

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
19 décembre 2024 (19.12.2024)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2024/256781 A1

(51) Classification internationale des brevets :
G21C 3/62 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2024/050767

(22) Date de dépôt international :
12 juin 2024 (12.06.2024)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
FR2306078 14 juin 2023 (14.06.2023) FR

(71) Déposants : **ORANO** [FR/FR] ; 125 avenue de Paris, 92320 CHATILLON (FR). **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE** [FR/FR] ; 3 rue Michel Ange, 75794 PARIS CEDEX 16 (FR). **UNIVERSITE DE LILLE** [FR/FR] ; Cité Scientifique CS20048, 59651 Villeneuve d'Ascq (FR). **UNIVERSITE D'ARTOIS** [FR/FR] ; 9 rue du Temple, BP 10665, 62030 ARRAS (FR).

(72) Inventeurs : **PERES, Véronique** ; 4 Impasse Saint-Joseph, 42220 SAINT-JULIEN-MOLIN-MOLETTE (FR). **MARC, Estelle** ; 30 Quai Caligny, 50100 CHERBOUG-EN-COTENTIN (FR). **TOUGAIT, Olivier** ; 39 Rue Alain Bouchart, 35000 RENNES (FR). **HOCHEDÉ, Félicie** ; 204 Grand Rue, 62550 SACHIN (FR). **SAITZEK, Sébastien** ; 33 Rue de Boisieux, 62173 FICHEUX (FR).

(74) Mandataire : **BREVALEX (SOCIÉTÉ IPSIDE)** ; Tour Trinity, 1B Place de la Défense, 92400 COURBEVOIE (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :
— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title: MATERIAL COMPRISING POROUS MICROSPHERES ON AN ACTINIDE OXIDE BASIS, AND USES THEREOF IN THE MANUFACTURE OF NUCLEAR FUELS

(54) Titre : MATÉRIAU COMPRENANT DES MICROSPHÈRES POREUSES À BASE D'UN OXYDE D'ACTINIDE ET SES UTILISATIONS DANS LA FABRICATION DE COMBUSTIBLES NUCLÉAIRES

(57) Abstract: The invention relates to a material comprising porous microspheres on an actinide oxide basis, which is obtained by an internal gelation method. It also relates to the uses of this material in the manufacture of nuclear fuels, in particular as a sintering additive in the manufacture of pellets of an MOX (mixed oxide) type nuclear fuel and, more specifically, as a pore-forming agent replacing the pore-forming agent conventionally used in said manufacture, namely azodicarbonamide.

(57) Abrégé : L'invention se rapporte à un matériau comprenant des microsphères poreuses à base d'un oxyde d'actinide qui est obtenu par un procédé de gélification interne. Elle se rapporte également aux utilisations de ce matériau dans la fabrication de combustibles nucléaires, notamment comme additif de frittage dans la fabrication de pastilles d'un combustible nucléaire de type MOX (Mixed OXide Fuel) et, plus spécifiquement, comme agent porogène en remplacement de l'agent porogène classiquement utilisé dans cette fabrication, à savoir l'azodicarbonamide.



WO 2024/256781 A1

**MATÉRIAU COMPRENANT DES MICROSPHÈRES POREUSES À BASE D'UN OXYDE
D'ACTINIDE ET SES UTILISATIONS DANS LA FABRICATION DE COMBUSTIBLES
NUCLÉAIRES**

5

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

L'invention se rapporte au domaine du cycle du combustible nucléaire.

Plus spécifiquement, l'invention se rapporte à un matériau comprenant des
10 microsphères poreuses à base d'un oxyde d'actinide qui est obtenu par un procédé de
gélation interne.

Elle se rapporte également aux utilisations de ce matériau dans la fabrication de
combustibles nucléaires, notamment comme additif de frittage dans la fabrication de
pastilles d'un combustible nucléaire de type MOX (**M**ixed **O**Xide Fuel) et, plus
15 spécifiquement, comme agent porogène en remplacement de celui classiquement utilisé
dans cette fabrication, à savoir l'azodicarbonamide.

ÉTAT DE LA TECHNIQUE

Actuellement, le procédé mis en œuvre en France pour la fabrication du
combustible nucléaire MOX, qui est utilisé dans les réacteurs à eau ordinaire, est le
20 procédé d'origine dit « MIMAS » (**M**icronized **M**ASter Blend), ayant fait l'objet d'évolutions
dans sa mise en œuvre dans l'usine française Melox et aujourd'hui dénommé « MELOX
Process », qui consiste schématiquement à :

- réaliser un mélange primaire de poudres à teneur en plutonium supérieure à
la teneur en plutonium requise pour le combustible, par co-broyage d'une poudre de UO₂,
25 d'une poudre de PuO₂ et, éventuellement, de chamotte jusqu'à obtention d'une poudre
micronisée et intimement mélangée ;
- réaliser un mélange final de poudres ayant la teneur en plutonium requise
pour le combustible ;
- presser le mélange final sous la forme de pastilles dites « crues » ;
- 30 – fritter les pastilles crues à haute température ; et

- rectifier les pastilles frittées pour ajuster leurs dimensions aux spécifications.

Les pastilles frittées jugées conformes à l'issue de la rectification sont ensuite introduites dans des gaines métalliques pour constituer les crayons combustibles qui sont eux-mêmes réunis en faisceaux pour former les assemblages combustibles tandis que les pastilles jugées non conformes sont utilisées pour fabriquer la chamotte.

L'ensemble des opérations du procédé de fabrication du combustible MOX est décrit de façon détaillée dans la monographie de la Direction de l'énergie nucléaire du CEA intitulée « Le traitement-recyclage du combustible nucléaire usé – La séparation des actinides – Application à la gestion des déchets » et publiée en 2008 (Éditions Le Moniteur, ISBN 978-2-281-11376-1), ci-après référence [1].

Dans le mélange final de poudres, il est usuel d'introduire des additifs de frittage et, notamment, un agent porogène dont la fonction est de créer une certaine porosité dans les pastilles au cours de leur frittage.

Actuellement, l'agent porogène de référence est un composé organique, à savoir l'azodicarbonamide de formule : $\text{NH}_2\text{-C(O)-N=N-C(O)-NH}_2$, aussi connu sous les acronymes AZB ou ADCA.

Dans le cadre des perspectives de mise en œuvre du procédé pour de futures fabrications de combustibles MOX à partir de matières nucléaires, par exemple multirecyclées, susceptibles d'entraîner une radiolyse de l'azodicarbonamide, notamment induite par la présence d'une proportion plus importante des isotopes de plutonium 238 et d'américium 241, la décomposition de l'azodicarbonamide conduisant alors à un gonflement des pastilles crues qui serait rédhibitoire pour leur frittage. Ce phénomène serait observé lors de l'entreposage des pastilles crues en attente d'être frittées.

Il en résulte que l'utilisation de l'azodicarbonamide comme agent porogène dans la fabrication d'un combustible MOX génèrerait une quantité non négligeable de pastilles crues qui seraient mises au rebut.

Il serait donc souhaitable de disposer d'un agent porogène qui, tout en permettant de créer, dans les pastilles de combustible MOX au cours de leur frittage, une porosité au moins aussi satisfaisante que celle produite par l'azodicarbonamide, ne présente pas les inconvénients de ce dernier pour les perspectives de fabrications futures.

Les inventeurs se sont donc fixé pour but de fournir un tel agent porogène et, pour ce faire, de parvenir à fabriquer des microsphères poreuses qui soient résistantes à la radiolyse et à la thermolyse et qui soient compatibles avec les procédés de fabrication des combustibles nucléaires et, en particulier, avec le procédé MIMAS, notamment en termes de composition, de taille et de résistance aux effets d'écrasement et de cisailage induits lors des opérations de mélangeage qui sont effectuées dans le cadre de la mise en œuvre de ces procédés. Dans ce contexte, ils ont fixé leur choix sur la fabrication de microsphères de taille comprise entre 20 μm et 1 000 μm , comprenant une matrice en un oxyde d'actinide et des pores fermés, de taille calibrée, dispersés dans cette matrice.

Dans une tout autre optique que celle de proposer un additif de frittage et, plus particulièrement, un agent porogène pour la fabrication d'un combustible MOX, il a été proposé dans l'état de la technique de fabriquer des microsphères pleines ou poreuses de dioxyde d'uranium, UO_2 , ou d'octoxyde de triuranium, U_3O_8 , par gélotion interne.

Schématiquement, la gélotion interne consiste à préparer une solution appelée « sol », comprenant un sel d'uranyle et des précurseurs de polymérisation, à disperser le sol sous forme de gouttelettes dans un liquide chauffé, non miscible au sol, pour obtenir une sphérification par gélotion interne des gouttelettes, notamment par la formation d'un réseau polymérique tridimensionnel au sein duquel les ions uranyles sont complexés. Après diverses opérations de vieillissement, lavage et séchage conduisant à la formation d'hydroxydes d'uranyle. Les microsphères gélifiées obtenues sont soumises à un traitement thermique de consolidation au cours duquel le réseau polymère tridimensionnel est éliminé et les hydroxydes d'uranyle sont transformés en UO_2 si le traitement thermique est réalisé sous atmosphère réductrice ou bien en U_3O_8 si le traitement thermique est réalisé sous atmosphère oxydante.

Pour l'obtention de microsphères poreuses, deux solutions ont été proposées.

La première solution, qui est décrite dans le brevet US 4,218,430, ci-après référence [2], consiste à imprégner les microsphères à l'état gélifié d'un composé organique, tel que le polyéthylène glycol, le glycérol ou le mannitol, qui est ultérieurement éliminé par décomposition en composés volatiles lors du traitement thermique de consolidation des microsphères. Sont ainsi obtenues des microsphères à porosité ouverte,

c'est-à-dire dont les pores communiquent entre eux *via* des canaux permettant la circulation de fluides.

La deuxième solution, qui est décrite par G. Colak et *al.* dans *Journal of Nuclear Materials* 2022, 562, 153587 et dans *Journal of Nuclear Materials* 2023, 577(1), 154319, respectivement ci-après références [3] et [4], consiste à incorporer dans le sol, avant que celui-ci ne soit dispersé dans le milieu liquide chauffé, des particules d'amidon ou de graphite qui sont, là également, ultérieurement éliminées par décomposition en composés volatiles lors du traitement thermique de consolidation des microsphères. Il est montré dans ces références que l'utilisation des particules d'amidon (plus efficace à créer une porosité que celle des particules de graphite) conduit à des microsphères dont la porosité diminue avec l'augmentation de la température de consolidation et qui est essentiellement une porosité accessible à l'intrusion d'une solution aqueuse et, donc, une porosité ouverte.

Ainsi, aucune des solutions proposées dans les références [1] à [3] ne permet d'obtenir des microsphères d' UO_2 et/ou d' U_3O_8 à porosité fermée calibrée.

15 EXPOSÉ DE L'INVENTION

L'invention vise justement à combler les insuffisances de l'état de la technique en proposant, en premier lieu, un matériau qui comprend des microsphères poreuses, dans lequel :

- chaque microsphère poreuse comprend une matrice comprenant un oxyde d'actinide et un ou plusieurs pores fermés et dispersés dans la matrice,
- les microsphères présentent une taille comprise entre 20 μm et 1 000 μm , et
- la taille du (des) pore(s) est calibrée ;

et qui est obtenu par un procédé comprenant les étapes de :

- a) préparation d'une suspension aqueuse, ou sol, par mélange d'une solution aqueuse A1 comprenant un premier et un deuxième précurseur de polymérisation, capables de former ensemble un gel polymérique, et d'une suspension aqueuse A2 comprenant un sel d'actinide et des billes d'un matériau sacrificiel ;

b) conversion du sol en microsphères gélifiées par dispersion du sol sous la forme de gouttelettes dans un bain d'un liquide organique non miscible à l'eau, moyennant

quoi on obtient des microsphères qui sont formées d'un gel polymérique renfermant des billes de matériau sacrificiel ;

c) séparation des microsphères gélifiées du bain de liquide organique ;

d) lavage puis séchage des microsphères gélifiées ;

5 e) dissolution chimique sélective des billes de matériau sacrificiel présentes dans les microsphères gélifiées ; et

f) calcination des microsphères gélifiées,

et dans lequel, à l'étape b), la taille des gouttelettes est contrôlée par un système automatisé de distribution.

10 Dans ce qui précède et ce qui suit, le terme « taille », appliqué aux microsphères, s'entend comme correspondant à leur diamètre dans le cas où les microsphères sont des sphères parfaites ou bien au diamètre de cercles qui présenteraient la même surface qu'elles (ou diamètre équivalent) dans le cas où les microsphères ne sont pas des sphères parfaites. Comme connu en soi, la taille des microsphères peut être déterminée par
15 granulométrie par diffraction de la lumière, par exemple au moyen d'un granulomètre laser tel que celui commercialisé sous la référence Mastersizer™ 3 000 par Malvern Panalytical, ou bien par morphogranulométrie, par exemple au moyen du morphogranulomètre commercialisé par sous la référence Morphologi™ G3, également par Malvern Panalytical.

Par ailleurs :

20 – on entend par « pore(s) fermé(s) », un (des) pore(s) qui ne communique(nt) pas avec la surface des microsphères dans lesquelles il(s) se trouve(nt) et, lorsqu'ils sont au nombre de deux ou plus dans une même microsphère, qui ne communiquent pas les uns avec les autres, et

– on considère que la taille du ou des pores est calibrée par le diamètre de
25 l'empreinte sphérique laissée dans les microsphères par la bille ou chacune des billes de matériau sacrificiel après dissolution sélective de ces billes (étape e)) puis calcination des microsphères (étape f)). L'empreinte des billes sacrificielles, qui constitue la porosité fermée des microsphères, conserve sa forme sphérique au cours de la calcination mais subit une réduction partielle de sa taille en fonction de la température à laquelle est
30 réalisée cette calcination et de sa durée.

Conformément à l'invention, l'étape de préparation du sol, ou étape a), comprend avantageusement :

– la préparation de la solution aqueuse A1 par dissolution, sous agitation, des premier et deuxième précurseurs de polymérisation dans de l'eau, de préférence déminéralisée et le refroidissement de cette solution entre 0 °C et 4 °C de sorte à éviter que ces précurseurs ne commencent à former un gel polymérique lors de la préparation du sol (lors du mélange avec la solution A2) ;

– la préparation de la suspension aqueuse A2 par dissolution, sous agitation, du sel d'actinide dans de l'eau, de préférence déminéralisée, puis l'addition à la solution résultante d'une suspension aqueuse comprenant les billes de matériau sacrificiel et, éventuellement, un agent tensioactif non ionique (tel que le Triton™ X-100) également dans de l'eau de préférence déminéralisée, la présence de l'agent tensioactif non ionique permet de faciliter la dispersion des billes en milieu aqueux ; et

– le mélange de la solution aqueuse A1 avec la suspension aqueuse A2 et le maintien du mélange résultant à une température comprise entre 0 °C et 4 °C de sorte à éviter, là également, que les premier et deuxième précurseurs de polymérisation ne commencent à former un gel polymère.

Les premier et deuxième précurseurs de polymérisation sont, de préférence, l'hexaméthylènetétramine, ou HMTA, et l'urée, qui forment ensemble un gel polymérique par décomposition de l'HMTA en ammoniacque et en formol (ou méthanal) et réaction de ce dernier avec l'urée pour former une résine urée-formol.

Le sel d'actinide peut être, *a priori*, tout sel d'actinide soluble dans l'eau, c'est-à-dire présentant une valeur de solubilité supérieure à 1 mol/L à 20 °C.

Toutefois, il s'agit préférentiellement d'un nitrate, d'un sulfate, d'un citrate ou d'un chlorure d'actinide, l'actinide pouvant être l'uranium, le thorium, le plutonium, le neptunium ou l'américium selon que la matrice des microsphères est destinée à comprendre un oxyde d'uranium, un oxyde de thorium, un oxyde de plutonium, un oxyde de neptunium ou encore un oxyde d'américium.

Parmi ces sels, toute préférence est donnée aux nitrates et, en particulier, au nitrate d'uranyle.

Les billes de matériau sacrificiel ont typiquement un diamètre compris entre 20 nm et 100 μm , étant entendu que, pour la préparation d'un lot de microsphères, toutes les billes de matériau sacrificiel présentent avantageusement le même diamètre. Les billes sont, de préférence, constituées d'un polymère organique présentant les caractéristiques

5 suivantes : être hydrophobe, être stable, c'est-à-dire ne présentant pas de transition de phase entre 0 °C et 90 °C, et pouvoir être dissous à l'étape e) par un solvant organique qui ne dissout pas le gel polymérique formant les microsphères gélifiées.

Ainsi, il peut notamment s'agir de billes de polystyrène qui peuvent être dissoutes par le diméthylformamide, de billes de poly(méth)acrylate de méthyle qui peuvent être

10 dissoutes par le chloroforme ou encore de billes de polyéthylène qui peuvent être dissoutes par le xylène (à chaud) ou par le diméthylformamide.

Parmi celles-ci, préférence est donnée à des billes de polystyrène et, plus encore, à des billes de polystyrène dont la surface a été fonctionnalisée par des groupes carboxyles telles que celles disponibles, dans des tailles allant de 20 nm à 100 μm , auprès de la société

15 AlphaNanotech.

Il va de soi que la taille ainsi que le nombre des billes de matériau sacrificiel présentes dans le sol sont judicieusement choisis en fonction de la taille des microsphères que l'on souhaite fabriquer et du taux de porosité fermée que l'on souhaite conférer à ces microsphères, sachant que, comme montré dans les essais expérimentaux rapportés ci-

20 après, il doit être tenu compte d'un phénomène de « retrait » des microsphères, c'est-à-dire une diminution de leur taille, qui se produit entre le début de leur gélification et la fin de leur calcination avec, comme corollaire, une réduction de la taille des pores au cours de la calcination des microsphères. L'importance de ce retrait, qui est fonction des conditions opératoires mises en œuvre dans la fabrication des microsphères, peut être déterminée

25 expérimentalement préalablement à cette fabrication.

À cet égard, on précise que le taux de porosité fermée des microsphères est un taux de porosité global, c'est-à-dire défini à l'échelle d'un lot de microsphères préparées, et correspond au rapport (volume total des pores/volume total des microsphères) multiplié par 100. Le taux de porosité fermée des microsphères peut donc être ajusté à l'échelle d'un

lot de microsphères en jouant sur la taille et le nombre de billes de matériau sacrificiel introduites dans le sol.

Conformément à l'invention, les concentrations molaires de l'HMTA et de l'urée dans la solution aqueuse A1, la concentration molaire du sel d'actinide dans la suspension aqueuse A2 ainsi que les volumes de solution aqueuse A1 et de suspension aqueuse A2 qui sont mélangés ensemble pour former le sol sont, de préférence, choisis de sorte que :

– d'une part, le rapport molaire entre l'HMTA et l'urée présentes dans le sol soit compris entre $0,1/2$ et 1 et, mieux encore, soit égal à $2/3$;

– d'autre part, le rapport molaire entre l'HMTA et les ions actinides présents dans le sol soit compris entre $1/2$ et $4/3$ et, mieux encore, soit égal à 1 .

À l'étape b), la dispersion du sol dans le bain de liquide organique non miscible à l'eau peut être réalisée au moyen de tout dispositif automatisé permettant de distribuer dans un milieu liquide une suspension aqueuse sous la forme de gouttelettes de taille homogène et sans que les gouttelettes n'entrent, au moment de leur distribution, en contact les unes avec les autres.

Ainsi, ce dispositif peut notamment être une seringue automatique munie d'une aiguille mesurant de $0,2$ mm à $0,8$ mm de diamètre interne ou encore, lorsqu'il s'agit de fabriquer des microsphères de faible taille, un nano-injecteur à actionneur piézoélectrique tel que celui disponible sous la référence Pipejet™ auprès de la société BioFluidix.

Quoi qu'il en soit, le bain de liquide organique non miscible à l'eau est, de préférence, un bain d'huile de silicone, lequel est avantageusement chauffé à une température comprise entre 80 °C et 95 °C et, idéalement, égale à 90 °C \pm 2 °C de sorte à obtenir des temps de gélification (par polymérisation des premier et deuxième précurseurs) permettant une gélification de la coque des microsphères avant leur arrivée dans le fond du réacteur dans lequel est réalisée l'étape b), le but étant d'obtenir des microsphères non déformées et qui ne fusionnent pas entre elles. En tout état de cause, la température du bain de liquide organique ne doit pas être supérieure à la température d'ébullition de l'eau pour éviter l'éclatement des microsphères dans le bain de liquide organique.

Conformément à l'invention, l'étape b) comprend avantageusement, outre la dispersion du sol en gouttelettes dans le bain de liquide organique non miscible à l'eau, un

mûrissement des microsphères résultant de la gélification de ces gouttelettes par maintien des microsphères dans ce bain pendant de 30 minutes à 2 heures.

La séparation des microsphères gélifiées du bain de liquide organique non miscible à l'eau, ou étape c), peut être effectuée par toute technique permettant de récupérer des particules gélifiées à partir d'une phase liquide sans les altérer comme, par exemple, un transvasement de ce bain dans un récipient au travers d'un tamis permettant de retenir les microsphères gélifiées.

L'étape d) de lavage et de séchage des microsphères gélifiées récupérées à l'étape c) peut être réalisée directement après cette étape. Toutefois, il est également possible de prévoir, entre les étapes c) et d), une étape de vieillissement des microsphères gélifiées à l'air libre, laquelle peut consister à simplement laisser les microsphères gélifiées ayant été récupérées à l'étape c) reposer au contact de l'air pendant plusieurs heures, par exemple de 6 heures à 24 heures et, idéalement, pendant 12 heures.

L'étape d) de lavage et de séchage des microsphères gélifiées obtenues soit à l'issue de l'étape c) soit à l'étape de vieillissement a notamment pour vocation d'éliminer de ces microsphères les résidus laissés par le liquide organique dont elles ont été séparées à l'étape c).

Cette étape peut comprendre une ou plusieurs opérations de lavage des microsphères, par exemple par trempage de ces microsphères dans des bains tels que des bains d'éther de pétrole suivis de bains d'hydroxyde d'ammonium si le liquide organique est de l'huile de silicone, avec au moins la dernière opération de lavage qui est suivie par une opération de séchage des microsphères gélifiées, par exemple dans une étuve chauffée à 50 °C-60 °C.

Conformément à l'invention, la dissolution chimique sélective des billes de matériau sacrificiel, ou étape e), comprend, de préférence, un trempage des microsphères gélifiées obtenues à l'issue de l'étape d) dans un bain d'un solvant organique qui va s'infiltrer par perméation dans ces microsphères et va être capable de dissoudre les billes de matériau sacrificiel sans pour autant dissoudre le gel polymérique formant les microsphères gélifiées.

Comme précédemment indiqué, le solvant organique peut, par exemple, être le diméthylformamide si les billes de matériau sacrificiel sont des billes de polystyrène ou de polyéthylène, du xylène (chaud) si les billes de matériau sacrificiel sont des billes de polyéthylène ou encore du chloroforme si les billes de matériau sacrificiel sont des billes de poly(méth)acrylate de méthyle.

En tout état de cause, les microsphères gélifiées sont maintenues dans le bain de solvant organique, éventuellement chauffé, pendant une durée suffisante pour avoir l'assurance que la totalité des billes de matériau sacrificiel soit dissoute dans leur intégralité. Cette durée peut être de plusieurs heures, par exemple de 24 heures.

La calcination des microsphères gélifiées, ou étape f), qui a pour fonction de décomposer le gel polymérique formant les microsphères, de convertir les actinides, qui sont présents dans ce gel sous la forme d'hydroxydes, en un oxyde d'actinide et de consolider les microsphères comprend, de préférence, un traitement thermique à une température comprise entre 600 °C et 1 500 °C, et ce, sous une atmosphère réductrice, neutre ou oxydante en fonction du type de microsphères que l'on souhaite obtenir.

Ainsi, par exemple, pour l'obtention de microsphères dont la matrice comprend du dioxyde d'uranium, UO_2 , la calcination est réalisée sous une atmosphère réductrice telle qu'une atmosphère composée d'un mélange d'argon et de dihydrogène, par exemple dans un rapport volumique Ar/H₂ de 95/5, tandis que, pour l'obtention de microsphères dont la matrice comprend de l'octoxyde de triuranium, U_3O_8 , la calcination est réalisée sous une atmosphère oxydante telle que l'air, suivie d'un refroidissement sous atmosphère neutre, par exemple d'argon, à partir d'une certaine température, par exemple en dessous de 600 °C.

Conformément à l'invention, la calcination peut également comprendre deux traitements thermiques successifs, à savoir un premier traitement à une température comprise entre 350 °C et 700 °C suivi d'un deuxième traitement à une température comprise entre 1300 °C et 1600 °C (avec, pour chaque traitement, une montée en température préalable), et ce, sous une atmosphère réductrice, neutre ou oxydante.

L'invention a aussi pour objet l'utilisation d'un matériau tel que précédemment défini dans la fabrication de combustibles nucléaires.

En particulier, l'invention a pour objet l'utilisation de ce matériau comme additif de frittage dans la fabrication de pastilles d'un combustible nucléaire MOX et, plus spécifiquement, comme agent porogène.

5 Auquel cas, le matériau comprend, de préférence, des microsphères dont la matrice comprend un oxyde d'uranium, toute préférence étant donnée à des microsphères dont la matrice comprend du dioxyde d'uranium et, plus spécifiquement, à des microsphères dont la taille moyenne (i.e. le mode de la distribution granulométrique) est comprise entre 20 μm et 100 μm et, mieux encore, entre 20 μm et 50 μm .

10 Dans ce type d'utilisation et comme connu en soi, le matériau est avantageusement introduit dans le mélange final de poudres de dioxyde d'uranium et de dioxyde de plutonium avant que ce mélange ne soit pressé sous la forme de pastilles crues.

15 En variante, le matériau peut également être utilisé pour la fabrication de particules d'un combustible TRISO pour réacteur nucléaire à haute température, ou HTR, auquel cas les microsphères présentent, de préférence, une taille comprise entre 400 μm et 1 000 μm . Les principes de la fabrication de ce type de combustible sont notamment décrits dans la monographie de la Direction de l'énergie nucléaire du CEA intitulée « Les combustibles nucléaires » et publiée en 2008 (Éditions Le Moniteur, ISBN 978-2-281-11325-9), ci-après référence [5].

20 D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront du complément de description qui suit.

Il va de soi que ce complément de description n'est donné qu'à titre d'illustration de l'objet de l'invention et ne doit en aucun cas être interprété comme une limitation de cet objet.

BRÈVE DESCRIPTION DES FIGURES

25 La figure 1 correspond à une image prise au microscope électronique à balayage (MEB), en mode électrons secondaires à un grossissement de x150, d'une microsphère de 1000 μm brisée mécaniquement, préparée à partir de nitrate double d'ammonium et de cérium(IV), l'image ayant été réalisée avant dissolution des billes de polystyrène présentes dans cette microsphère.

La figure 2 correspond à une image analogue à la figure 1 mais prise à un grandissement de x750, montrant les calottes sphériques des microbilles de polystyrène (20 µm) dépassant du gel polymérique.

5 La figure 3 correspond à une image MEB, en mode électrons secondaires à un grandissement de x1 400, d'une microsphère fracturée telle que montrée sur les figures 1 et 2 mais après dissolution chimique des billes de polystyrène et consolidation de cette microsphère par calcination à 1200°C.

10 La figure 4 correspond à une image MEB, en mode électrons secondaires à un grandissement de x800, d'une coupe polie d'une microsphère préparée à partir de nitrate d'uranyle, la coupe ayant été réalisée après dissolution chimique des billes de polystyrène et consolidation de cette microsphère par calcination à 1400°C.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

Les essais qui sont rapportés ci-après ont été réalisés en vue de vérifier :

- 15 – d'une part, la possibilité de préparer, par gélification interne, des microsphères à base d'un oxyde d'actinide en utilisant un nano-injecteur piézoélectrique pour la dispersion du sol, et
- d'autre part, la possibilité de préparer, par gélification interne, des microsphères à base d'un oxyde d'actinide qui présentent une porosité fermée calibrée.

I – Préparation de microsphères par dispersion du sol au moyen d'un nano-injecteur piézoélectrique :

20

Le présent essai a été réalisé à partir d'un sel double d'ammonium et de cérium(IV) en lieu et place d'un sel d'actinide, le cérium étant classiquement employé comme simulant de l'uranium(VI) et du plutonium(IV), notamment pour des raisons de radioprotection des expérimentateurs, dans les travaux de mise au point et de validation de protocoles expérimentaux portant sur ces actinides.

25

Dans cet essai, les microsphères ont été préparées en suivant le protocole opératoire ci-après.

Préparation des sols :

Une série de sols de composition identique a été préparée en procédant pour chaque sol à :

– la dissolution dans un premier bécher, sous agitation, d'hexaméthylène-tétramine (HMTA) et d'urée dans 500 μL d'eau déminéralisée pour obtenir une solution aqueuse comprenant 3 mol/L d'HMTA et 3 mol/L d'urée et le refroidissement de la solution ainsi obtenue dans un bain de glace pendant 30 minutes ;

– la dissolution dans un deuxième bécher, sous agitation, de nitrate double d'ammonium et de cérium(IV), $((\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6)$, et d'hydroxyde d'ammonium, NH_4OH , dans 500 μL d'eau déminéralisée pour obtenir une solution aqueuse comprenant 2 mol/L de $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ et 1 mol/L de NH_4OH ; l'ajout de NH_4OH permet d'augmenter le pH et de favoriser la polymérisation ; puis

– le mélange, sous agitation, des deux solutions aqueuses ainsi obtenues dans des proportions telles que les rapports molaires $\text{HMTA}/\text{Ce}^{4+}$ et $\text{OH}^-/\text{Ce}^{4+}$ soient respectivement égaux à 3/2 et 1/2 , et le refroidissement du sol résultant dans un bain de glace pendant 15 minutes.

Conversion des sols en microsphères gélifiées :

Les sols obtenus ci-avant ont été dispersés sous la forme de gouttelettes sphériques dans un bain d'huile de silicone chauffé à 90 °C au moyen du nano-injecteur piézoélectrique Pipejet™ de BioFluidix, dont la fréquence a été fixée à 4 Hz, en utilisant des tuyaux de distribution de diamètre interne allant de 125 μm à 500 μm et permettant de délivrer des gouttelettes d'un volume allant de 6 nL à 63 nL.

Les microsphères gélifiées résultant de la gélation des sols au contact de l'huile de silicone chauffée ont été laissées mûrir pendant 2 heures dans cette huile, après quoi elles ont été récupérées et vieillies pendant 12 heures puis soumises à 3 lavages d'une heure chacun avec 20 mL d'éther de pétrole, puis à 3 lavages de 15 minutes chacun avec 10 mL d'une solution aqueuse de NH_4OH 0,5 M, le dernier de ces lavages étant suivi d'un séchage en étuve à 60 °C.

Consolidation des microsphères gélifiées par calcination :

Pour leur consolidation, les microsphères gélifiées ont été soumises à un traitement thermique à 1 400 °C sous air avec :

- une montée en température de 40 °C à 1 400 °C à raison de 5 °C/min,
- 5 – un palier de 2 heures à 1 400 °C, et
- une redescende en température de 1 400 C à 40 °C.

Des images des microsphères ont été réalisées par microscopie électronique à balayage (MEB) pour déterminer leur taille en fonction du volume des gouttelettes injectées dans le bain d'huile de silicone, et ce, à trois stades différents de leur préparation, 10 à savoir : à l'issue de leur mûrissement dans cette huile, à l'issue de leur dernier lavage au NH₄OH et à l'issue de leur calcination.

Les résultats de ces analyses, qui ont été effectuées sur 50 microsphères pour chaque volume injecté, sont présentés dans le tableau ci-après.

Volume des gouttelettes (nL)	6	8	25	50	63
Taille théorique des gouttelettes (μm)	225	248	362	457	493
Taille moyenne des microsphères à l'issue du mûrissement (μm)	170	190	266	340	370
Taille moyenne des microsphères à l'issue du lavage au NH₄OH (μm)	110	120	180	240	260
Taille moyenne des microsphères à l'issue de la calcination (μm)	72	83	148	180	196

15 Ce tableau montre que, quelle que soit la taille que présentent les gouttelettes de sol lors de leur dispersion dans le bain d'huile de silicone, la taille des microsphères résultant de la gélification de ces gouttelettes diminue drastiquement au cours de leur mûrissement dans ce bain, de leurs lavages et de leur calcination. Ce phénomène, plus simplement appelé « retrait », est à prendre en considération lors de la fabrication de 20 microsphères d'un diamètre voulu.

Il montre de plus qu'en dispersant, dans un bain d'huile de silicone chauffé, un sol sous la forme de gouttelettes d'un volume inférieur à 6 nL – ce que permet le nano-injecteur piézoélectrique utilisé dans le présent essai – il est possible d'obtenir des microsphères dont la taille moyenne (i.e. le mode de la distribution granulométrique) après calcination se situe entre 20 μm et 50 μm , c'est-à-dire dans la gamme de tailles moyennes qui est particulièrement préférée pour des microsphères qui sont destinées à être utilisées comme agent porogène dans la fabrication d'un combustible nucléaire MOX.

II – Préparation de microsphères présentant une porosité fermée calibrée :

Afin de vérifier la possibilité de créer une porosité fermée calibrée dans des microsphères préparées par gélification interne, deux essais ont été réalisés :

- le premier à partir d'un sel double d'ammonium et de cérium(IV) pour les mêmes raisons que celles précisées au point I ci-avant, et
- le second à partir d'un sel d'uranium(VI).

II.1 – Essai à partir du sel double d'ammonium et de cérium(IV) :

Dans cet essai, les microsphères ont été préparées en suivant le protocole opératoire ci-après.

Préparation du sol :

Dans un premier bécher, de l'hexaméthylènetétramine et de l'urée ont été dissoutes, sous agitation, dans 500 μL d'eau déminéralisée pour obtenir une solution aqueuse comprenant 3,18 mol/L d'HMTA et 3,18 mol/L d'urée et la solution ainsi obtenue a été refroidie dans un bain de glace pendant 30 minutes.

Dans un deuxième bécher, du nitrate double d'ammonium et de cérium(IV) et de l'hydroxyde d'ammonium ont été dissous, sous agitation, dans 500 μL d'eau déminéralisée pour obtenir une solution aqueuse comprenant 1,67 mol/L de $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ et 0,8 mol/L de NH_4OH à laquelle ont été ajoutés 500 μL d'une suspension aqueuse comprenant 20 mg/mL de billes de polystyrène carboxylées de 20 μm de diamètre chacune (AlphaNanotech).

Les contenus des deux béchers ont été mélangés ensemble et le sol résultant a été refroidi dans un bain de glace pendant 15 minutes.

Conversion du sol en microsphères gélifiées :

Le sol obtenu ci-avant a été dispersé sous la forme de gouttelettes dans un bain d'huile de silicone chauffé à 90 °C au moyen d'une seringue munie d'une aiguille de 0,8 mm de diamètre interne.

5 Comme au point I ci-avant, les microsphères ont été laissées mûrir pendant 2 heures dans cette huile, après quoi elles ont été récupérées et vieilles pendant 12 heures puis soumises à 3 lavages d'une heure chacun avec 20 mL d'éther de pétrole, puis à 3 lavages de 15 minutes chacun avec 10 mL d'une solution aqueuse de NH₄OH 0,5 M, le dernier de ces lavages étant suivi d'un séchage en étuve à 60 °C.

10 Dissolution chimique des billes de polystyrène :

Pour la dissolution des billes de polystyrène, les microsphères ont été plongées dans 10 mL de *N,N*-diméthylformamide (DMF) et laissées dans ce solvant pendant 24 heures au terme de laquelle elles ont été récupérées et séchées en étuve à 60 °C.

Consolidation des microsphères par calcination :

15 Pour leur consolidation, les microsphères ont été soumises à un traitement thermique à 1 200 °C, sous air avec :

- une montée en température de 40 °C à 1 200 °C à raison de 1 °C/minute,
- un palier de 2 heures à 1 200 °C, et
- une redescende en température de 1 200 C à 40 °C.

20 Des images MEB de coupes des microsphères ainsi obtenues ont été réalisées avant dissolution des billes de polystyrène par le DMF (figures 1 et 2) ainsi qu'après dissolution des billes de polystyrène par le DMF et consolidation de ces microsphères par calcination (figure 3).

25 Sur les figures 1 et 2, les billes de polystyrène sont bien visibles alors que, sur la figure 3, on ne voit plus de bille mais l'un des pores, matérialisé par la flèche f1, laissés par la dissolution chimique des billes de polystyrène.

30 Outre de confirmer qu'il est possible de dissoudre chimiquement les billes d'un matériau sacrificiel, qui sont présentes dans des microsphères gélifiées, par un simple trempage des microsphères gélifiées dans un solvant approprié et de créer de la sorte une porosité fermée calibrée au sein de ces microsphères, la figure 3 montre qu'une

consolidation des microsphères gélifiées par calcination, par exemple à 1 200 °C, permet de conserver cette porosité.

II.2 – Essai à partir d'un sel d'uranium(VI) :

5 Dans cet essai, les microsphères ont été préparées en suivant le protocole opératoire ci-après.

Préparation du sol :

10 Dans un premier bécher, de l'hexaméthylènetétramine et de l'urée ont été dissoutes, sous agitation, dans 500 µL d'eau déminéralisée pour obtenir une solution aqueuse comprenant 2 mol/L d'HMTA et 3 mol/L d'urée et la solution ainsi obtenue a été refroidie dans un bain de glace pendant 30 minutes.

15 Dans un deuxième bécher, du nitrate d'uranyle, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, a été dissous, sous agitation, dans 390 µL d'eau déminéralisée pour obtenir une solution aqueuse comprenant 2 mol/L de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ à laquelle ont été ajoutés 100 µL d'une suspension aqueuse comprenant 50 mg/mL de billes de polystyrène carboxylées de 30 µm de diamètre chacune (AlphaNanotech) ainsi qu'1 µL du tensioactif Triton™ X-100.

Les contenus des deux béchers ont été mélangés ensemble et le sol résultant a été refroidi dans un bain de glace pendant 15 minutes.

Conversion du sol en microsphères gélifiées :

20 Le sol obtenu ci-avant a été dispersé sous la forme de gouttelettes de 50 nL chacune dans un bain d'huile de silicone chauffé à 90 °C au moyen du nano-injecteur piézoélectrique utilisé au point I ci-avant, dont la fréquence a été fixée à 5 Hz.

25 Les microsphères ont été laissées mûrir pendant 2 heures dans cette huile, après quoi elles ont été successivement récupérées sur un tamis, laissées vieillir sur ce tamis pendant 12 heures à l'air libre, rincées à l'eau déminéralisée dans le tamis, soumises à 3 lavages d'une heure chacun avec 20 mL d'éther de pétrole, séchées sous hotte, puis soumises à 3 lavages de 15 minutes chacun avec 10 mL d'une solution aqueuse de NH_4OH 0,5 M, le dernier de ces lavages étant suivi d'un séchage en étuve à 50 °C.

Dissolution chimique des billes de polystyrène :

Pour la dissolution des billes de polystyrène, les microsphères ont été plongées dans 10 mL de DMF et laissées dans ce solvant pendant 1 journée au terme de laquelle elles ont été récupérées et séchées en étuve à 50 °C.

5 Consolidation des microsphères par calcination :

Pour leur consolidation, les microsphères ont été soumises à un traitement thermique à 1 400 °C, sous un mélange Ar/H₂ (95/5, v/v), avec :

- une première montée en température de 40 °C à 350 °C en 1 heure et 20 minutes,
- 10 – un premier palier de 30 minutes à 350 °C,
- une deuxième montée en température de 350°C à 1 400 °C en 5 heures,
- un deuxième palier de 2 heures à 1 400 °C, et
- une redescente en température de 1 400 C à 40 °C.

15 Les microsphères ainsi obtenues ont été soumises à des analyses par spectroscopie infrarouge ainsi qu'à des analyses au MEB.

Les analyses par spectroscopie IR ont confirmé que la résine urée-formol formant le réseau tridimensionnel au stage de la gélation a complètement été décomposée au cours de la calcination et que les microsphères consolidées ne comprennent plus, comme matrice, que du dioxyde d'uranium.

20 Une image MEB d'une coupe polie de l'une des microsphères est montrée sur la figure 4. Comme visible sur cette figure, cette microsphère est parfaitement sphérique et présente un diamètre de l'ordre de 100 µm avec une taille de pores fermés de l'ordre de 18 µm. Le pore fermé, visible sur la figure 4, est également parfaitement sphérique.

25 III – Détermination du volume de suspension aqueuse de billes de matériau sacrificiel à introduire dans le sol pour obtenir le taux de porosité fermée voulu :

Pour la préparation d'un lot de N microsphères de taille moyenne choisie, il est possible de déterminer le volume de suspension aqueuse de billes de matériau sacrificiel devant être introduit dans le sol en vue d'obtenir, à l'échelle du lot, un taux de porosité fermée voulu.

Ainsi, par exemple, pour la préparation d'un lot de 20 000 microsphères à base d'UO₂, mesurant 100 μm en moyenne, en utilisant une suspension aqueuse comprenant 50 mg/mL de billes de polystyrène de 30 μm de diamètre et présentant une masse volumique (notée ci-après d_{PS}) égale à 1,05 g/cm³, et en ciblant un taux de porosité fermée de 5 %, alors :

1) le volume d'une microsphère, noté V_{μsphère}, est égal à :

$$V_{\mu\text{sphère}} = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3} \times \pi \times (50 \times 10^{-4})^3 = 5,23 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 ;$$

2) le volume total des microsphères, noté V_{total}, est égal à :

$$V_{\text{total}} = 20\,000 \times (5,23 \times 10^{-7}) = 0,0104 \text{ cm}^3 ;$$

3) à l'échelle du lot, le volume de porosité fermée des microsphères, noté V_{poreux}, est égal à :

$$V_{\text{poreux}} = \frac{V_{\text{total}}}{100} \times 5 = \frac{0,0104}{100} \times 5 = 0,0005 \text{ cm}^3 ;$$

4) la masse totale de billes de polystyrène, notée m_{billes PS}, à introduire dans le sol est égale à :

$$m_{\text{billes PS}} = V_{\text{poreux}} \times d_{\text{PS}} = 0,0005 \times 1,05 = 0,000525 \text{ g} = 0,525 \text{ mg}.$$

Sachant que la suspension aqueuse de billes de polystyrène comprend 50 mg de billes par mL, le volume de cette suspension à introduire dans le sol sera donc égal à :

$$V_{\text{suspension aqueuse à introduire dans le sol}} = \frac{m_{\text{billes PS}}}{50} = \frac{0,525}{50} = 0,0105 \text{ mL} = 10,5 \text{ } \mu\text{L}.$$

RÉFÉRENCES CITÉES

- [1] « Le traitement-recyclage du combustible nucléaire usé – La séparation des actinides – Application à la gestion des déchets », 2008, Éditions Le Moniteur, ISBN 978-2-281-11376-1
- [2] Brevet US 4,218,430
- [3] G. Colak et al., *Journal of Nuclear Materials* 2022, 562, 153587
- [4] G. Colak et al., *Journal of Nuclear Materials* 2023, 577(1), 154319
- [5] « Les combustibles nucléaires », 2008, Éditions Le Moniteur, ISBN 978-2-281-11325-9

REVENDICATIONS

1. Matériau comprenant des microsphères poreuses, dans lequel :

– chaque microsphère poreuse comprend une matrice comprenant un oxyde d'actinide et un ou plusieurs pores fermés et sphériques, dispersés dans la matrice,

5 – les microsphères présentent une taille moyenne comprise entre 20 μm et 1 000 μm , et

– la taille du (des) pore(s) est calibrée ;

et qui est obtenu par un procédé comprenant les étapes de :

10 a) préparation d'un sol par mélange d'une solution aqueuse A1 comprenant un premier et un deuxième précurseur de polymérisation, capables de former ensemble un gel polymérique, et d'une suspension aqueuse A2 comprenant un sel d'actinide, éventuellement un surfactant non-ionique et des billes d'un matériau sacrificiel ;

15 b) conversion du sol en microsphères gélifiées par dispersion du sol sous la forme de gouttelettes dans un bain d'un liquide organique non miscible à l'eau, moyennant quoi on obtient des microsphères qui sont formées d'un gel polymérique renfermant des billes de matériau sacrificiel ;

c) séparation des microsphères gélifiées du bain de liquide organique ;

d) lavage puis séchage des microsphères gélifiées ;

20 e) dissolution chimique sélective des billes de matériau sacrificiel présentes dans les microsphères gélifiées ; et

f) calcination des microsphères gélifiées ;

et dans lequel, à l'étape b), la taille des gouttelettes est contrôlée par un système automatisé de distribution .

25 2. Matériau selon la revendication 1, pour lequel l'étape a) comprend :

– la préparation de la solution aqueuse A1 par dissolution, sous agitation, des premier et deuxième précurseurs de polymérisation dans de l'eau et le maintien de cette solution à une température comprise entre 0 °C et 4 °C ;

– la préparation de la suspension aqueuse A2 par dissolution, sous agitation, du sel d'actinide dans de l'eau puis l'addition à la solution résultante d'une suspension aqueuse comprenant les billes de matériau sacrificiel et, éventuellement, un agent tensioactif non ionique dans de l'eau ; et

5 – le mélange de la solution aqueuse A1 avec la suspension aqueuse A2 et le maintien du mélange résultant à une température comprise entre 0 °C et 4 °C.

3. Matériau selon la revendication 1 ou la revendication 2, pour lequel les premier et deuxième précurseurs de polymérisation sont l'hexaméthylènetétramine et l'urée.
10

4. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, pour lequel le sel d'actinide est un nitrate, un sulfate, un citrate ou un chlorure d'uranium, de thorium, de plutonium, de neptunium ou d'américium, de préférence un nitrate et, plus encore, un nitrate d'uranium.
15

5. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, pour lequel les billes de matériau sacrificiel sont en un polymère organique hydrophobe, ne présentant pas de transition de phase entre 0 °C et 90 °C et qu'un solvant organique peut dissoudre à l'étape b) sans dissoudre le gel polymérique formant les microsphères gélifiées.
20

6. Matériau selon la revendication 5, pour lequel le polymère organique est du polystyrène, du poly(méth)acrylate de méthyle ou du polyéthylène, de préférence du polystyrène.
25

7. Matériau selon la revendication 3, pour lequel :

– le rapport molaire entre l'hexaméthylènetétramine et l'urée présentes dans le sol est compris entre 1/2 et 1 et, de préférence, égal à 2/3, et

– le rapport molaire entre l'hexaméthylènetétramine et les ions actinides présents dans le sol est compris entre 1/2 et 4/3 et, de préférence, égal à 1.
30

8. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, pour lequel le sol est dispersé sous la forme de gouttelettes dans le bain de liquide organique au moyen d'un nano-injecteur piézoélectrique.

5 9. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, pour lequel le bain de liquide organique non miscible à l'eau est un bain d'huile de silicone dont la température est comprise entre 80 °C et 95 °C, de préférence égale à 90 °C ± 2 °C.

10 10. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, pour lequel l'étape b) comprend un mûrissement des microsphères gélifiées dans le bain de liquide organique pendant de 30 minutes à 2 heures.

15 11. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, pour lequel l'étape e) comprend un trempage des microsphères gélifiées obtenues à l'issue de l'étape d) dans un bain d'un solvant organique capable de dissoudre les billes de matériau sacrificiel sans dissoudre le gel polymérique formant les microsphères gélifiées.

20 12. Matériau selon la revendication 11, pour lequel le solvant organique est le diméthylformamide, le xylène ou le chloroforme.

13. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, pour lequel l'étape f) comprend un traitement thermique à une température comprise entre 600 °C et 1 500 °C, sous une atmosphère réductrice, neutre ou oxydante.

25 14. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, pour lequel l'étape f) comprend un premier traitement thermique à une température comprise entre 350 °C et 700 °C suivi d'un deuxième traitement thermique à une température comprise entre 1300 °C et 1600 °C, chaque traitement étant réalisé sous une atmosphère réductrice, neutre ou oxydante.

30

15. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans lequel l'oxyde d'actinide de la matrice des microsphères est du dioxyde d'uranium ou de l'octoxyde de triuranium.

5 16. Utilisation d'un matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, comme additif de frittage dans la fabrication de pastilles d'un combustible nucléaire de type MOX.

10 17. Utilisation selon la revendication 16, dans laquelle le matériau est utilisé comme agent porogène.

 18. Utilisation selon la revendication 16 ou la revendication 17, dans laquelle le matériau comprend des microsphères dont la matrice comprend un oxyde d'uranium, de préférence du dioxyde d'uranium.

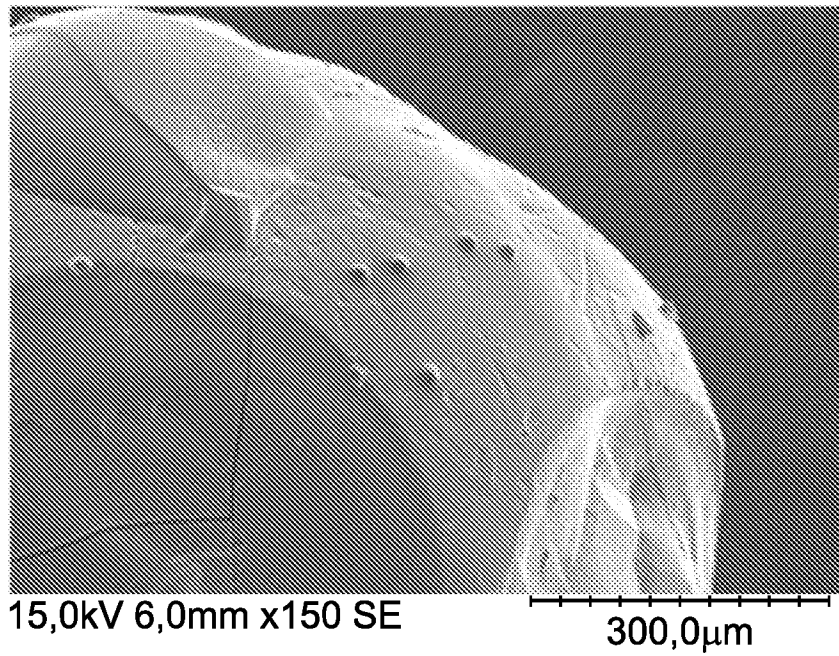


FIG. 1

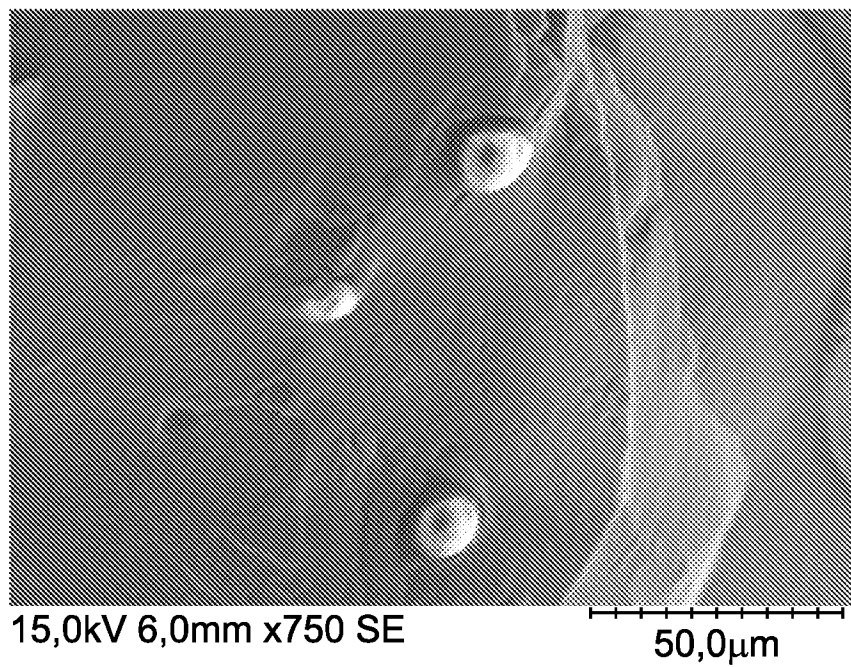


FIG. 2

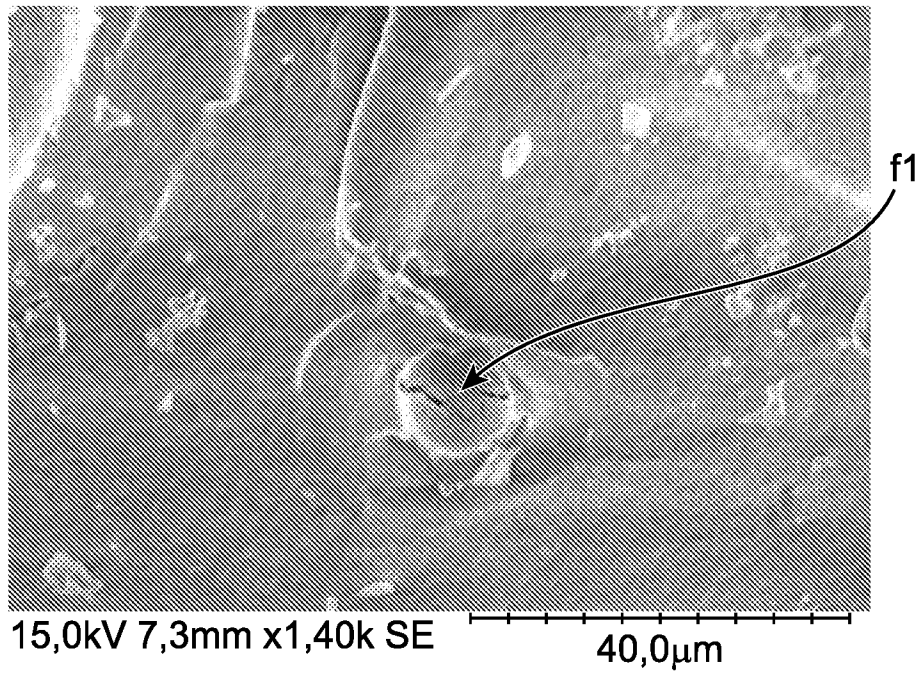


FIG. 3

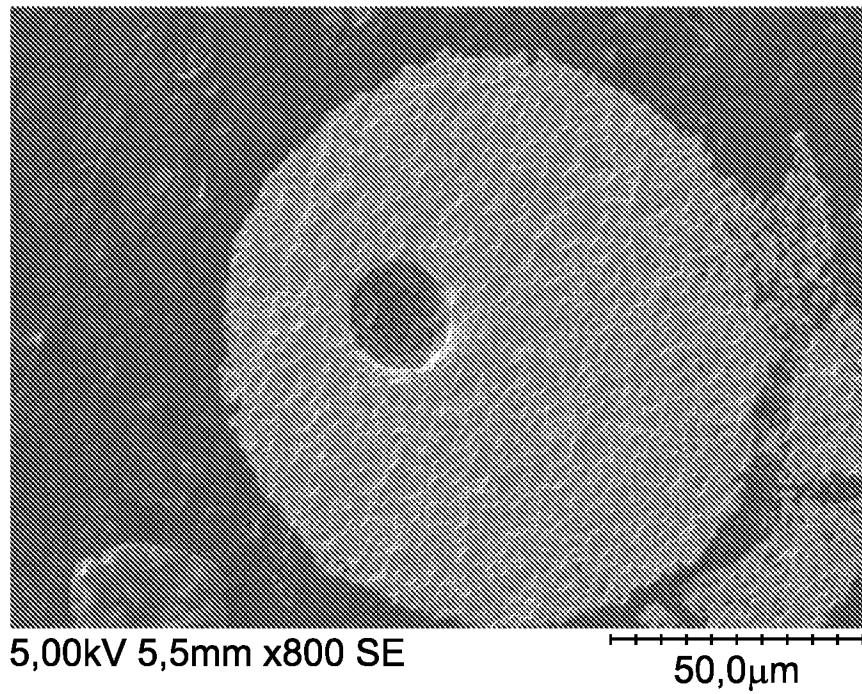


FIG. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2024/050767

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>G21C 3/62</i> (2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) G21C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, INSPEC, WPI Data, COMPENDEX		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CH 476513 A (ATOMIC ENERGY COMMISSION [US]) 15 August 1969 (1969-08-15) column 2, line 13 - column 7, line 50; claims 1-8; figures 1-3	1-18
A	US 4218430 A (BIGGERSTAFF GEORGE E [US]) 19 August 1980 (1980-08-19) cited in the application column 2, line 40 - column 4, line 47; claims 1-17	1-18
A	<i>JOURNAL OF NUCLEAR MATERIALS</i> , 15 April 2023 (2023-04-15), XP093204912 the whole document	1-18
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 23 September 2024		Date of mailing of the international search report 01 October 2024
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands (Kingdom of the) Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Lohberger, Severin Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/FR2024/050767

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CH	476513	A	15 August 1969	BE	688749	A	31 March 1967
				CH	476513	A	15 August 1969
				DE	1542538	A1	11 June 1970
				FR	1513332	A	16 February 1968
				GB	1137568	A	27 December 1968
				SE	337004	B	26 July 1971
				US	3331898	A	18 July 1967
<hr/>							
US	4218430	A	19 August 1980	NONE			
<hr/>							

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2024/050767

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. G21C3/62 ADD.				
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB				
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE				
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) G21C				
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche				
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, INSPEC, WPI Data, COMPENDEX				
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS				
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées		
A	CH 476 513 A (ATOMIC ENERGY COMMISSION [US]) 15 août 1969 (1969-08-15) colonne 2, ligne 13 - colonne 7, ligne 50; revendications 1-8; figures 1-3 -----	1 - 18		
A	US 4 218 430 A (BIGGERSTAFF GEORGE E [US]) 19 août 1980 (1980-08-19) cité dans la demande colonne 2, ligne 40 - colonne 4, ligne 47; revendications 1-17 -----	1 - 18		
A	JOURNAL OF NUCLEAR MATERIALS, 15 avril 2023 (2023-04-15), XP093204912, le document en entier -----	1 - 18		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"><input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents</td> <td style="width: 50%; border: none;"><input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</td> </tr> </table>			<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe			
* Catégories spéciales de documents cités:				
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention			
"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date	"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément			
"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)	"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier			
"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens	"&" document qui fait partie de la même famille de brevets			
"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée				
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale			
23 septembre 2024	01/10/2024			
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé			
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Lohberger, Severin			

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2024/050767

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
CH 476513	A	15-08-1969	BE 688749 A	31-03-1967
			CH 476513 A	15-08-1969
			DE 1542538 A1	11-06-1970
			FR 1513332 A	16-02-1968
			GB 1137568 A	27-12-1968
			SE 337004 B	26-07-1971
			US 3331898 A	18-07-1967

US 4218430	A	19-08-1980	AUCUN	
