les deux en bleu et les positions des pics de Bragg en vert. Les pics en gris correspondent aux zones exclues associées au porte-échantillon. ....	119
Figure III-15. Diagramme de diffraction neutronique et résultats de l'affinement Rietveld obtenu pour les microsphères d'oxyde après conversion sous air de résines chargées en U et Nd. Le diagramme expérimental est en noir, le diagramme calculé en rouge, la différence entre les deux en bleu et les positions des pics de Bragg en vert. ....	120
Figure III-16. Spectres XANES normalisés enregistrés au seuil de l'Am $L_{III}$ à 15 K – la référence $\text{AmO}_2$ est en gris, l'oxyde mixte $\text{U}_{2,70}\text{Am}_{0,30}\text{O}_8$ est en bleu et la référence oxalate d'(U,Am) est en rouge...	122
Figure III-17. Spectres XANES normalisés enregistrés au seuil de l'U $L_{III}$ à 20 K – la référence $\text{U}_3\text{O}_8$ est en gris, l'oxyde mixte $\text{U}_{2,70}\text{Am}_{0,30}\text{O}_8$ est en bleu and la référence $\text{UO}_3$ est en rouge. ....	123
Figure III-18. Dérivées des spectres XANES normalisés enregistrés au seuil de l'U $L_{III}$ à 20 K – la référence $\text{U}_3\text{O}_8$ est en gris, l'oxyde mixte $\text{U}_{2,70}\text{Am}_{0,30}\text{O}_8$ est en bleu and la référence $\text{UO}_3$ est en rouge. ....	124
Figure III-19. (à gauche) premières sphères de coordination anionique et cationique pour l'U en configuration orthorhombique avec en noir l'atome U absorbeur, en vert les atomes d'U et en rouge	

## TABLE DES ILLUSTRATIONS

les atomes d'O ; (à droite) premières sphères de coordination anionique et cationique pour l'U en configuration orthorhombique où chaque symbole ou couleur différente peut être associée à une distance propre.....	126
Figure III-20. Spectres EXAFS pondérés en $k^2$ pour la référence $U_3O_8$ et l'oxyde mixte $U_{2,7}Am_{0,3}O_8$ . Les spectres expérimentaux sont tracés en points (gris : $U_3O_8$ pur au seuil de l'U $L_{III}$ ; bleu clair et bleu : l'oxyde mixte $U_{2,7}Am_{0,3}O_8$ respectivement aux seuils de l'U $L_{II}$ et Am $L_{III}$ ), les affinements sont en lignes continues noires.....	127
Figure III-21. Transformées de Fourier des spectres EXAFS pondérés en $k^2$ pour la référence $U_3O_8$ et l'oxyde mixte $U_{2,7}Am_{0,3}O_8$ . Les spectres expérimentaux sont tracés en points (gris : $U_3O_8$ pur au seuil de l'U $L_{III}$ ; bleu clair et bleu : l'oxyde mixte $U_{2,7}Am_{0,3}O_8$ respectivement aux seuils de l'U $L_{II}$ et Am $L_{III}$ ), les affinements sont en lignes continues noires.....	128
Figure III-22. (A gauche) Premières sphères de coordination anionique et cationique dans la configuration P-62m – (A droite) Premières sphères de coordination anionique et cationique pour l' $U^{+VI}$ en configuration uranyle avec la présence de doubles liaisons $U=O$ ; atome noir : absorbeur, atome vert foncé : U ou Am, atome vert clair : U, atome rouge : O, liaison orange : simple, liaison bleue : double.....	132
Figure IV-1. Carte d'iso-intensité issue des diagrammes de DRX sur poudre obtenus pendant la réduction sous He- $H_2$ (4%) de l'oxyde mixte $U_{2,70}Am_{0,30}O_8$ .....	139
Figure IV-2. Diagrammes de DRX sur poudre obtenus pendant la réduction sous He- $H_2$ (4 %) de l'oxyde mixte $U_{2,70}Am_{0,30}O_8$ , en fonction de la température, pour le domaine angulaire $25,5^\circ$ - $29^\circ$ ...	140
Figure IV-3. Spectres XANES normalisés enregistrés au seuil de l'U $L_{III}$ sur l'oxyde intermédiaire $U_{2,55}Am_{0,45}O_8$ formé sous air, au cours de la transition gazeuse sous atmosphère réductrice, à cette même température.....	142
Figure IV-4. Spectres XANES normalisés enregistrés au seuil de l'Am $L_{III}$ sur l'oxyde intermédiaire $U_{2,45}Am_{0,45}O_8$ formé sous air, au cours de la transition gazeuse sous atmosphère réductrice, à cette même température.....	143
Figure IV-5. Spectres XANES normalisés enregistrés au seuil de l'U $L_{III}$ sur l'oxyde à base d'U et d'Am pendant la phase de réduction, de 1000 K à 1400 K, amenant à la formation de la solution solide $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$ .....	144
Figure IV-6. Spectres XANES normalisés enregistrés au seuil de l'U $L_{III}$ sur l'oxyde à base d'U et d'Am pendant la phase de réduction, de 1000 K à 1400 K, amenant à la formation de la solution solide $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$ .....	145
Figure IV-7. Diagramme de DRX sur poudre enregistré sur des microsphères d' $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$ obtenues après réduction puis broyées – les pics avec une * correspondent à l'or rajouté comme phase étalon. Les résultats de l'affinement LeBail correspondant sont superposés au diagramme. Le diagramme expérimental est en noir, le diagramme calculé en rouge, la différence entre les deux en bleu et les positions des pics de Bragg en vert.....	146

Figure IV-8. Spectres XANES normalisés enregistrés au seuil $L_{III}$ de l'U pour l'oxyde $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$ après réduction, à 15 K, ainsi que de deux références : les oxydes $UO_2$ et $U_4O_9$ .	148
Figure IV-9. Dérivées des spectres XANES normalisés enregistrés au seuil $L_{III}$ de l'U pour l'oxyde $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$ après réduction, à 15 K, ainsi que de deux références $UO_2$ et $U_4O_9$ .	149
Figure IV-10. Spectres XANES normalisés enregistrés au seuil $L_{III}$ de l'Am de solution solide $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$ après réduction, à 15 K, ainsi que de deux références : l'oxyde $AmO_2$ et un oxalate d'(U,Am).	150
Figure IV-11. Dérivées des spectres XANES normalisés enregistrés au seuil $L_{III}$ de l'Am de solution solide $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$ après réduction, à 15 K, ainsi que de deux références : l'oxyde $AmO_2$ et un oxalate d'(U,Am).	150
Figure IV-12. Vue extérieure du porte-échantillon en acier contenant 2,6 g d' $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$ sous forme de pastilles frittées, avant son installation sur la ligne de diffraction 3T2 du réacteur Orphée au CEA Saclay.	152
Figure IV-13. Diagramme de diffraction de neutrons enregistré sur l'échantillon $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$ – les pics grisés correspondant à la contribution de l'acier du porte-échantillon. Les résultats de l'affinement Rietveld correspondant sont superposés au diagramme. Le diagramme expérimental est en noir, le diagramme calculé en rouge, la différence entre les deux en ligne noire et les positions des pics de Bragg en traits continus.	153
Figure IV-14. Diagramme de diffraction de neutrons enregistré sur l'échantillon $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$ pour la zone encadrée en bleu du diagramme complet (zone 22-44°) – les pics grisés correspondant à la contribution de l'acier du porte-échantillon. Les résultats de l'affinement Rietveld correspondant sont superposés au diagramme. Le diagramme expérimental est en noir, le diagramme calculé en rouge, la différence entre les deux en ligne noire et les positions des pics de Bragg en traits continus.	154
Figure IV-15. Première sphère de coordination anionique et cationique des cations U ou Am dans une structure fluorine. Le code couleur des atomes est le suivant : noir : atome absorbeur U ou Am, rouge : O, vert : U ou Am.	156
Figure IV-16. Spectres EXAFS pondérés en $k^2$ pour le composé $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$ . Les spectres expérimentaux sont tracés en points gris pour le seuil de l'U $L_{II}$ et bleus pour le seuil de l'Am $L_{III}$ . Les affinements sont en lignes continues noires.	157
Figure IV-17. Transformées de Fourier des spectres EXAFS pondérés en $k^2$ pour le composé $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$ . Les spectres expérimentaux sont tracés en points gris pour le seuil de l'U $L_{II}$ et bleus pour le seuil de l'Am $L_{III}$ . Les affinements sont en lignes continues noires.	158
Figure IV-18. Ruban de Pt avec échantillon revenu à température ambiante après ré-oxydation. La transformation de la poudre fine de départ en gros cristaux désolidarisés permet d'expliquer la chute d'intensité.	162
Figure IV-19. Carte d'iso-intensité des diagrammes de DRX (20-35° en $2\theta$ ) en fonction de la température, enregistrés pendant la montée en température et correspondant à la ré-oxydation de	

## TABLE DES ILLUSTRATIONS

l'oxyde $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$ sous air reconstitué. Les pics marqués d'une * correspondent à la phase $\alpha-U_3O_8$ formée autour de 750 K.....	163
Figure IV-20. Diagramme de DRX sur poudre enregistré sur le produit de post ré-oxydation du composé $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$ entre 20 et 36°. Les pics marqués avec une * sont caractéristiques de la phase cubique principale identifiée. ....	165
Figure IV-21. Diagramme de DRX sur poudre enregistré sur le produit de post ré-oxydation du composé $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$ – Les résultats de l'affinement Rietveld correspondant sont superposés au diagramme. Le diagramme expérimental est en noir, le diagramme calculé en rouge, la différence entre les deux en bleu et les positions des pics de Bragg en vert. ....	166
Figure V-1. Courbes dilatométriques en mode dynamique d'une pastille d' $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$ et d' $U_{0,80}Gd_{0,20}O_{2\pm\delta}$ (en encadré) obtenues par pressage à 375 MPa de microsphères issues du procédé CRMP. En pointillé, la courbe de retrait linéaire et en ligne continue la vitesse de retrait linéaire associée.....	172
Figure V-2. Courbes dilatométriques en mode dynamique d'une pastille d' $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$ obtenue via le procédé UMACS [210]. En pointillé, la courbe de retrait linéaire et en ligne continue la vitesse de retrait linéaire associée.....	173
Figure V-3. Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre, et affinement de Le Bail correspondant, enregistré sur des microsphères $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$ broyées, obtenues par le procédé WAR. Le diagramme expérimental est en noir, le diagramme calculé en rouge, la différence entre les deux en bleu et les positions des pics de Bragg en vert. ....	176
Figure V-4. Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre enregistrés à différentes températures pendant la formation du composé $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$ sous air issu de la combustion de résines échangeuses d'ions chargées en $Ce^{3+}$ et $Gd^{3+}$ .....	178
Figure V-5. Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre, enregistré sur des microsphères $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$ broyées, après les trois cycles thermiques successifs (i.e. sous air, sous air et sous air-CO <sub>2</sub> (20 %vol.)). Le bruit de fond et la contribution de la raie $K_{\alpha 2}$ sont retirées par la suite EVA... ..	179
Figure V-6. Micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage en mode électrons secondaires présentant les morphologies des microsphères $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$ (à gauche) et $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$ (à droite) après conversion thermique.....	180
Figure V-7. Courbes dilatométriques d'une pastille $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$ obtenue par pressage à 375 MPa de microsphères issues du procédé CRMP. En pointillé, la courbe de retrait linéaire et en trait continu la vitesse de retrait linéaire associée. ....	182
Figure V-8. Micrographies obtenues par microscopie électronique à transmission haute-résolution, réalisées à différents grossissements sur des microsphères de $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$ converties à 1073 K pendant 1 h et broyées.....	185

Figure V-9. . Micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage en mode électron-secondaire présentant les morphologies des microstructures de microsphères $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$ après conversion thermique à 1073 K pendant 1 h.....	185
Figure V-10. Micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage en mode électrons secondaires d'une surface de fracture d'une pastille crue pressée à 375 MPa à partir de microsphères $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$ converties à 1073 K. ....	186
Figure V-11. Schéma définissant de gauche à droite les trois niveaux d'organisation microstructurale dans la microsphère oxyde : cristallite, agrégat et agglomérat. La pastille crue n'en conserve que deux, à savoir des agrégats de cristallites. Chaque agrégat est illustré par un ensemble de cristallites de même couleur. ....	187
Figure V-12. Courbes de retrait linéaire mesuré par dilatométrie pendant le frittage des pastilles obtenues par compaction à 375 MPa de microsphères de $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$ calcinées aux quatre températures différentes : 773 K, 1073 K, 1173 K et 1373 K. La mesure est réalisée sous air en mode dynamique ( $T_{max}$ : 1873 K, rampe : 5 K.min <sup>-1</sup> ). ....	189
Figure V-13. Courbes de vitesse de retrait linéaire mesuré par dilatométrie pendant le frittage des pastilles obtenues par compaction à 375 MPa de microsphères de $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$ calcinées aux quatre températures différentes : 773 K, 1073 K, 1173 K et 1373 K. La mesure est réalisée sous air en mode dynamique ( $T_{max}$ : 1873 K, rampe : 5 K.min <sup>-1</sup> ). ....	190
Figure V-14. Contribution volumique de la porosité mesurée par porosimétrie mercure au sein des pastilles crues avant frittage, en fonction du diamètre des pores. Courbes enregistrées pour les quatre températures de conversion thermique des microsphères étudiées. ....	192
Figure V-15. Volume poreux cumulé des pores mesuré par porosimétrie mercure au sein des pastilles crues (avant frittage), en fonction du diamètre des pores. Courbes enregistrées pour les quatre températures de conversion thermique des microsphères étudiées. ....	192
Figure V-16. Micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage en mode électrons secondaires d'une surface polie obtenue sur deux pastilles frittées pressées à 375 MPa : à gauche, la température de trempe est de 1150 K, à droite, elle est de 1250 K. ....	194
Figure V-17. Schéma récapitulatif des quatre différents types de microstructure présents dans les pastilles crues issues du pressage des microsphères calcinées à 773 K, 1073 K, 1173 K et 1373 K. Chaque agrégat est illustré par un ensemble de cristallites de même couleur.....	195
Figure V-18. Contribution volumique de la porosité mesurée par porosimétrie mercure au sein des pastilles crues avant frittage, en fonction du diamètre des pores. Courbes enregistrées pour sept pressions de compaction différentes utilisées pour mettre en forme les microsphères de $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$ converties à 1073 K. ....	199
Figure V-19. Volume cumulé des pores mesuré par porosimétrie mercure au sein des pastilles crues avant frittage, en fonction du diamètre des pores, Courbes enregistrées pour sept pressions de	

TABLE DES ILLUSTRATIONS

compaction différentes utilisées pour mettre en forme les microsphères de  $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$  converties à 1073 K. .... 200

Figure V-20. Courbes de retrait linéaire mesuré par dilatométrie pendant le frittage des pastilles obtenues par compaction des microsphères de  $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$  calcinées à 1073 K aux trois pressions suivantes : 250 MPa, 375 MPa et 500 MPa. La mesure est réalisée sous air en mode dynamique ( $T_{max}$  : 1873 K, rampe : 5 K.min<sup>-1</sup>). .... 202

Figure V-21. Courbes de vitesse de retrait linéaire mesuré par dilatométrie pendant le frittage des pastilles obtenues par compaction des microsphères de  $Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$  calcinées à 1073 K aux trois pressions suivantes : 250 MPa, 375 MPa et 500 MPa. La mesure est réalisée sous air en mode dynamique ( $T_{max}$  : 1873 K, rampe : 5 K.min<sup>-1</sup>). .... 203

Figure V-22 : Lavage sur colonne de la résine IMAC HP335. .... 217

Figure V-23. Photographie de l'intérieur d'une boîte à gants (à gauche) et d'un caisson blindé avec télémanipulateur (à droite). .... 219

Figure V-24. Exemple de spectre de XAS normalisé, enregistré à 15 K au seuil  $L_{III}$  de l'U sur une résine carboxylique chargée en cations uranyles, à gauche, et spectre EXAFS associé en  $k^2$ , à droite. .... 221

Figure V-25. Photographie du diffractomètre Bruker D8 ADVANCE équipé de la cellule nucléarisée. .... 225

# TABLE DES TABLEAUX

Tableau I-1. Caractéristiques des isotopes formés pour les trois actinides mineurs présents dans un combustible UOX irradié en REP à 33 GW.j.t <sup>-1</sup> .....	23
Tableau I-2. Mécanismes de frittage de solides polycristallins (d'après [118]).....	51
Tableau I-3. Résumé des caractéristiques structurales des oxydes simples d'américium et d'uranium. .....	62
Tableau II-1. Données EXAFS obtenues après l'affinement du spectre expérimental de la résine chargée en cations uranyles et comparaison avec les données cristallographiques obtenues pour l'acétate d'uranyle [194], pour le seuil U L <sub>III</sub> . S <sub>o</sub> <sup>2</sup> est le facteur d'amplitude EXAFS, Δe <sub>0</sub> représente le décalage en énergie au niveau du seuil, ε la valeur de bruit moyen, R <sub>factor</sub> est le facteur d'accord de l'affinement et Δχ <sup>2</sup> v le facteur de qualité associé. Les valeurs entre parenthèses représentent les incertitudes. ....	79
Tableau II-2. Données EXAFS obtenues après l'affinement du spectre expérimental de la résine chargée en cations uranyles et comparaison avec les données calculées par modélisation moléculaire, pour le seuil U L <sub>III</sub> . S <sub>o</sub> <sup>2</sup> est le facteur d'amplitude EXAFS, Δe <sub>0</sub> représente le décalage en énergie au niveau du seuil, ε la valeur de bruit moyen, R <sub>factor</sub> est le facteur d'accord de l'affinement et Δχ <sup>2</sup> v le facteur de qualité associé. Les valeurs entre parenthèses représentent les incertitudes. ....	83
Tableau II-3. Données EXAFS obtenues après l'affinement du spectre expérimental de la résine chargée en cations uranyles et américium et comparaison avec les données calculées par modélisation moléculaire, pour le seuil U L <sub>III</sub> . S <sub>o</sub> <sup>2</sup> est le facteur d'amplitude EXAFS, Δe <sub>0</sub> représente le décalage en énergie niveau du seuil, ε la valeur de bruit moyen, R <sub>factor</sub> est le facteur d'accord de l'affinement et Δχ <sup>2</sup> v le facteur de qualité associé. Les valeurs entre parenthèses représentent les incertitudes. ....	94
Tableau II-4. Données EXAFS obtenues après l'affinement du spectre expérimental de la résine chargée en cations uranyles et américium, pour le seuil Am L <sub>III</sub> . S <sub>o</sub> <sup>2</sup> est le facteur d'amplitude EXAFS, Δe <sub>0</sub> représente le décalage en énergie niveau du seuil, ε la valeur de bruit moyen, R <sub>factor</sub> est le facteur d'accord de l'affinement et Δχ <sup>2</sup> v le facteur de qualité associé. Les valeurs entre parenthèses représentent les incertitudes. ....	97
Tableau III-1. Paramètres des affinements de Le Bail réalisés sur les diagrammes de diffraction des RX sur poudre enregistrés sur l'oxyde à base d'U et d'Am et sur la référence U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> . ....	117
Tableau III-2. Comparaison des paramètres de maille et des volumes normalisés pour la référence U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> et l'oxyde à base d'U et d'Am affiné avec le groupe d'espace P-62m. ....	118
Tableau III-3. Paramètres de l'affinement Rietveld couplé entre les données RX et neutroniques pour l'oxyde à base d'U et de Nd.....	121

Tableau III-4. Données EXAFS obtenues après l'affinement du spectre de la référence $U_3O_8$ et comparaison avec les données cristallographiques caractéristiques du groupe d'espace C2mm, pour le seuil U $L_{III}$ . $S_o^2$ est le facteur d'amplitude EXAFS, $\Delta e_0$ représente le décalage en énergie au niveau du seuil, $\epsilon$ la valeur de bruit moyen, $R_{factor}$ est le facteur d'accord de l'affinement et $\Delta\chi^2\nu$ le facteur de qualité associé. Les valeurs entre parenthèses représentent les incertitudes.....	128
Tableau III-5. Données EXAFS obtenues après l'affinement du spectre de l'oxyde mixte $U_{2,70}Am_{0,30}O_8$ et comparaison avec les données cristallographiques caractéristiques du groupe d'espace P-62m, pour le seuil Am $L_{III}$ . $S_o^2$ est le facteur d'amplitude EXAFS, $\Delta e_0$ représente le décalage en énergie au niveau du seuil, $\epsilon$ la valeur de bruit moyen, $R_{factor}$ est le facteur d'accord de l'affinement et $\Delta\chi^2\nu$ le facteur de qualité associé. Les valeurs entre ( ) représentent les incertitudes. ....	130
Tableau III-6. Données EXAFS obtenues après l'affinement du spectre de l'oxyde mixte $U_{2,70}Am_{0,30}O_8$ et comparaison avec les données cristallographiques caractéristiques du groupe d'espace P-62m, pour le seuil U $L_{II}$ . $S_o^2$ est le facteur d'amplitude EXAFS, $\Delta e_0$ représente le décalage en énergie au niveau du seuil, $\epsilon$ la valeur de bruit moyen, $R_{factor}$ est le facteur d'accord de l'affinement et $\Delta\chi^2\nu$ le facteur de qualité associé. Les valeurs entre ( ) représentent les incertitudes. ....	131
Tableau IV-1. Paramètres de l'affinement LeBail réalisé sur le diagramme de DRX sur poudre enregistré sur le composé $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$ obtenu après réduction et broyage des microsphères. ...	147
Tableau IV-2. Données EXAFS obtenues après l'affinement du spectre expérimental du composé $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$ et comparaison avec les données cristallographiques caractéristiques du groupe d'espace Fm-3m, pour le seuil U $L_{II}$ . $S_o^2$ est le facteur d'amplitude EXAFS, $\Delta e_0$ représente le décalage en énergie au niveau du seuil, $\epsilon$ la valeur de bruit moyen, $R_{factor}$ est le facteur d'accord de l'affinement et $\Delta\chi^2\nu$ le facteur de qualité associé. Les valeurs entre parenthèses représentent les incertitudes. .	158
Tableau IV-3. Données EXAFS obtenues après l'affinement du spectre expérimental du composé $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$ et comparaison avec les données cristallographiques caractéristiques du groupe d'espace Fm-3m, pour le seuil Am $L_{III}$ . $S_o^2$ est le facteur d'amplitude EXAFS, $\Delta e_0$ représente le décalage en énergie au niveau du seuil, $\epsilon$ la valeur de bruit moyen, $R_{factor}$ est le facteur d'accord de l'affinement et $\Delta\chi^2\nu$ le facteur de qualité associé. Les valeurs entre parenthèses représentent les incertitudes. ....	159
Tableau IV-4. Paramètres de l'affinement Rietveld réalisé sur le diagramme de DRX sur poudre obtenu après ré-oxydation sous air du composé $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2\pm\delta}$ .....	165
Tableau V-1. Propriétés microstructurales déterminées sur les microsphères calcinées à différentes températures, à partir des diagrammes de DRX sur poudre et de la surface spécifique calculée via la méthode BET.....	188
Tableau V-2. Températures de départ de frittage pour les quatre lots de microsphères calcinées à différentes températures de conversion. ....	191
Tableau V-3. Densités relatives mesurées sur pastilles crue et frittée pour les quatre températures de conversion thermique étudiées. ....	196

Tableau V-4. Densités relatives mesurées sur pastilles crue et frittée pour cinq pressions de compaction étudiées sur les microsphères de  $\text{Ce}_{0,80}\text{Gd}_{0,20}\text{O}_{1,9}$  calcinées à 1073 K. .... 198

# RESUME/ABSTRACT

## ***Etude structurale de la synthèse de microsphères d' $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ dédiées à la fabrication de couvertures chargées en américium***

Une des voies à l'étude permettant de réduire l'inventaire des déchets nucléaires, après recyclage du plutonium, est la transmutation hétérogène, en réacteurs à neutrons rapides, de l'américium (Am) en éléments chimiques à demi-vies courtes, voire stables. L'irradiation de l'Am nécessite la fabrication de pastilles d' $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ . La voie CRMP (*Calcined Resin Microsphere Pelletization*) est actuellement privilégiée parmi les différents procédés envisagés. Elle se fonde, avant frittage, sur le pressage de microsphères d'oxyde mixte  $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$  obtenues par conversion thermique de microsphères de résine échangeuse d'ions chargée en cations  $UO_2^{2+}$  et  $Am^{3+}$ . Comparé à des voies de synthèse classique utilisant la métallurgie des poudres, le procédé CRMP permet de favoriser les étapes de mise en forme (forte coulabilité des microsphères) tout en limitant la dissémination de particules fines à base d'Am, hautement radioactives. Dans ce contexte, cette thèse s'attache à mener une caractérisation exhaustive des différentes étapes du procédé CRMP d'un point de vue mécanistique et structural. Ainsi, le mode de complexation des cations dans la résine a été déterminé, via la mise en évidence de groupements carboxyliques bidentés autour des éléments U et Am. L'étape de conversion thermique a également été suivie de manière *in-situ*, et les structures des différents composés oxydes formés,  $(U_{1-x}Am_x)_3O_8$  et  $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ , ont été identifiées et caractérisées finement. La substitution de l'Am dans chacun des composés a été démontrée, ainsi que les déformations associées autour des cations. Finalement, le frittage des microsphères sous forme de pastilles d' $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$  a été caractérisé, révélant une densification en deux étapes. Ce comportement singulier est le résultat d'une réorganisation multi-échelle dans le matériau ayant lieu au cours du frittage, s'expliquant par la présence dans le cru de nanoparticules pré-frittant à basse température.

*Mots clés : chimie inorganique, transmutation, américium, uranium, procédé CRMP, oxyde, résine échangeuse d'ions, spectroscopie infra-rouge, spectroscopie d'absorption des rayons X, diffraction des rayons X, diffraction de neutrons, frittage.*

## ***Structural study of $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ oxide microspheres dedicated to the production of americium bearing blankets***

One of the studied routes to reduce nuclear waste amount, is, after plutonium recycling, americium (Am) heterogeneous transmutation in fast neutron reactors, through the generation of short-lives and inert elements. Am irradiation requires the fabrication of  $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$  pellets and the CRMP (*Calcined Resin Microsphere Pelletization*) process is currently considered as one the most promising candidate among other fabrication routes. It is based, before pellet sintering, on the compaction of  $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$  oxide microspheres, synthesized through the thermal conversion of ion exchange resin microspheres, loaded with  $UO_2^{2+}$  and  $Am^{3+}$  cations. Compared to standard methods using powder metallurgy, CRMP process favours pressing step (easy microsphere flow) while limiting generation of highly radioactive Am-based fine particles. In this context, this PhD work was focused on the exhaustive characterization of CRMP process different steps, from a mechanistic and structural point of view. The cation molecular complex used in the resin was thus determined, highlighting carboxylic bidentate ligand binding around U and Am elements. Thermal conversion was also *in-situ* followed, and the structures of the different synthesized compounds evidenced and accurately characterized, i.e.  $(U_{1-x}Am_x)_3O_8$  et  $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ . Am substitution in each of them was explained, revealing related distortions around U and Am cations. Finally, sintering of  $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$  microspheres shaped into pellets was studied, showing a two-step densification. This unusual behavior corresponds to multi-scale reorganization into the material during sintering thermal treatment, associated to the presence of nanoparticles in the green pellet that sinter at low temperature.

*Key words : inorganic chemistry, transmutation, americium, uranium, CRMP process, oxide, ion exchange resin, infra-red spectroscopy, X-Ray absorption spectroscopy, X-Ray diffraction, neutron diffraction, sintering.*