

Sujet de thèse 2017

L'enjeu de la maîtrise des propriétés locales (stœchiométrie, répartition cationique) lors de la fabrication des combustibles $(U,Pu)O_{2-x}$: potentialité de la microscopie-Raman

Contexte

Les oxydes mixtes d'uranium et plutonium de composition $(U_{1-y}Pu_y)O_{2-x}$ sont utilisés comme combustibles nucléaires des réacteurs de deuxième et troisième génération (GEN2 & GEN3). Ils sont également privilégiés pour les réacteurs de quatrième génération (GEN4) notamment à caloporteur Sodium (RNR-Na) tel que le projet ASTRID porté par le CEA. Pour ce dernier type de réacteur, des teneurs en plutonium comprises entre 19 et 30 % (Pu/U+Pu) sont visées. La teneur en plutonium utilisée actuellement dans les réacteurs GEN2 et GEN3 est autour de 8 %. Par ailleurs, dans le cadre de la transmutation des actinides mineurs (américium et neptunium) dans les RNR-Na, des combustibles $(U_{1-y}Pu_y)O_{2-x}$ dopés en actinides mineurs (Am, Np) se rajoutent potentiellement aux combustibles susceptibles d'entrée en réacteur.

L'élaboration et la fabrication des combustibles $(U_{1-y}Pu_y)O_{2-x}$ sont actuellement basées sur un procédé de type métallurgie des poudres permettant à l'issue d'une étape de frittage à haute température d'obtenir une céramique avec une densité au moins égale à 95% de la densité théorique. Les caractéristiques physico-chimiques et microstructurales de ces pastilles de combustible doivent répondre à des spécifications qui visent à garantir le bon comportement de ces matériaux depuis leur fabrication jusqu'à leur irradiation en réacteur. Parmi ces propriétés d'intérêt figurent en particulier :

- l'homogénéité de répartition des zones riches en plutonium,
- la stœchiométrie (ou rapport Oxygène/(U+Pu) ou O/M) des céramiques,
- l'homogénéité structurale (caractère mono ou polyphasique) des combustibles.

A ce jour, ces propriétés sont mesurées avec des techniques de caractérisations déjà disponibles en laboratoires actifs que sont la microsonde électronique, la diffraction des rayons X (DRX) et la thermogravimétrie (ATG). Cependant, ces techniques ne permettent pas une mesure des propriétés physico-chimiques des céramiques combustibles à l'échelle de son hétérogénéité microstructurale (inférieure à la dizaine de microns).

La spectroscopie Raman couplée à la microscopie confocale est devenue une technique incontournable pour la caractérisation des matériaux [1]. Elle n'est cependant disponible sur échantillons radioactifs contenant des transuraniens (Pu, Np et Am) que depuis quelques années [2,3]. Des études récentes réalisées sur des combustibles nucléaires oxydes (UO_2 , $(U,Pu)O_2$) ont permis de clairement mettre en évidence la pertinence de la microscopie Raman pour la caractérisation de ces derniers [4–6]. Notamment, l'identification des raies Raman liées aux joints de grain ainsi que la dépendance de la réponse spectrale à l'orientation granulaire ont permis d'imager et de caractériser la microstructure de ces oxydes à l'échelle de leur hétérogénéité ($<5 \mu m$) [6]. De plus, dans ces mêmes échantillons les signatures spectrales Raman de défauts structuraux induits ou non par irradiation ont été identifiées [7–9]. Si l'on ajoute à cela la possibilité de travailler

directement sur le matériau fritté sans préparation préalable, la microscopie Raman est destinée à devenir un outil essentiel pour la caractérisation des combustibles nucléaires. Mais les études déjà réalisées restent encore au stade préliminaire et restent à être développées et systématisées sur l'ensemble des combustibles oxyde mixte. Ce sujet de thèse s'inscrit dans cette démarche et sa réalisation sera un élément déterminant pour que la spectroscopie Raman devienne un outil essentiel dans le développement et la qualification des combustibles.

Objectifs de la thèse

Dans le cadre du transfert des activités de R&D de fabrication et caractérisation des combustibles (U,Pu)O₂ vers l'installation ATALANTE, un microscope confocal couplé à un spectromètre Raman est en cours de nucléarisation et sera installé en boîte à gants fin 2017. Ce dispositif expérimental sera de plus doté d'une cellule d'analyse in situ en température et atmosphère permettant de reproduire jusqu'à l'étape de frittage des combustibles.

L'objectif principal de la thèse est d'identifier, de décorrélérer et quantifier les effets de composition chimique locale (U et Pu), de stœchiométrie en oxygène (O/(M=U+Pu)) et d'auto-irradiation sur les cartographies Raman collectées sur des combustibles (U_{1-y}Pu_y)O_{2-x}. Les résultats obtenus en Raman seront mis en perspectives avec ceux classiquement obtenus avec les techniques de références, microsonde électronique pour la teneur plutonium, DRX pour la structure des combustibles, ATG pour la stœchiométrie globale des combustibles. L'élément décisif sera la possibilité de déterminer à l'échelle du grain, et donc de la microstructure, le rapport O/M et son évolution lorsque l'échantillon est soumis à des sollicitations thermiques. A l'issue de ces travaux, la capacité de la microscopie Raman à pouvoir délivrer une caractérisation complète de la microstructure des combustibles à l'échelle de leur hétérogénéité pourra être ainsi évaluée.

Déroulement/contenu de la thèse :

Les étapes échéances principales de cette thèse sont détaillées ci-dessous :

- Au cours de la première année, une analyse bibliographique du Raman appliqué aux oxydes d'actinides qui permettra de mieux appréhender les possibilités offertes par la spectroscopie Raman pour l'étude de la physico-chimie locale des combustibles. L'effort portera plus particulièrement sur la déconvolution des effets liés :
 - aux phénomènes d'auto-irradiation (pics de défauts observés dans les spectres Raman),
 - à la composition chimique locale des oxydes,
 - à la stœchiométrie locale en oxygène.
- Dans un premier temps, en s'appuyant sur l'expertise du CEMHTI d'Orléans dans le domaine de la spectroscopie Raman, ces potentialités expérimentales comme l'imagerie couplée aux analyses MEB, seront évaluées sur des matériaux frittés modèles (CeO₂, (U,Ce)O₂, ...). Les meilleures conditions permettant des mesures *in situ* à haute température sous atmosphère contrôlée seront également évaluées. Les mesures Raman seront complétées par des caractérisations par (HT)-DRX, μ -sonde électronique, MEB et synchrotron.
- Dans un second temps, une transposition à l'analyse des matériaux à base d'actinides ((U,Pu)O₂) sera mise en œuvre en collaboration avec les équipes du DE2D (CEA Marcoule) et du Joint Research Center – Karlsruhe (ITU, Karlsruhe, Allemagne). Cette transposition s'appuiera sur une comparaison des résultats Raman avec ceux classiquement obtenus avec les techniques de références, microsonde électronique pour la teneur plutonium, DRX pour

la structure des combustibles, ATG pour la stœchiométrie des combustibles. A la fois des mesures ex-situ et in-situ seront réalisées sur le nouvel équipement du SFMA/LCC au L26.

Contacts :

- Philippe Martin, CEA Marcoule, philippe-m.martin@cea.fr
- Patrick Simon, CNRS/CEMHTI Orléans, patrick.simon@cnrs-orleans.fr
- Lionel Desgranges, CEA Cadarache, lionel.desgranges@cea.fr

Détails pratiques :

- Le financement de thèse est assuré par une bourse CEA,
- Le doctorant sera basé au Département de recherche sur les procédés pour la Mine et le Recyclage du Combustible (DMRC), Service d'étude des procédés de Fabrication des Matériaux d'Actinides (SFMA) du CEA Marcoule mais sera amené à séjourner au JRC-Karlsruhe ainsi qu'à Orléans lors de campagnes expérimentales.

Encadrement :

Philippe MARTIN, CEA – Centre de Marcoule, DMRC/SFMA/LCC, Bâtiment 166, 30207 Bagnols sur Cèze

Directeurs de thèse :

Patrick SIMON (CNRS/CEMHTI Orléans– patrick.simon@cnrs-orleans.fr)

Lionel DESGRANGES (CEA Cadarache DEC/SESC/LLCC - lionel.desgranges@cea.fr)

Références

- [1] J. Barbillat, D. Bougeard, M. Buntinx, M. Delhay, P. Dhamelin court, F. fillaux, Spectrométrie Raman, Techniques de l'Ingénieur (1999) P2865 V2.
- [1] M. Naji, J.-Y. Colle, O. Beneš, M. Sierig, J. Rautio, P. Lajarge, D. Manara, J. Raman Spectrosc. 46 (2015) 750–756.
- [2] G. Guimbretière, A. Canizarès, N. Raimboux, J. Joseph, P. Desgardin, L. Desgranges, C. Jegou, P. Simon, J. Raman Spectrosc. 46 (2015) 418–420.
- [3] G. Guimbretière, L. Desgranges, C. Jegou, A. Canizarès, P. Simon, R. Caraballo, N. Raimboux, M.-F. Barthe, M.-R. Ammar, O.A. Maslova, F. Duval, R. Omnée, IEEE Trans. Nucl. Sci. 61 (2014) 2045–2051.
- [4] C. Jegou, M. Gennisson, S. Peugeot, L. Desgranges, G. Guimbretière, M. Magnin, Z. Talip, P. Simon, J. Nucl. Mater. 458 (2015) 343–349.
- [5] O.A. Maslova, Spectroscopie et imagerie Raman de matériaux inhomogènes, thèse, Université d'Orléans, 2014.
- [7] L. Desgranges, P. Simon, P. Martin, G. Guimbretiere, G. Baldinozzi, JOM -The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society 66 (2014) 2546–2552.
- [8] G. Dottavio, Y. Pontillon, L. Desgranges, C. Guéneau, R.C. Belin, J. Nucl. Mater. 458 (2015) 394–405.
- [9] A. Canizarès, G. Guimbretière, Y.A. Tobon, N. Raimboux, R. Omnée, M. Perdicakis, B. Muzeau, E. Leoni, M.S. Alam, E. Mendes, D. Simon, G. Matzen, C. Corbel, M.F. Barthe, P. Simon, J. Raman Spectrosc. 43 (2012) 1492–1497.