



Avis de Soutenance

Madame Laetitia MEDYK

Chimie

Soutiendra publiquement ses travaux de thèse intitulés

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

dirigés par Monsieur Patrick SIMON

Ecole doctorale : Energie, Matériaux, Sciences de la Terre et de l'Univers - EMSTU

Unité de recherche : CEMHTI - Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation

Soutenance prévue le **jeudi 18 mars 2021** à 13h30

Lieu : Batiment 181, Institut de Chimie Séparative de Marcoule, 30200, Bagnols sur Cèze

Salle : SAPHIRE

Composition du jury proposé

M. Patrick SIMON	CNRS Orléans	Directeur de thèse
M. Jean-Marc HEINTZ	Institut Polytechnique Bordeaux	Rapporteur
M. Michel MERMOUX	CNRS St Martin d'Hères	Rapporteur
M. Nicolas DACHEUX	Université de Montpellier	Examinateur
Mme Sylvie FOUCAUD	Université de Limoges	Examinatrice
M. Dario MANARA	European Commission	Examinateur
Mme Nathalie MONCOFFRE	CNRS Villeurbanne	Examinatrice
M. Philippe MARTIN	CEA Marcoule	Co-encadrant de thèse
M. Gilles MONTAGNAC	CNRS	Invité

Mots-clés : Microscopie Raman, Combustible nucléaire, Matériau, Microstructure, Stœchiométrie, Défauts structuraux

Résumé :

Les combustibles envisagés pour les futurs réacteurs nucléaires de génération IV à neutrons rapides caloportés au sodium sont des pastilles d'oxyde mixte (U,Pu)O_{2-x}. Par rapport à ceux actuellement utilisés dans les REP ou EPR, ces matériaux doivent avoir une teneur en plutonium plus élevée, $35 > \text{Pu}/(\text{U}+\text{Pu}) > 20$ mol.%, et être sous-stœchiométriques en oxygène, donc posséder un rapport O/M (M=U+Pu) inférieur à 2,00. L'impact de ces nouvelles caractéristiques sur la microstructure doit être étudié, notamment pour des rapports O/M inférieurs à 1,98. En effet, dans ces conditions, une lacune de miscibilité rendant le matériau biphasique apparaît. La spectroscopie Raman, sensible aux variations de symétrie locale, pourrait être un outil prometteur afin d'étudier les propriétés des combustibles (U,Pu)O_{2-x} telles que la teneur en Pu/(U+Pu), la stœchiométrie en oxygène et la présence de défauts structuraux. De plus, lorsque le spectromètre Raman est couplé à un microscope, ces informations peuvent être obtenues à l'échelle du micromètre permettant ainsi d'imager leur variation à une taille inférieure à celles des grains. Ce travail visait donc à développer l'imagerie Raman pour l'étude des propriétés physico-chimiques des combustibles (U,Pu)O_{2-x}. Pour cela, un microscope Raman a été installé en boîte à gants dédiée aux matériaux contenant du plutonium et les conditions d'acquisition ont été optimisées pour l'étude de pastilles et de poudres de (U,Pu)O_{2-x}. Des pastilles de (U,Pu)O_{2-x} à différentes teneurs en Pu/(U+Pu), ont tout d'abord été étudiées à l'échelle macroscopique par spectroscopie Raman. Dans

Le but d'identifier la nature des défauts structuraux par cette technique, ces pastilles étaient soit auto-irradiées soit traitées thermiquement pour restaurer la maille et fixer leurs rapports O/M à une valeur choisie. Dans un premier temps, un couplage avec des analyses par diffraction des rayons X a été réalisé. Ceci a permis de déterminer des équations reliant la position de la bande principale des spectres Raman à la teneur en plutonium, à la valeur du paramètre de maille et au rapport O/M. Dans un deuxième temps, des analyses par spectroscopie d'absorption X ont permis de progresser sur l'identification des défauts responsables des distorsions de symétrie qui conduisent à l'apparition de nouvelles bandes Raman. Ainsi, cette caractérisation à l'échelle macroscopique a démontré que la spectroscopie Raman permet d'obtenir la teneur en Pu/(U+Pu), le paramètre de maille, et lorsque la teneur en Pu/(U+Pu) est connue, le rapport O/M, et l'identification des défauts présents. La troisième partie de ce travail a ensuite consisté à développer l'outil de cartographie Raman afin de pouvoir déterminer et de suivre les variations des propriétés à l'échelle locale. Ainsi, la répartition des atomes d'uranium et de plutonium au sein des pastilles a pu être imagée de la même manière qu'avec la microsonde électronique. Une meilleure résolution spatiale sur les hétérogénéités de taille micrométrique ou inférieure a même été obtenue. Des zones préférentielles présentant une concentration plus importante de défauts structuraux induits par l'auto-irradiation ont également pu être identifiées. Enfin, dans l'optique de quantifier le rapport O/M à l'échelle locale, un couplage des résultats obtenus par microsonde électronique avec ceux de l'imagerie Raman a été utilisé. Ainsi, une dépendance du rapport O/M à la teneur en Pu/(U+Pu) locale a été mise en évidence. En outre, il a été montré que les conditions d'apparition de la lacune de miscibilité dans le système U-Pu-O peuvent être réunies au sein d'un échantillon dont le rapport O/M global est pourtant supérieur à 1,98. Ce travail a ainsi démontré l'intérêt d'utiliser la microscopie Raman pour la caractérisation des combustibles (U,Pu)O_{2-x}. Les perspectives d'étude s'orientent sur une détermination plus précise de la nature des défauts et des autres propriétés par l'utilisation de la seule microscopie Raman.