Sujet de Thèse : Etude de la tenue et du comportement des additifs organiques dans le procédé de fabrication du combustible MOX.

DOMAINE DE RECHERCHE

Matériaux céramiques, procédés céramiques, génie des procédés

CONTEXTE DU SUJET

Les pastilles de combustible nucléaire sont fabriquées par métallurgie des poudres et plus particulièrement par pressage uniaxial des poudres d'oxydes d'intérêt. Les opérations unitaires successives du procédé classique de fabrication d'une céramique par ce type de pressage sont :

1. La préparation du milieu granulaire avec le broyage initial du mélange primaire son tamisage puis le mélange final de poudre. L'ajout d'additifs organiques est réalisé ; un lubrifiant à l'étape du broyage et un porogène à l'étape du mélange final si de la porosité résiduelle est recherchée.
2. Le pressage des milieux granulaire qui est un moyen de mise en forme au sein d'une matrice à l'aide d'une presse de compaction, afin de former une pastille crue cohésive. C'est lors de cette opération qu'un lubrifiant interne est nécessaire.
3. Le frittage de la pastille crue est réalisé dans un four à haute température sous une atmosphère spécifique. C'est lors de cette opération que le porogène est éliminé afin de générer une porosité contrôlée dans la pastille frittée : cette dernière doit rester stable dimensionnellement lors d'une sollicitation thermique ultérieure.

Si l'on transpose ce procédé générique à la fabrication des céramiques nucléaires contenant des éléments chimiques irradiants comme le plutonium, alors ces additifs organiques vont subir une irradiation pouvant conduire à une dégradation plus ou moins prononcée qui peut affecter leurs performances, avec des conséquences sur le diagramme des temps du procédé de fabrication et in fine la qualité du produit fini. La puissance thermique inhérente à l'isotopie et à la concentration du plutonium utilisé peut également être un facteur de dégradation de ce type de composés.

Le lubrifiant et le porogène sont susceptibles de se dégrader. Le sujet proposé doit permettre d'améliorer la compréhension du comportement des deux types d'additifs organiques utilisés, ainsi que l'évolution de ce comportement avec le temps sous thermo-radiolyse dans la poudre et les pastilles crues, directement impactant sur le procédé.

RÉSUMÉ DU SUJET

Le sujet s'applique à la fabrication de pastilles de combustible MOX ($(U,Pu)O_2$) et s'inscrit donc dans une activité opérationnelle avec du plutonium. Afin de maîtriser la fabrication des pastilles, il est nécessaire d'évaluer le comportement des additifs au cours du pressage et du frittage, ainsi que l'évolution de ce comportement sous irradiation et en température. Il sera lié à leur tenue au cours du temps face aux contraintes thermiques et radiolytiques engendrées par les éléments

radioactifs et principalement le plutonium sous différentes isotopies. Ces contraintes seront fonction de la composition du MOX et la tenue des additifs par rapport à ces contraintes impacteront les conditions de fabrication incluant leur temps d'exposition.

Les additifs utilisés aujourd'hui seront étudiés, ainsi que de nouvelles références visant à accroître la performance de ces auxiliaires de mise en forme face à la radiolyse et à la température, sans compromettre les spécifications des pastilles finales.

Les comportements du lubrifiant et du porogène, que ce soit dans la poudre du mélange d'oxydes ou dans les pastilles crues, devront être caractérisés, ainsi que leur évolution au cours du temps.

L'étude du comportement au pressage en matrice instrumentée du mélange de poudre permettra de caractériser l'efficacité du lubrifiant et l'évolution de son comportement avec un vieillissement préalable du mélange à presser. Des caractérisations microstructurales des pastilles crues complèteront utilement cette étude pour comprendre l'évolution de l'action du lubrifiant.

Les pastilles crues issues d'un même lot seront caractérisées dans le temps (après polissage ionique) afin d'améliorer la compréhension des mécanismes de vieillissement des additifs organiques après pressage. Une étude par tomographie X sur synchrotron sera proposée pour approfondir la connaissance de la microstructure des pastilles crues.
Une étude dimensionnelle permettra d'étudier la stabilité des organiques au cours du temps, en température réelle et sous radiolyse réelle provoquées par le plutonium. Le couplage d'une analyse gazeuse permettra de suivre la décomposition de ces composés. Cette partie de l'étude pourra si nécessaire être complétée par des caractérisations thermiques ou radiolytiques des additifs organiques seuls.

L'examen des pastilles crues, doit permettre de déterminer les durées limites acceptables pour lesquelles les pastilles frittées devront rester conformes. Les pastilles frittées qui auront pu être obtenue avec les conditions limites de vieillissement des organiques dans les phases précédentes du procédé seront caractérisées. Ces caractérisations seront celles classiquement rencontrées lors de la fabrication de pastilles combustibles MOX pour REL (géométrie, densité/porosité, microstructure).

Les paramètres à prendre en compte lors de ces études sont nombreux. Les principaux sont :

- La teneur en plutonium de la poudre d'oxydes,
- La nature des additifs (les additifs organiques identifiés présentant un potentiel intéressant vis-à-vis des contraintes thermo-radiolytiques feront l'objet de cette étude, les additifs organiques utilisés usuellement serviront de référence le cas échéant)
- La teneur de l'additif organique,
- La durée entre l'ajout des additifs au milieu granulaire et le pressage,
- La température du milieu granulaire avant pressage
- Les conditions de pressage
- La durée entre le pressage et le frittage.

Avec un nombre minimal de paramètres importants, une des difficultés à résoudre est de produire un plan d'expérimentation minimisant la quantité de plutonium à utiliser et donc le nombre de fabrications à réaliser. Une approche de type « plan d'expériences » (matrices de Taguchi, orthogonalité, utilisation du logiciel Design of Experiments par exemple) permettrait de maximiser les informations recueillies tout en limitant ce nombre d'essais. Pour être pertinente, cette approche

nécessite dans un premier temps, la réalisation d'une étude bibliographique permettant de définir les niveaux de variation des paramètres permettant d'appréhender la variabilité du comportement des additifs, sans compromettre l'obtention d'une réponse. Les réponses à suivre devront également faire l'objet d'une sélection soignée, en évitant au maximum les interdépendances.

ENCADREMENT DU SUJET

Laboratoire d'accueil : DMRC/SPTC/LSEM : Laboratoire de chimie du Solide et d'Elaboration des Matériaux d'actinides

Encadrant principal : Franck DOREAU, chercheur au LSEM

Co-encadrantes : Véronique PERES, Estelle MARC ORANO MELOX

Directeur de thèse: Guillaume BERNARD-GRANGER, directeur de recherches CEA

Ecole doctorale envisagée : IMEP-2, Grenoble

CANDIDAT

Le candidat sera titulaire d'un diplôme d'ingénieur ou d'un master, orientés vers le domaine de la science des matériaux (avec de préférence une spécialisation en céramiques, métallurgie des poudres voire éventuellement polymères).

A l'issue de cette thèse, le candidat pourra valoriser des compétences :

- De chercheur
- De la connaissance approfondie de la mise en forme de pièces par pressage de poudre (procédé largement présent dans plusieurs secteurs de l'industrie)
- Du travail en environnement actif avec des matériaux nucléaires.

CONTACTS : par mail uniquement, en joignant CV et lettre de motovation

Guillaume BERNARD-GRANGER : guillaume.bernard-granger@cea.fr
Franck DOREAU : franck.doreau@cea.fr