



**HAL**  
open science

# Effet de la présence de produits de fission sur les mécanismes de dissolution de composés modèles à base de dioxyde d'uranium

Théo Cordara

► **To cite this version:**

Théo Cordara. Effet de la présence de produits de fission sur les mécanismes de dissolution de composés modèles à base de dioxyde d'uranium. Autre. Université Montpellier, 2017. Français. NNT : 2017MONTT176 . tel-01865286

**HAL Id: tel-01865286**

**<https://theses.hal.science/tel-01865286v1>**

Submitted on 31 Aug 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 DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En Chimie Séparative Matériaux et Procédés

École doctorale : Sciences Chimiques Balard N°459

Unité de recherche : Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM)

## Effet de la présence de produits de fission sur les mécanismes de dissolution de composés modèles à base de dioxyde d'uranium

Présentée par Théo CORDARA

Le 27 novembre 2017

Sous la direction de Nicolas DACHEUX

Devant le jury composé de

Nathalie MONCOFFRE, Directrice de Recherches CNRS, IPN Lyon

Christine BLANC, Professeure, CIRIMAT/ENSIACET

Claire LE NAOUR, Chargée de Recherches CNRS, IPN Orsay

Umit DEMIRCI, Professeur, UM

Alastair MAGNALDO, Ingénieur CEA, CEA Marcoule

Nicolas DACHEUX, Professeur, UM

Stéphanie SZENKNECT, Ingénieure CEA, ICSM

Claire LAVALETTE, Ingénieure AREVA, AREVA NC

Laurent CLAPAREDE, Maître de Conférences, UM

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Président du jury

Examineur

Directeur de thèse

Co-encadrante de thèse

Invitée

Invité



UNIVERSITÉ  
DE MONTPELLIER



# Sommaire



## Tables des matières

<b>Introduction.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre 1. Synthèse et caractérisation d'échantillons de dioxyde d'uranium contenant des produits de fission .....</b>	<b>17</b>
<b>I.1. Méthodes de préparation des oxydes à base d'uranium.....</b>	<b>19</b>
I.1.1. Méthodes de synthèse par voie sèche.....	19
I.1.2. Méthodes de synthèse par voie humide.....	20
I.1.3. Description des dioxydes d'éléments actinide et lanthanide.....	25
I.1.4. Synthèse de dioxyde d'uranium contenant des particules métalliques.....	26
<b>I.2. Synthèse, caractérisation et densification d'échantillons de dioxyde d'uranium incorporant des produits de fission.....</b>	<b>28</b>
I.2.1. Synthèse et caractérisation du dioxyde d'uranium de référence.....	28
I.2.2. Synthèse et caractérisation d'échantillons de dioxyde d'uranium dopés avec des éléments lanthanides.....	33
I.2.3. Synthèse et caractérisation d'échantillons de dioxyde d'uranium dopés avec des éléments platinoïde.....	40
I.2.4. Synthèse et caractérisation d'échantillons de dioxyde d'uranium dopés avec du molybdène.....	46
<b>I.3. Préparation et caractérisation de pastilles denses de UO<sub>2</sub> dopés ou non avec des produits de fission.....</b>	<b>50</b>
I.3.1. Rappels préliminaires concernant le frittage.....	50
I.3.2. Protocole expérimental employé pour préparer des pastilles denses de UO <sub>2</sub> dopées ou non avec des produits de fission.....	51
I.3.3. Caractérisation des pastilles denses obtenues après l'étape de mise en forme.....	52
<b>Chapitre 2. Etude multiparamétrique de la dissolution.....</b>	<b>65</b>
<b>II.1. Approche macroscopique : étude multiparamétrique.....</b>	<b>67</b>
II.1.1. Formalisme utilisé.....	67
II.1.2. Détermination des vitesses de dissolution.....	72
II.1.3. Cas du dioxyde d'uranium : état de l'art.....	76
<b>II.2. Etude macroscopique de la dissolution de UO<sub>2</sub>.....</b>	<b>80</b>
II.2.1. Description des différents domaines observés lors de la dissolution de UO <sub>2</sub> .....	80
II.2.2. Effet de la concentration d'acide nitrique sur la vitesse de dissolution de UO <sub>2</sub> .....	88

II.2.3. Effet de la température sur la vitesse de dissolution de $\text{UO}_2$ .....	93
II.2.4. Conclusions .....	96
<b>II.3. Dissolution des échantillons de dioxyde d'uranium incorporant des éléments lanthanide trivalents.....</b>	<b>98</b>
II.3.1. Etat de l'art.....	98
II.3.2. Mise en évidence de l'impact des éléments lanthanide trivalents incorporés au sein de $\text{UO}_2$ .....	102
II.3.3. Conclusion.....	123
<b>II.4. Cas des échantillons de dioxyde d'uranium dopés avec des éléments platinoïde.....</b>	<b>125</b>
II.4.1. Etat de l'art.....	125
II.4.2. Mise en évidence de l'impact des éléments platinoïdes métalliques.....	127
II.4.3. Discussion/conclusion.....	155
II.4.4. Cas du molybdène.....	158
<b>Chapitre 3. Suivi <i>operando</i> de la dissolution.....</b>	<b>167</b>
<b>III.1. Présentation suivi <i>operando</i> de la dissolution.....</b>	<b>169</b>
III.1.1. Etat de l'art.....	169
III.1.2. Matériel et méthode.....	172
III.1.3. Conclusion.....	185
<b>III.2. Suivi <i>operando</i> de la dissolution.....</b>	<b>187</b>
III.2.1. Comparaison des dissolutions réalisées aux échelles macroscopique et macroscopique.....	187
III.2.2. Suivi qualitatif de l'évolution microstructurale par MEBE.....	191
III.2.3. Conclusion.....	198
<b>III.3. Extraction de données quantitatives à partir des reconstructions en 3D de l'interface solide/solution.....</b>	<b>200</b>
III.3.1. Choix des systèmes étudiés.....	200
III.3.2. Reconstructions 3D de l'échantillon de référence $\text{UO}_2$ .....	200
III.3.3. Reconstructions 3D de l'échantillon $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ EP}$ .....	204
III.3.4. Conclusion.....	213
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>221</b>
<b>Annexes.....</b>	<b>235</b>

# ***Table des illustrations***





## Index des figures

<b>Figure 1.</b> Représentation schématique du cycle du combustible REP français.....	3
<b>Figure 2.</b> Représentation de la microstructure d'un combustible usé soulignant la distribution des actinides et des produits de fission [3].....	5
<b>Figure 3.</b> Représentation de l'installation de dissolution des combustibles usé au sein de l'usine de retraitement de La Hague [14].....	11
<b>Figure 4.</b> Comparaison par microsonde de Castaing (Mode BSE) de la microstructure du MOX obtenu par différents procédés de fabrication : (A) échantillon préparé par le procédé MIMAS et contenant 11 % de plutonium, (B) échantillon préparé par le procédé COCA et contenant 6 % de plutonium, (C) échantillon préparé par coprécipitation et contenant 27,5 % de plutonium [8].....	20
<b>Figure 5.</b> Représentation de la structure fluorine de $AnO_2$ ( $An = Th, U, Am, Pu, Ce$ ) [29]...	25
<b>Figure 6.</b> Observation par MET de nanoparticules de platine déposées sur des billes de polystyrène suite à une irradiation ultrasonique dans $HCOOH$ $1\text{ mol.L}^{-1}$ réalisée sous argon [61].	26
<b>Figure 7.</b> Observations par MEBE des précurseurs oxalates de $U(C_2O_4)_2, nH_2O$ .	29
<b>Figure 8.</b> Analyses thermogravimétriques obtenues lors de la calcination de l'oxalate d'uranium réalisée sous $Ar-5\%H_2$ avec une montée en température de $5^\circ C.min^{-1}$ .	30
<b>Figure 9.</b> Observations par MEBE des échantillons préparés après calcination de l'oxalate $U(C_2O_4)_2, 2 H_2O$ à $500^\circ C$ au moyen d'un double cycle.	31
<b>Figure 10.</b> Diagramme DRX enregistré sur la poudre obtenue à l'issue du double cycle réalisé à $500^\circ C$ ( $\times$ : données expérimentales, - : diagramme calculé, - : résidus,   : pics de Bragg caractéristiques de la structure fluorine et   : pics de Bragg liés au support).	32
<b>Figure 11.</b> Observation par MEBE de précurseur oxalate $U_{0,9}Ln_{0,1}(C_2O_4)_{1,95}, nH_2O$ .	36
<b>Figure 12.</b> Analyses thermogravimétriques obtenues pour les oxalates d'uranium incorporant 10 mol.% (A) et 20 mol.% (B) d'éléments lanthanide.	37
<b>Figure 13.</b> Observation par MEBE des oxydes $U_{0,9}Ln_{0,1}O_{1,95}$ .	38
<b>Figure 14.</b> Diagrammes DRX sur poudre obtenus pour les oxydes mixtes $U_{0,9}Ln_{0,1}O_{1,95}$ (A) et $U_{0,8}Ln_{0,2}O_{1,9}$ (B) issus de la calcination des précurseurs oxalate au moyen d'un double cycle réalisé à $500^\circ C$ ( $\times$ : données expérimentales, - : diagramme calculé, - : résidus,   : pics de Bragg caractéristiques de la structure fluorine et   : pics de Bragg liés au support).	39
<b>Figure 15.</b> Observation par MEBE des précurseurs obtenus par précipitation d'hydroxydes lors de la synthèse d'échantillons de $UO_2$ dopés avec 3 mol.% en éléments platinoïde.	43
<b>Figure 16.</b> Résultats d'analyses thermogravimétriques réalisées lors de la préparation d'échantillons de $UO_2$ dopés avec des éléments platinoïde par voie hydroxyde. Analyses réalisées sous $Ar-5\%H_2$ avec une montée en température de $5^\circ C.min^{-1}$ .	44
<b>Figure 17.</b> Micrographie MEB de l'oxyde d'uranium (IV) dopé à 3 mol.% en éléments platinoïde.	45
<b>Figure 18.</b> Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre du dioxyde d'uranium dopé à 3 mol.% en éléments platinoïde calcinés à $800^\circ C$ ( $\times$ : données expérimentales, - : diagramme	

calculé, - : résidus,   : pics de Bragg caractéristiques de la structure fluorine et   : pics de Bragg liés au support). .....	46
<b>Figure 19.</b> Résultats d'analyses thermogravimétriques réalisées lors de la préparation d'échantillons de $\text{UO}_2$ dopés avec du molybdène et préparés par voie hydroxyde, calcinés à $800^\circ\text{C}$ sous $\text{Ar} - 5\% \text{H}_2$ avec une montée en température de $5^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ . .....	48
<b>Figure 20.</b> Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre de $\text{UO}_2$ dopé avec 3 mol.% d'éléments platinoïde ( $\times$ : données expérimentales, - : diagramme calculé, - : résidus,   : pics de Bragg caractéristiques de la structure fluorine et   : pics de Bragg liés au support). .....	49
<b>Figure 21.</b> Représentation schématique des différentes étapes du frittage en fonction de la durée du traitement thermique [64]. .....	50
<b>Figure 22.</b> Observations par MEB d'une pastille frittée de $\text{UO}_2$ dopé avec 3 mol.% d'éléments platinoïde (A) et d'un combustible réel usé de type $\text{UOx}$ [78] (B). .....	54
<b>Figure 23.</b> Observations par MEB d'une pastille frittée de $\text{UO}_2$ dopé avec 3 mol.% de molybdène. ....	54
<b>Figure 24.</b> Observation par MEB d'une pastille frittée de $\text{UO}_2$ de référence (A) et distribution granulométrique correspondante, évaluée par traitement d'image FIJI (B). .....	55
<b>Figure 25.</b> Observation par MEB d'une pastille frittée de $\text{U}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ (A) et distribution granulométrique correspondante évaluée par traitement d'image FIJI (B). .....	56
<b>Figure 26.</b> Observation par MEB d'une pastille frittée de $\text{U}_{0,8}\text{Ln}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ (A) et distribution granulométrique correspondante évaluée par traitement d'image FIJI (B). .....	57
<b>Figure 27.</b> Observation par MEB d'une pastille frittée de $\text{UO}_2$ dopée avec 3 mol.% d'éléments platinoïde (A) et distribution granulométrique correspondante évaluée par traitement d'image FIJI (B). .....	57
<b>Figure 28.</b> Schéma explicatif détaillant les différentes méthodes permettant de déterminer la surface développée par un matériau. ....	59
<b>Figure 29.</b> Présentation générale de la méthodologie employée au cours de cette thèse pour l'étude de la cinétique de dissolution de matériaux céramiques. ....	67
<b>Figure 30.</b> Représentation schématique de la perte normalisée d'un élément $i$ au cours de la dissolution d'un matériau céramique (d'après Dacheux et al. [35]). ....	74
<b>Figure 31.</b> Mécanismes affectant l'altération du combustible usé en conditions de stockage en formation géologique profonde [52]. ....	76
<b>Figure 32.</b> Evolutions des pertes de masse normalisées $N_L(\text{U},t)$ ( $\text{g}.\text{m}^{-2}$ ) (axe de gauche) et des masses relatives de dioxyde d'uranium dissous ( $\Delta m(\text{U},t)/m_0$ en %) (axe de droite) relevées lors de la dissolution d'échantillons frittés de $\text{UO}_2$ à température ambiante pour différentes concentrations d'acide nitrique (0,1 – 0,5 – 1 – 2 – 4 $\text{mol}.\text{L}^{-1}$ ). .....	81
<b>Figure 33.</b> Evolutions de la perte de masse normalisée $N_L(\text{U},t)$ ( $\text{g}.\text{m}^{-2}$ ) (axe de gauche) et des masses relatives de dioxyde d'uranium dissous ( $\Delta m(\text{U},t)/m_0$ en %) (axe de droite) relevées lors de la dissolution d'échantillons frittés de $\text{UO}_2$ à $40^\circ\text{C}$ pour différentes concentrations d'acide nitrique (0,1 – 0,5 – 1 – 2 $\text{mol}.\text{L}^{-1}$ ). .....	82
<b>Figure 34.</b> Evolutions de la perte de masse normalisée $N_L(\text{U},t)$ ( $\text{g}.\text{m}^{-2}$ ) (axe de gauche) et des masses relatives de dioxyde d'uranium dissous ( $\Delta m(\text{U},t)/m_0$ en %) (axe de droite) relevées lors de la dissolution d'échantillons frittés de $\text{UO}_2$ à $60^\circ\text{C}$ pour différentes concentrations d'acide nitrique (0,1 – 0,5 – 1 – 2 $\text{mol}.\text{L}^{-1}$ ). .....	83

- Figure 35.** Représentation schématique de l'évolution en trois étapes de la masse d'uranium dissous en milieu nitrique observée dans le cadre de ce travail. .... 84
- Figure 36.** Variation de la durée de la période d'induction observée lors de la dissolution de pastilles de  $\text{UO}_2$  en fonction de la concentration d'acide nitrique pour différentes températures. .... 86
- Figure 37.** (a) Variations de  $\log R_{L,0}(\text{U})$  en fonction de  $\log C_N$  (concentration totale d'azote en solution, exprimée en  $\text{mol.L}^{-1}$ ) et en fonction de  $\log(\text{H}^+)$  ou  $\log(\text{NO}_3^-)$  (b) obtenues lors de tests de dissolution d'échantillons frittés de  $\text{UO}_2$  réalisés dans  $\text{HNO}_3$  0,1 – 0,5 – 1 – 2 et 4  $\text{mol.L}^{-1}$  pour différentes températures. Les lignes en pointillées correspondent à l'extrapolation de la régression linéaire aux faibles acidités. .... 90
- Figure 38.** Variations de  $\ln R_{L,0}(\text{U})$  en fonction de l'inverse de la température relevées lors de la dissolution d'échantillons frittés de  $\text{UO}_2$  pour plusieurs concentrations d'acide nitrique. Les lignes continues correspondent à la régression linéaire des données obtenues. .... 95
- Figure 39.** Variation de  $\log(R_{L,0}(\text{M(IV)}))$  en fonction de  $-\log(\text{H}_3\text{O}^+)$  relevée lors de la dissolution d'échantillons frittés de  $\text{Th}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$  (■), de  $\text{U}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$  (■) et de  $\text{U}_{0,75}\text{Gd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$  (■) en milieu nitrique, en conditions dynamiques et à  $22^\circ\text{C}$  [57]. .... 100
- Figure 40.** Observations par MEB de pastilles densifiées de  $\text{UO}_2$  (A), de  $\text{U}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}\text{O}_{1,95}$  (B) et de  $\text{U}_{0,8}\text{Ln}_{0,2}\text{O}_{1,9}$  (C) et valeurs des taux de densification, diamètres des grains et surfaces spécifiques associées à chacune des pastilles. .... 103
- Figure 41.** Evolutions des pertes de masse normalisées  $N_L(i)$  ( $\text{g.m}^{-2}$ ) (axe de gauche) et des masses relatives de  $\text{UO}_2$  dissous ( $\Delta m(\text{U},t)/m_0$  en %) (axe de droite) relevées lors de la dissolution d'échantillons frittés de formule  $\text{U}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}\text{O}_{1,95}$  à  $22^\circ\text{C}$  pour différentes concentrations d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$  0,1 – 0,5 – 1 – 2 – 4  $\text{mol.L}^{-1}$ ). .... 104
- Figure 42.** Evolutions des pertes de masse normalisées  $N_L(i)$  ( $\text{g.m}^{-2}$ ) (axe de gauche) et des masses relatives de  $\text{UO}_2$  dissous ( $\Delta m(\text{U},t)/m_0$  en %) (axe de droite) relevées lors de la dissolution d'échantillons frittés de formule  $\text{U}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}\text{O}_{1,95}$  à  $40^\circ\text{C}$  pour différentes concentrations d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$  0,1 – 0,5 – 1 – 2  $\text{mol.L}^{-1}$ ). .... 105
- Figure 43.** Evolutions des pertes de masse normalisées  $N_L(i)$  ( $\text{g.m}^{-2}$ ) (axe de gauche) et des masses relatives de  $\text{UO}_2$  dissous ( $\Delta m(\text{U},t)/m_0$  en %) (axe de droite) relevées lors de la dissolution d'échantillons frittés de formule  $\text{U}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}\text{O}_{1,95}$  à  $60^\circ\text{C}$  pour différentes concentrations d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$  0,1 – 0,5 – 1 – 2  $\text{mol.L}^{-1}$ ). .... 106
- Figure 44.** Evolutions des pertes de masse normalisées  $N_L(i)$  ( $\text{g.m}^{-2}$ ) (axe de gauche) et des masses relatives de  $\text{UO}_2$  dissous ( $\Delta m(\text{U},t)/m_0$  en %) (axe de droite) relevées lors de la dissolution d'échantillons frittés de formule  $\text{U}_{0,8}\text{Ln}_{0,2}\text{O}_{1,9}$  à  $22^\circ\text{C}$  pour différentes concentrations d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$  0,1 – 0,5 – 1 – 2 – 4  $\text{mol.L}^{-1}$ ). .... 107
- Figure 45.** Evolutions des pertes de masse normalisées  $N_L(i)$  ( $\text{g.m}^{-2}$ ) (axe de gauche) et des masses relatives de  $\text{UO}_2$  dissous ( $\Delta m(\text{U},t)/m_0$  en %) (axe de droite) relevées lors de la dissolution d'échantillons frittés de formule  $\text{U}_{0,8}\text{Ln}_{0,2}\text{O}_{1,9}$  à  $40^\circ\text{C}$  pour différentes concentrations d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$  0,1 – 0,5 – 1 – 2  $\text{mol.L}^{-1}$ ). .... 108
- Figure 46.** Evolutions des pertes de masse normalisées  $N_L(i)$  ( $\text{g.m}^{-2}$ ) (axe de gauche) et des masses relatives de  $\text{UO}_2$  dissous ( $\Delta m(\text{U},t)/m_0$  en %) (axe de droite) relevées lors de la dissolution d'échantillons frittés de formule  $\text{U}_{0,8}\text{Ln}_{0,2}\text{O}_{1,9}$  à  $60^\circ\text{C}$  pour différentes concentrations d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$  0,1 – 0,5 – 1 – 2  $\text{mol.L}^{-1}$ ). .... 109

- Figure 47.** Rapports entre les vitesses de dissolution normalisées en uranium  $R_{L,0}$  (U) ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ ) déterminées lors des tests de dissolution de  $\text{UO}_2$  et de  $\text{U}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}\text{O}_{1,95}$  réalisés à différentes températures (22 – 40 – 60°C) et concentrations (0,1 – 0,5 – 1 – 2 – 4  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )..... 115
- Figure 48.** Rapports entre les durées des périodes d'induction déterminées lors des tests de dissolution de  $\text{UO}_2$  et  $\text{U}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}\text{O}_{1,95}$  réalisés à différentes températures (22 – 40 – 60 °C) et concentrations (0,1 – 0,5 – 1 – 2 – 4  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ). ..... 116
- Figure 49.** Variation de  $\log R_{L,0}$  (U) en fonction de  $\log C_N$  (concentration totale d'azote en solution, exprimée en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) obtenue lors de la dissolution d'échantillons frittés de  $\text{U}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}\text{O}_{1,95}$  dans plusieurs solutions d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$  0,1 – 0,5 – 1 – 2 – 4  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) et pour plusieurs températures (22 – 40 – 60°C). Les lignes en pointillées correspondent à l'extrapolation de la régression linéaire aux faibles acidités..... 119
- Figure 50.** Variation de  $\log R_{L,0}$  (U) en fonction de  $\log C_N$  (concentration totale d'azote en solution, exprimée en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) obtenue lors de la dissolution d'échantillons frittés de  $\text{U}_{0,8}\text{Ln}_{0,2}\text{O}_{1,9}$  dans plusieurs solutions d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$  0,1 – 0,5 – 1 – 2 – 4  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) et pour plusieurs températures (22 – 40 – 60°C). Les lignes en pointillées correspondent à l'extrapolation de la régression linéaire aux faibles acidités..... 120
- Figure 51.** Variation de  $\ln R_{L,0}$  (U) en fonction de l'inverse de la température obtenue lors de la dissolution d'échantillons frittés de  $\text{U}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}\text{O}_{1,95}$  dans  $\text{HNO}_3$  0,1 – 0,5 – 1 – 2 et 4  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Les lignes continues correspondent à la régression linéaire des données obtenues. .... 122
- Figure 52.** Influence de la présence d'éléments platinoïde sur la vitesse de dissolution d'une poudre  $\text{UO}_2$  dans  $\text{HNO}_3$  8  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  à 60°C [75]..... 125
- Figure 53.** Evolutions des pertes de masse normalisées  $N_L$  (U,t) ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ ) (axe de gauche) et des masses relatives de dioxyde d'uranium dissous ( $\Delta m(\text{U},t)/m_0$  en %) (axe de droite) relevées lors de la dissolution d'échantillons frittés de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol}\cdot\% \text{ EP}$  à 22°C pour différentes concentrations d'acide nitrique (0,1 – 0,5 – 1 – 2 – 4  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )..... 129
- Figure 54.** Evolutions des pertes de masse normalisées  $N_L$  (U,t) ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ ) (axe de gauche) et des masses relatives de dioxyde d'uranium dissous ( $\Delta m(\text{U},t)/m_0$  en %) (axe de droite) relevées lors de la dissolution d'échantillons frittés de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol}\cdot\% \text{ EP}$  à 40°C pour différentes concentrations d'acide nitrique (0,1 – 0,5 – 1 – 2 – 4  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )..... 130
- Figure 55.** Evolutions des pertes de masse normalisées  $N_L$  (U,t) ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ ) (axe de gauche) et des masses relatives de dioxyde d'uranium dissous ( $\Delta m(\text{U},t)/m_0$  en %) (axe de droite) relevées lors de la dissolution d'échantillons frittés de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol}\cdot\% \text{ EP}$  à 60°C pour différentes concentrations d'acide nitrique (0,1 – 0,5 – 1 – 2  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )..... 131
- Figure 56.** Observations par MEB des poudres métalliques commerciales de rhodium (A), de ruthénium (B) et de palladium (C). ..... 132
- Figure 57.** Evolution des concentrations en éléments platinoïde (exprimées en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) déterminées en solution lors de la dissolution des poudres métalliques à 60°C dans  $\text{HNO}_3$  0,1  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (A) ( $C_{\text{Ru}} < \text{LD}$ ) et 2  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (B). ..... 133
- Figure 58.** Rapports entre les vitesses de dissolution normalisées en uranium  $R_{L,0}$  (U) ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ ) déterminées lors de la dissolution des échantillons  $\text{UO}_2$  de référence et de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol}\cdot\% \text{ EP}$  pour plusieurs températures et concentrations d'acide nitrique. .... 138
- Figure 59.** Rapports entre les durées du régime permanent déterminées lors de la dissolution des échantillons  $\text{UO}_2$  de référence et celles relevées lors de la dissolution des échantillons de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol}\cdot\% \text{ EP}$  pour plusieurs températures et concentrations d'acide nitrique. .... 139

- Figure 60.** Variation de  $\ln R_{L,0}(U)$  en fonction de l'inverse de la température relevée lors des tests de dissolution menés sur des échantillons frittés de  $UO_2$  et de  $UO_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ EP}$  dans  $HNO_3$   $0,1 \text{ mol.}\text{L}^{-1}$ . Les lignes continues correspondent aux régressions linéaires des données obtenues..... 140
- Figure 61.** Diagrammes DRX sur poudre des oxydes obtenus à l'issue de la calcination des précurseurs hydroxyde à  $800^\circ\text{C}$  et sous  $Ar - 5\% H_2$  :  $UO_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ Rh}$  (A),  $UO_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ Ru}$  (B) et  $UO_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ Pd}$  (C) ( $\times$  : données expérimentales, - : diagramme calculé, - : résidus, | : pics de Bragg caractéristiques de la structure fluorine et | : pics de Bragg liés au support)..... 143
- Figure 62.** Observations par MEB des pastilles de  $UO_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ Rh}$  (A), de  $UO_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ Ru}$  (B) et de  $UO_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ Pd}$  (C)..... 144
- Figure 63.** Evolutions des pertes de masse normalisées  $N_L(U)$  relevées lors de la dissolution d'échantillons frittés de  $UO_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ EP}$ , de  $UO_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ Rh}$  et de  $UO_2 + \text{Rh}$  poudre dans  $HNO_3$   $0,1 \text{ mol.}\text{L}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$ ..... 146
- Figure 64.** Évolutions des pertes de masse normalisées  $N_L(U)$  déterminées lors des tests de dissolution réalisés sur des échantillons frittés de  $UO_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ Rh}$  (A) et de  $UO_2 + \text{Rh}$  poudre (B) dans  $HNO_3$   $0,1 \text{ mol.}\text{L}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$ ..... 148
- Figure 65.** Evolutions des pertes de masse normalisées  $N_L(U)$  relevées lors de la dissolution des échantillons frittés de  $UO_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ EP}$ , de  $UO_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ Pd}$  et de  $UO_2 + \text{Pd}$  poudre dans  $HNO_3$   $0,1 \text{ mol.}\text{L}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$ ..... 149
- Figure 66.** Évolutions des pertes de masse normalisées  $N_L(U)$  déterminées lors des tests de dissolution réalisés sur des échantillons frittés de  $UO_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ Pd}$  (A) et de  $UO_2 + \text{Pd}$  poudre (B) dans  $HNO_3$   $0,1 \text{ mol.}\text{L}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$ ..... 151
- Figure 67.** Evolutions des pertes de masse normalisées en uranium  $N_L(U)$  relevées lors de la dissolution des échantillons frittés de  $UO_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ EP}$ , de  $UO_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ Ru}$  et de  $UO_2 + \text{Ru}$  poudre dans  $HNO_3$   $0,1 \text{ mol.}\text{L}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$ ..... 153
- Figure 68.** Évolutions des pertes de masse normalisées  $N_L(U)$  déterminées lors des tests de dissolution réalisés sur des échantillons frittés de  $UO_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ Ru}$  (A) et de  $UO_2 + \text{Ru}$  poudre (B) dans  $HNO_3$   $0,1 \text{ mol.}\text{L}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$ ..... 154
- Figure 69.** Évolutions des pertes de masse normalisées  $N_L(U)$  déterminées lors de la dissolution des échantillons frittés de  $UO_2$  de référence, de  $UO_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ EP}$  et de  $UO_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ X}$  ( $X = \text{Ru, Rh, Pd}$ ) dans  $HNO_3$   $0,1 \text{ mol.}\text{L}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$ ..... 156
- Figure 70.** Proposition d'un mécanisme de dissolution décrivant l'impact des éléments platinoïde sous forme de particules métalliques lors de la dissolution de  $UO_2$ . ..... 158
- Figure 71.** Evolution de la perte de masse normalisée  $N_L(U,t)$  ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ ) (axe de gauche) et de la masse relative dissoute de  $UO_2$  ( $\Delta m(U,t)/m_0$  exprimée en %) (axe de droite) relevées lors de la dissolution d'un échantillon fritté de  $UO_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ Mo}$  dans  $HNO_3$   $0,1 \text{ mol.}\text{L}^{-1}$  et à  $60^\circ\text{C}$ . ..... 159
- Figure 72.** Évolutions des pertes de masse normalisées  $N_L(U)$  déterminées lors de la dissolution des échantillons frittés de  $UO_2$  et de  $UO_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ Mo}$  dans  $HNO_3$   $0,1 \text{ mol.}\text{L}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$ ..... 160
- Figure 73.** Série d'images utilisées pour retrouver les zones d'intérêts d'une pastille de  $UO_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ EP}$ . Les images correspondent à la zone Z1 de la première micrographie. .... 172

- Figure 74.** Description schématique du protocole de suivi operando de la dissolution d'une pastille. .... 173
- Figure 75.** Séries d'images enregistrées après 645 heures de dissolution d'un échantillon du type  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ EP}$  dans  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$  enregistrées sous un angle de  $-10^\circ$  (A), de  $0^\circ$  (B) et de  $+10^\circ$  (C) ; reconstruction 3D associée réalisée à l'aide logiciel MEX Alicona (D) et carte de hauteurs en niveaux de gris correspondante codée sur 16 bits (E). .. 176
- Figure 76.** Comparaison des reconstructions par le logiciel MEX de la topographie d'une zone d'intérêt sélectionnée à la surface d'une pastille de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ EP}$  après 1064 heure de dissolution dans  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$  avec l'AFM. Carte de hauteurs en niveau de gris déduite de l'image AFM (A) ; carte de hauteurs en niveaux de gris déduite de la reconstruction MEX (B) ; différence entre les cartes de hauteurs obtenues par AFM et MEX (C) ; image AFM (D), reconstruction 3D par MEX des images MEBE stéréoscopiques (E) et image obtenue par MEBE (angle  $0^\circ$ ) (F). .... 177
- Figure 77.** Comparaison des cartes de hauteurs obtenues par reconstructions 3D d'images MEBE stéréoscopiques à l'aide du logiciel MEX (A) et par AFM (B) lors de la dissolution d'un échantillon fritté de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ EP}$  dissous pendant 1064 heures dans  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$ , et profils de hauteurs associés (C). .... 178
- Figure 78.** Variation de la différence de hauteurs déterminées par MEX par rapport à celles déterminées par AFM, en fonction de la hauteur mesurée par AFM. La courbe en pointillés peut être considérée comme une tendance issue de cette étude. .... 179
- Figure 79.** Profils de hauteurs déterminés pour une même zone d'intérêt à partir de reconstructions 3D d'images MEBE stéréoscopiques enregistrées à différents grossissements à l'aide du logiciel MEX lors de la dissolution d'un échantillon fritté de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ EP}$  pendant 645 heures dans  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$ . Grossissement :  $\times 20000$  (A),  $\times 10000$  (B) et  $\times 5000$  (C). .... 180
- Figure 80.** Représentation schématique de la courbe d'Abbott-Firestone (A) [44]. Définition des paramètres associés utilisés pour déterminer la surface spécifique de l'échantillon ( $V_{\text{mp}}$  = volume de matière des pics,  $V_{\text{mc}}$  = volume de matière du cœur,  $V_{\text{vc}}$  = volume de vide du cœur,  $V_{\text{vv}}$  = volume de vide des vallées) (B) [45]. .... 182
- Figure 81.** Profils de hauteurs obtenus pour différentes durées de dissolution enregistrés lors de la dissolution d'un échantillon de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ EP}$  dans  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$ . .... 184
- Figure 82.** Reconstructions 3D obtenues par MEX lors de la dissolution d'un échantillon fritté de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ EP}$  dans  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$  après 645 heures (A) et après 287 heures de dissolution (B). Image calculée par soustraction des deux reconstructions à l'aide du logiciel Fiji (C). .... 185
- Figure 83.** Évolutions des pertes de masse normalisées  $N_L$  (U,t) ( $\text{g.m}^{-2}$ ) et des pertes de masse relatives,  $\Delta m(\text{U,t})/m_0$  (%) relevées lors du suivi operando de la dissolution d'un échantillon fritté de  $\text{UO}_2$  à  $60^\circ\text{C}$  dans  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  (A) et dans  $\text{HNO}_3$   $1 \text{ mol.L}^{-1}$  (B) et lors de l'étude multiparamétrique relative à la dissolution d'échantillons frittés de  $\text{UO}_2$  à  $60^\circ\text{C}$  dans  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  (C) et dans  $\text{HNO}_3$   $1 \text{ mol.L}^{-1}$  (D). .... 188
- Figure 84.** Evolutions des pertes de masse normalisées  $N_L$  (i, t) ( $\text{g.m}^{-2}$ ) et des pertes de masse relatives,  $\Delta m(\text{U,t})/m_0$  (%) relevées lors du suivi operando de la dissolution d'un échantillon fritté de  $\text{U}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}\text{O}_{1,95}$  à  $60^\circ\text{C}$  dans  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  (A) et dans  $\text{HNO}_3$   $1 \text{ mol.L}^{-1}$  (B) et lors de l'étude multiparamétrique de la dissolution de pastilles de  $\text{U}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}\text{O}_{1,95}$  à  $60^\circ\text{C}$  dans  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  (C) et dans  $\text{HNO}_3$   $1 \text{ mol.L}^{-1}$  (D). .... 189

- Figure 85.** Évolutions des pertes de masse normalisées  $N_L(U,t)$  ( $\text{g.m}^{-2}$ ) et des pertes de masse relatives  $\Delta m(U,t)/m_0$  (%) relevées lors du suivi operando de la dissolution d'un échantillon fritté de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ EP}$  à  $60^\circ\text{C}$  dans  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  (A) et dans  $\text{HNO}_3$   $1 \text{ mol.L}^{-1}$  (B) et sans suivi operando lors de la dissolution de pastilles de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ EP}$  à  $60^\circ\text{C}$  dans  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  (C) et dans  $\text{HNO}_3$   $1 \text{ mol.L}^{-1}$  (D). ..... 190
- Figure 86.** Micrographies enregistrées par MEBE de la surface d'un échantillon fritté de  $\text{UO}_2$  (A), de  $\text{U}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}\text{O}_{1,95}$  (B) et de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ EP}$  (C) lors des suivis operando menés pour tests de dissolution menés dans  $\text{HNO}_3$  à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$ . Les cadres rouges correspondants au régime de dissolution non catalysée et les cadres bleus au régime catalysé. Sont également reportées des aides visuelles pour la compréhension des discussions. .... 192
- Figure 87.** Micrographies enregistrées par MEBE de la surface d'un échantillon fritté de  $\text{UO}_2$  (A), de  $\text{U}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}\text{O}_{1,95}$  (B), et de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ EP}$  (C) au cours des suivis operando menés lors des tests de dissolution menés dans  $\text{HNO}_3$   $1 \text{ mol.L}^{-1}$  et à  $60^\circ\text{C}$ . Les cadres rouges correspondants au régime de dissolution non catalysée et les cadres bleus au régime catalysé. Sont également reportées des aides visuelles pour la compréhension des discussions. .... 195
- Figure 88.** Évolutions des pertes de masse normalisées  $N_L(U,t)$  (exprimées en  $\text{g.m}^{-2}$ ) déterminées lors du suivi operando de la dissolution et lors de l'étude multiparamétrique de la dissolution (sans suivi operando) menée sur des échantillons frittés de  $\text{UO}_2$  dans  $\text{HNO}_3$   $1 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$ . ..... 201
- Figure 89.** Évolution du rapport entre l'aire de la surface reconstruite par MEX et l'aire de l'image enregistrée de la zone d'intérêt (grandissement  $\times 10000$ ) obtenue lors de la dissolution d'un échantillon fritté de  $\text{UO}_2$  dans  $\text{HNO}_3$   $1 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$ . Les durées de dissolution repérées par une lettre (A, B, C, D et E) correspondent aux images MEBE présentées sur la Figure 87 et Figure 90. .... 202
- Figure 90.** Micrographies MEBE (angle  $0^\circ$ ) de la zone d'intérêt sélectionnée, enregistrées pour différentes durées lors de la dissolution d'un échantillon fritté de  $\text{UO}_2$  dans  $\text{HNO}_3$   $1 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$ , et cartes de hauteurs correspondant aux reconstructions 3D obtenues par MEX à partir des images stéréoscopiques de la zone. .... 203
- Figure 91.** Évolutions des pertes de masse normalisées,  $N_L(U,t)$  ( $\text{g.m}^{-2}$ ) déterminées à l'échelle macroscopique et corrigées par la surface réactive réelle et à l'échelle microscopique lors de la dissolution d'une pastilles de  $\text{UO}_2$  dissoutes dans  $\text{HNO}_3$   $1 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$ . .... 204
- Figure 92.** Évolutions des pertes de masse normalisées  $N_L(U,t)$  (exprimées en  $\text{g.m}^{-2}$ ) déterminées lors du suivi operando de la dissolution et lors de l'étude multiparamétrique de la dissolution (sans suivi operando) menée sur des échantillons frittés de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ EP}$  dans  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$ . ..... 205
- Figure 93.** Évolution du rapport entre l'aire de la surface reconstruite par MEX et l'aire de l'image enregistrée de la zone d'intérêt (grandissement  $\times 20000$ ) lors de la dissolution d'un échantillon fritté de  $\text{UO}_2 + 3\% \text{ mol. EP}$  dans  $\text{HNO}_3$   $1 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$ . Les durées de dissolution repérées par une lettre (A, B, C, D et E) correspondent aux images MEBE présentées sur la Figure 86. .... 206
- Figure 94.** Micrographies MEBE (angle  $0^\circ$ ) de la zone d'intérêt sélectionnée enregistrées pour différentes durées lors de la dissolution d'un échantillon fritté de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ EP}$  dans  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$ , et cartes de hauteurs correspondant aux reconstructions 3D obtenues par MEX à partir des images stéréoscopiques de la zone. .... 207
- Figure 95.** Évolutions des pertes de masse normalisées,  $N_L(U,t)$  ( $\text{g.m}^{-2}$ ) déterminées à l'échelle macroscopique et corrigées par la surface réactive réelle et à l'échelle microscopique



lors de la dissolution d'une pastilles de $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\%$ EP dissoutes dans $\text{HNO}_3$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ à $60^\circ\text{C}$ .....	208
<b>Figure 96.</b> Soustractions des reconstructions 3D obtenues par MEX pour différentes durées de dissolution et vue 3D des images soustraites obtenues lors de la dissolution d'un échantillon fritté de $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\%$ EP dans $\text{HNO}_3$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ à $60^\circ\text{C}$ .....	209
<b>Figure 97.</b> Localisation des trois profils sélectionnés afin d'évaluer la dissolution des joints de grains lors de la dissolution d'un échantillon fritté de $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\%$ EP dans $\text{HNO}_3$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ à $60^\circ\text{C}$ .....	210
<b>Figure 98.</b> Évolution des profils de hauteurs perpendiculaires aux trois joints de grains considérés obtenue lors de la dissolution d'un échantillon fritté de $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\%$ EP dans $\text{HNO}_3$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ à $60^\circ\text{C}$ .....	210
<b>Figure 99.</b> Évolutions des pertes de masse normalisées, $N_L(\text{U},t)$ ( $\text{g.m}^{-2}$ ) calculées pour une section de joints de grains et de la perte de masse normalisée par la surface de l'image déterminée à l'échelle microscopique lors de la dissolution d'une pastille de $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\%$ EP dans $\text{HNO}_3$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ à $60^\circ\text{C}$ .....	212
<b>Figure 100.</b> Représentation schématique de la méthodologie générale employée au cours de ce travail pour étudier la cinétique de dissolution des échantillons frittés préparés. ....	225
<b>Figure 101.</b> Rapports entre les vitesses de dissolution normalisées $R_{L,0}(\text{U})$ ( $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ) (A) et les les durées des régimes permanents $t$ (jours) (B) déterminés lors de la dissolution d'échantillons frittés de $\text{U}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ et $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\%$ EP par rapport à l'échantillon $\text{UO}_2$ de référence pour différentes concentrations d'acide nitrique et à température ambiante.....	227
<b>Figure 102.</b> Représentation schématique du mécanisme de dissolution décrivant l'impact des éléments platinoïde métalliques lors de la dissolution de $\text{UO}_2$ .....	229
<b>Figure 103.</b> Variation de $\ln R_{L,0}(\text{U})$ en fonction de l'inverse de la température relevée lors des tests de dissolution menés sur des échantillons frittés de $\text{UO}_2$ , de $\text{U}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ et de $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\%$ EP dans $\text{HNO}_3$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (A) et dans $\text{HNO}_3$ $2 \text{ mol.L}^{-1}$ (B). Les lignes continues correspondent aux régressions linéaires des données obtenues. ....	230
<b>Figure 104.</b> Procédure mise en place pour déterminer la répartition de la taille des grains..	240
<b>Figure 105.</b> Démarche de détermination de la surface spécifique d'un fritté à partir d'analyses d'image MEBE par la méthode SESAM.....	241

## Index des tableaux

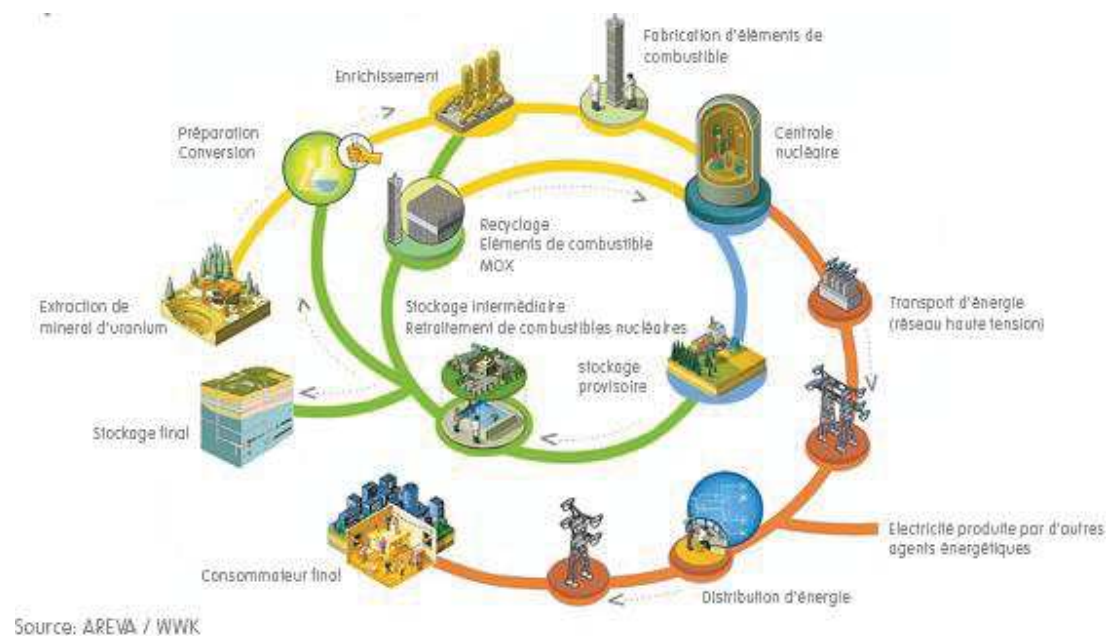
<b>Tableau 1.</b> Proportions des produits de fission classés par familles chimiques pour un taux de combustion de $60 \text{ GWj.tU}^{-1}$ pour un combustible de type $\text{UO}_x$ , calculées par le code CESAR [6].	9
<b>Tableau 2.</b> Inventaire calculé par le code CESAR des produits de fission et des actinides d'intérêt pour ce travail de thèse au sein du combustible $\text{UO}_x$ pour un taux de combustion de $60 \text{ GWj.tU}^{-1}$ [6].	14
<b>Tableau 3.</b> Teneurs en uranium et en éléments lanthanide obtenues à l'issue de l'étape de coprécipitation (taux d'incorporation global de 1 mol.%).	34
<b>Tableau 4.</b> Teneurs en uranium et en éléments lanthanide obtenues à l'issue de l'étape de coprécipitation (taux d'incorporation global de 10 mol.%).	35
<b>Tableau 5.</b> Teneurs en uranium et en éléments lanthanide obtenues à l'issue de l'étape de coprécipitation (taux d'incorporation global de 20 mol.%).	35
<b>Tableau 6.</b> Tableau récapitulatif des teneurs obtenues en uranium et éléments platinoïde après coprécipitation oxalique des échantillons $\text{UO}_2$ dopé à 3 mol.% en EP.	41
<b>Tableau 7.</b> Tableau récapitulatif des teneurs obtenues en uranium et en éléments platinoïde après coprécipitation oxalique des échantillons $\text{UO}_2$ dopé à 3 mol.% en EP.	43
<b>Tableau 8.</b> Tableau récapitulatif des teneurs obtenues en uranium et en éléments platinoïde après coprécipitation oxalique des échantillons $\text{UO}_2$ dopé à 3 mol.% en molybdène.	47
<b>Tableau 9.</b> Principales caractéristiques physico-chimiques des pastilles représentatives de chaque système et surface spécifique déterminées par la méthode SESAM pour une pastille représentative de chaque système d'intérêt.	53
<b>Tableau 10.</b> Diamètres de grain moyen et surface spécifique déterminées par la méthode SESAM pour une pastille modèle représentant chacun des systèmes d'intérêt.	58
<b>Tableau 11.</b> Vitesses de dissolution normalisées $R_{L,0}$ ( $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ) associées à la période d'induction, durées de la période d'induction (jours) et concentration d'uranium $C_U$ ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) en solution à l'issue de la période d'induction, pertes de masse relative $\Delta m(\text{U},t)/m_0$ (t) (%) à l'issue de la période d'induction et à la fin des expériences, mesurées pour différentes températures et concentrations d'acide nitrique.	87
<b>Tableau 12.</b> Valeurs des paramètres cinétiques déterminés par régression linéaire en utilisant les équations (18), (17) et (19) pour différentes concentrations en acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ 0,1 – 0,5 – 1 – 2 – 4 $\text{mol.L}^{-1}$ ) et plusieurs températures (22 – 40 – 60°C).	91
<b>Tableau 13.</b> Valeurs des paramètres cinétiques déterminés par régression linéaire pour différentes concentrations en acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ 0,1 et 2 $\text{mol.L}^{-1}$ ) et plusieurs températures (22 – 40 – 60°C).	96
<b>Tableau 14.</b> Vitesses de dissolution normalisées $R_{L,0}$ (U) ( $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ) déterminées au cours de la période d'induction ; durées de la période d'induction (jours) ; concentrations élémentaires en uranium dans la solution, $C_U$ ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) ; pertes de masse relatives $\Delta m(\text{U},t)/m_0$ (%) à la fin de la période d'induction et valeurs de $\Delta m(\text{U},t)/m_0$ (% massique) en fin d'expériences obtenues lors de la dissolution d'échantillons frittés de $\text{U}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ pour différentes concentrations d'acide nitrique (0,1 – 0,5 – 1 – 2 – 4 $\text{mol.L}^{-1}$ ) et températures (22 – 40 – 60°C).	111

<b>Tableau 15.</b> Vitesses de dissolution normalisées $R_{L,0}$ (U) ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ ) déterminées au cours de la période d'induction ; durées de la période d'induction (jours) ; concentrations élémentaires en uranium dans la solution, $C_U$ ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) ; pertes de masse relatives $\Delta m(\text{U},t)/m_0$ (%) à la fin de la période d'induction et valeurs de $\Delta m(\text{U},t)/m_0$ (% massique) en fin d'expériences relevées lors de la dissolution d'échantillons frittés de $\text{U}_{0,8}\text{Ln}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ pour différentes concentrations d'acide nitrique (0,1 – 0,5 – 1 – 2 – 4 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) et températures (22 – 40 – 60°C).....	112
<b>Tableau 16.</b> Vitesses de dissolution normalisées en uranium, $R_{L,0}$ (U) ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ ), déterminées lors de la dissolution d'échantillons frittés de $\text{UO}_2$ , de $\text{U}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ et de $\text{U}_{0,8}\text{Ln}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ dans plusieurs solutions d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ 0,1 – 0,5 – 1 – 2 – 4 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) et à différentes températures (22 – 40 – 60°C). La durée de la période d'induction (en jours) est également reportée pour chacune des conditions testées.....	113
<b>Tableau 17.</b> Vitesses de dissolution normalisées et rapport de congruence $R_{L,0}(\text{U})/R_{L,0}(\text{Ln})$ mesurés lors de la dissolution d'échantillons frittés de $\text{U}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ dans $\text{HNO}_3$ 2 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et à 60°C et de $\text{U}_{0,8}\text{Ln}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ dans $\text{HNO}_3$ 0,5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et à 40°C.....	117
<b>Tableau 18.</b> Constantes de vitesse de dissolution normalisées et ordres partiels par rapport à la concentration totale en espèces azotées obtenus par régression linéaire lors de la dissolution de $\text{U}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ dans plusieurs solutions d'acide nitrique et pour différentes températures. 120	
<b>Tableau 19.</b> Limites de détection (LD, exprimées en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) associées à la mesure des éléments Rh, Ru et Pd par ICP-AES en présence ou non d'uranium. ....	132
<b>Tableau 20.</b> Surfaces spécifiques des poudres métalliques commerciales de rhodium, de ruthénium et de palladium, déterminées par la méthode BET. ....	132
<b>Tableau 21.</b> Vitesses de dissolution normalisées $R_{L,0}$ (U) ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ ) déterminées pendant le régime permanent ; durée du régime permanent (jours) ; concentration élémentaire en uranium dans la solution, $C_U$ ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) et perte de masse relative, $\Delta m(\text{U},t)/m_0$ (%) à la fin du régime permanent. La perte de masse relative $\Delta m(\text{U},t)/m_0$ (%) à la fin des expériences est également fournie pour l'ensemble des essais réalisés (températures, concentrations en acide nitrique) sur les échantillons de $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol}\cdot\% \text{ EP}$ . ....	136
<b>Tableau 22.</b> Teneurs en uranium et en éléments platinoïde obtenues au sein des échantillons $\text{UO}_2$ dopés à hauteur de 3 mol.% molaire en l'un des trois éléments platinoïde (voie hydroxyde). ....	143
<b>Tableau 23.</b> Principales caractéristiques physico-chimiques d'une pastille représentative de chaque système et surface spécifique déterminée par la méthode SESAM. ....	145
<b>Tableau 24.</b> Vitesses de dissolution normalisées ( $R_{L,0}$ (U)) et durée de la période d'induction (jours) relevées lors de la dissolution d'échantillons frittés de $\text{UO}_2$ , de $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol}\cdot\% \text{ EP}$ , de $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol}\cdot\% \text{ X}$ et de $\text{UO}_2 + \text{X}$ poudre (où X = Rh, Pd, Ru) dans $\text{HNO}_3$ 0,1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à 60°C. ....	147

# **Introduction**



Actuellement, près de 80% de l'électricité produite en France provient de l'énergie nucléaire à travers les 58 réacteurs en fonctionnement. La France a toujours fait partie des leaders mondiaux dans le domaine de l'utilisation de l'énergie nucléaire depuis son implication dans la découverte de l'atome d'uranium à la fin du XVIII<sup>ème</sup> siècle, le développement de son programme nucléaire militaire à l'issue de la seconde guerre mondiale, jusqu'au développement du nucléaire civil à vocation électrogène. En outre, la France a opté pour un cycle du combustible qualifié de « fermé » (**Figure 1**) car incluant le recyclage des combustibles usés (irradiés). Elle se doit donc de maîtriser chacune des étapes de ce cycle, aussi bien en amont, à travers l'extraction minière de l'uranium, l'étape d'enrichissement isotopique et la fabrication du combustible nucléaire, qu'en aval à travers le retraitement du combustible usé, le conditionnement des déchets puis leur stockage ultime.



**Figure 1.** Représentation schématique du cycle du combustible REP français.

Le combustible nucléaire est fabriqué par le biais de différentes étapes visant à préparer la matière fissile puis à fabriquer l'assemblage combustible. La préparation de la matière première débute par l'extraction de minerais d'uranium à partir de gisements. L'étape suivante consiste en la concentration de minerais d'uranium (contenant environ 1% d'uranium) au moyen de traitements chimiques réalisés sur le site d'extraction lesquels permettent d'obtenir de l'uranium purifié chimiquement sous forme d'un mélange d'uranates puis d' $U_3O_8$ . Cette étape est suivie par la conversion de l'octaoxyde de triuranium en trioxyde d'uranium  $UO_3$  puis en dioxyde d'uranium  $UO_2$ . Suit alors une étape de conversion de  $UO_2$  en tétrafluorure d'uranium ( $UF_4$ ) sur le site AREVA de Malvési, lequel est transformé en

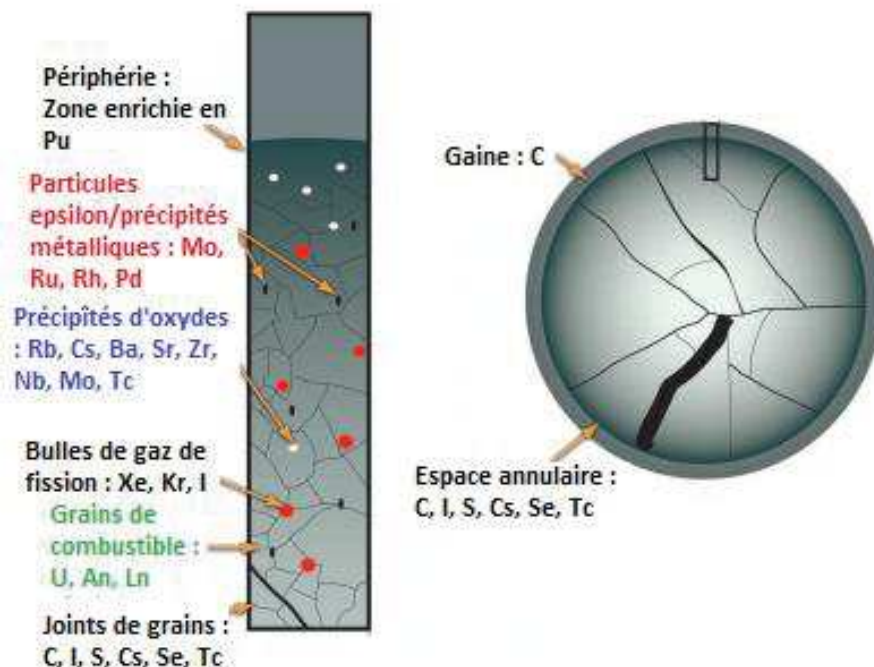
hexafluorure d'uranium ( $UF_6$ ) par fluoration sur le site de Pierrelatte dans l'usine AREVA Comurhex. L'étape suivante consiste en un enrichissement isotopique de l'uranium afin d'augmenter la fraction de noyaux fissiles d'uranium  $^{235}U$ , de 0,72% (isotopie naturelle) jusqu'à environ 4% [1] (teneurs requises au sein du cœur des réacteurs nucléaires à eau pressurisée REP). Depuis quelques années, cette étape d'enrichissement est réalisée au sein de l'usine Georges Besse II (Pierrelatte) par ultracentrifugation. Elle est suivie par la conversion de  $UF_6$  en oxyde d'uranium  $UO_2$  (enrichi) puis par la fabrication du combustible par frittage sur le site AREVA de Romans-sur-Isère. La poudre de  $UO_2$  ainsi obtenue est d'abord mise en forme par pressage uniaxial à 350 MPa, à température ambiante, puis les pastilles sont frittées à haute température (1740°C) sous atmosphère réductrice ( $Ar-5\%H_2$ ) afin d'obtenir des matériaux cohésifs présentant les propriétés souhaitées en terme de densité, de porosité etc.... Après rectification puis divers contrôles mécaniques, chimiques et physico-chimiques, ces pastilles sont empilées dans des tubes de zircaloy appelés crayons (étape de crayonnage). Ces crayons sont alors assemblés sous forme de faisceaux afin de constituer l'assemblage combustible.

Ces assemblages de combustibles sont ensuite placés dans le cœur des réacteurs nucléaires au sein desquels ils vont être soumis à un flux neutronique. Au sein du réacteur, les crayons de combustible vont être soumis à différents phénomènes d'origines neutronique, thermique et/ou mécanique susceptibles d'entraîner des modifications plus ou moins importantes des propriétés chimiques, physico-chimiques et microstructurales du matériau combustible. Cette évolution de la composition chimique résulte de plusieurs phénomènes. La fission des isotopes d'uranium et de plutonium va être influencée par les composantes thermiques et le flux neutronique imposés lors du passage en réacteur. Ce phénomène va entraîner la formation de nombreux produits de fission, isotopes radioactifs (ou non) associés à une quarantaine d'éléments chimiques. A la sortie du réacteur, plus de 400 radionucléides sont détectés. Toutefois, compte tenu de périodes de décroissance parfois assez courtes, une centaine d'entre eux subsistent après quelques années de refroidissement. D'autre part, des phénomènes de captures neutroniques par les éléments constitutifs de la gaine ou de l'assemblage des crayons de combustible ainsi que par les éléments non radioactifs du combustible (oxygène et impuretés) vont engendrer la formation de produits d'activation. Enfin, des captures neutroniques fréquemment suivies de désintégrations de noyaux lourds vont contribuer à l'apparition d'isotopes d'éléments transuraniens incluant le plutonium et les actinides mineurs (neptunium, américium et curium).

Kleykamp [2] a classé les principaux produits de fission présents au sein du combustible utilisé dans quatre catégories principales selon leur comportement au sein du combustible utilisé :

- les gaz de fission et autres éléments volatils, parmi lesquels on trouve le brome, le krypton, le xénon, le rubidium, l'iode, le césium et le tellure ;
- les éléments formant des précipités métalliques, incluant le molybdène, le technétium, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'argent, le cadmium, l'indium, l'étain, l'antimoine, le sélénium et le tellure ;
- les éléments formant des précipités d'oxyde, à savoir le rubidium, le strontium, le zirconium, le niobium, le molybdène, le sélénium, le tellure, le césium et le baryum ;
- les éléments dissous au sein de la matrice du combustible parmi lesquels on trouve le rubidium, le strontium, l'yttrium, le zirconium, le niobium ainsi que les éléments lanthanide (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu) et actinide (U, Np, Pu, Am, Cm).

Par ailleurs, Burns *et al.* [3] ont reporté la répartition des produits de fission et des actinides au sein d'un combustible irradié (**Figure 2**).



**Figure 2.** Représentation de la microstructure d'un combustible utilisé soulignant la distribution des actinides et des produits de fission [3].



Ainsi, le combustible usé apparaît comme un matériau très complexe d'un point de vue chimique, physico-chimique et microstructural. En effet, si certains éléments participent à la formation de phases cristallines particulières, d'autres sont directement incorporés au sein de la structure fluorine caractéristique de  $\text{UO}_2$ . On y retrouve notamment les éléments lanthanide (Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Pm...) ainsi que les éléments actinide (Np, Pu, Am, Cm), en raison d'une très grande solubilité de ces éléments au sein de la structure de  $\text{UO}_2$ . Leur intégration au sein de la structure de  $\text{UO}_2$  est donc quantitative. D'autres produits de fission, principalement retrouvés sous forme de précipités d'oxydes, peuvent être également partiellement dissous au sein de la structure fluorine. C'est notamment le cas du rubidium, du strontium, du zirconium et du niobium.

Plusieurs produits de fission présents sous forme de précipités d'oxyde mais présentant de très faibles solubilités dans la structure fluorine, le sont au sein de solutions solides, cristallisant généralement dans une structure de type pérovskite, aussi appelée « phase grise » et de composition  $\text{ABO}_3$ . On y retrouve principalement le césium, le baryum et le strontium localisés au niveau des sites A, tandis que le zirconium et le molybdène sont présents sur les sites B. Plus généralement, les associations élémentaires au sein de ces précipités d'oxydes peuvent impliquer les éléments suivants : Rb, Sr, Zr, Nb, Mo, Se, Te, Cs, Ba [2]. Ces oxydes de type pérovskite sont nombreux, et vont former des solutions solides, des mélanges d'oxydes, ou des oxydes à multicomposants complexes. Certains de ces éléments, tels que le Cs et Rb, conduisent à des réactions avec le combustible et d'autres produits de fission induisent un gonflement potentiel des pastilles mais aussi la corrosion des gaines contenant le combustible. Cette forme de produits de fission est retrouvée en majorité au niveau des joints de grains.

Les produits de fission présents sous forme de précipités métalliques forment des alliages de structure hexagonale contenant le molybdène, le ruthénium, le rhodium, le technétium et le palladium. Selon les différents auteurs ayant traité de cette question, la composition de ces alliages est variable [4-6] du fait de différences en terme de conditions de formation, de taux de combustion, de température et de potentiel chimique. Ces précipités, appelés phase  $\epsilon$  ou phase blanche du fait de leur contraste caractéristique lors des observations par Microscopie Electronique à Balayage (MEB), sont de forme sphérique, de taille micrométrique (1 à 10  $\mu\text{m}$ ) et essentiellement localisés aux joints de grains ou sur les grains situés en périphérie de la pastille.

Les produits de fission gazeux sont, quant à eux, relâchés de la matrice  $\text{UO}_2$  par diffusion à partir du cœur des grains du combustible vers leur surface et, pour une grande majorité, localisés en périphérie de la pastille au plus proche de l'espace annulaire entre le combustible et la gaine [7,8]. Certains de ces gaz peuvent également diffuser dans les grains de la matrice  $\text{UO}_2$  puis s'accumuler pour « précipiter » sous forme de bulles inter et intra granulaires au sein des défauts structuraux ou de la porosité.

Selon Bruno et Ewing [9], plusieurs paramètres au cours et à l'issue de l'irradiation peuvent influencer la quantité et la nature des associations impliquant les produits de fission. En effet, la concentration en produits de fission augmente graduellement pendant le processus d'irradiation [9]. De plus, le rapport oxygène/métal [9], le taux de combustion [10,11], la décroissance radioactive ainsi que les gradients thermiques siégeant au sein des crayons et la composition initiale du combustible influencent la production, la composition et la localisation des produits de fission au sein du combustible irradié.

Des interactions existent entre les quatre catégories de produits de fission proposées par Kleykamp [12] puisque des transitions continues peuvent être observées entre ces quatre familles. C'est notamment le cas des produits de fission impliqués dans des précipités métalliques et ceux formant des précipités d'oxyde en raison de la proximité des potentiels d'oxygène entre les produits de fission de type oxydes et le combustible. En effet, selon la répartition donnée par Kleykamp, il apparaît que certains produits de fission comme le césium, le molybdène ou le zirconium peuvent se retrouver sous plusieurs formes. L'état chimique et la solubilité des produits de fission dépendent du potentiel d'oxygène du combustible et de la température. Par exemple, des produits de fission présents sous forme métallique peuvent s'oxyder au-delà d'une certaine valeur du potentiel d'oxygène et dès lors ils sont retrouvés sous forme de précipités d'oxydes ou au sein de la matrice d'oxyde d'uranium.

De plus, des transitions continues peuvent également exister entre les produits de fission retrouvés sous forme de précipités d'oxyde et ceux présents au sein de la matrice  $\text{UO}_2$ . Ces différentes transitions sont liées à l'influence du taux de combustion sur les coefficients de distribution des éléments retrouvés au sein de ces deux phases. Ainsi, le potentiel d'oxygène va jouer un rôle crucial sur l'état chimique et la spéciation des éléments au sein du combustible irradié.

Les teneurs des principaux produits de fission recensés dans le combustible irradié sont donc très fortement liées à un type de combustible et à un taux de combustion. A titre d'exemple, les valeurs présentées dans le **Tableau 1**, ont été calculées par le code CESAR (Code d'Evolution Simplifié Appliqué au Retraitement) issu d'une collaboration entre le CEA et AREVA-NC (ex COGEMA) [6]. Le **Tableau 1** regroupe la plupart des produits de fission en fonction de leur forme chimique dans le cas d'un combustible de type  $UO_x$  ayant subi un taux de combustion de  $60 \text{ GWj.tU}^{-1}$ . Il démontre que chaque famille de produits de fission regroupe un grand nombre d'éléments, certains étant parfois présents en faibles quantités. Cela nous guidera dans nos choix des matériaux modèles à préparer puis à étudier.

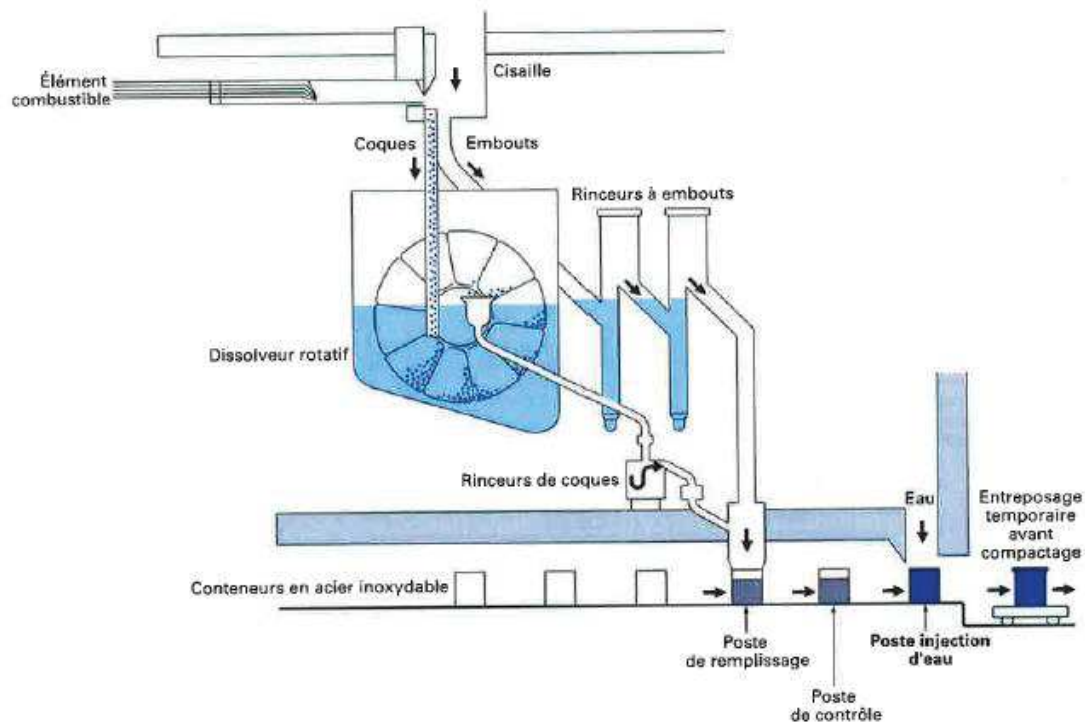
**Tableau 1.** Proportions des produits de fission classés par familles chimiques pour un taux de combustion de 60 GWj.tU<sup>-1</sup> pour un combustible de type UOx, calculées par le code CESAR [6].

Élément	Fraction atomique / Tous les éléments présents au temps t		
	Avant irradiation	Deux ans d'irradiation	Cent ans d'irradiation
<b>Actinides</b>			
Ra	1,000 × 10 <sup>+00</sup>	4,191 × 10 <sup>-13</sup>	4,307 × 10 <sup>-11</sup>
Th		4,122 × 10 <sup>-09</sup>	1,267 × 10 <sup>-07</sup>
Pa		1,076 × 10 <sup>-09</sup>	1,622 × 10 <sup>-09</sup>
U		8,692 × 10 <sup>-01</sup>	8,695 × 10 <sup>-01</sup>
Np		8,379 × 10 <sup>-04</sup>	1,076 × 10 <sup>-03</sup>
Pu		1,237 × 10 <sup>-02</sup>	1,046 × 10 <sup>-02</sup>
Am		6,309 × 10 <sup>-04</sup>	2,124 × 10 <sup>-03</sup>
Cm		2,021 × 10 <sup>-04</sup>	2,150 × 10 <sup>-05</sup>
Bk		7,666 × 10 <sup>-11</sup>	3,626 × 10 <sup>-15</sup>
Cf		4,969 × 10 <sup>-10</sup>	4,102 × 10 <sup>-10</sup>
<b>Total</b>	<b>1,000 × 10<sup>+00</sup></b>	<b>8,832 × 10<sup>-01</sup></b>	<b>8,832 × 10<sup>-01</sup></b>
<b>Lanthanides et terres rares</b>			
Y		1,960 × 10 <sup>-03</sup>	1,959 × 10 <sup>-03</sup>
La		3,459 × 10 <sup>-03</sup>	3,459 × 10 <sup>-03</sup>
Ce		6,761 × 10 <sup>-03</sup>	6,663 × 10 <sup>-03</sup>
Pr		3,125 × 10 <sup>-03</sup>	3,125 × 10 <sup>-03</sup>
Nd		1,105 × 10 <sup>-02</sup>	1,114 × 10 <sup>-02</sup>
Pm		1,883 × 10 <sup>-04</sup>	1,067 × 10 <sup>-15</sup>
Sm		1,932 × 10 <sup>-03</sup>	2,104 × 10 <sup>-03</sup>
Eu		4,408 × 10 <sup>-04</sup>	3,476 × 10 <sup>-04</sup>
Gd		4,143 × 10 <sup>-04</sup>	5,241 × 10 <sup>-04</sup>
Tb		5,429 × 10 <sup>-06</sup>	5,429 × 10 <sup>-06</sup>
Dy		3,147 × 10 <sup>-06</sup>	3,147 × 10 <sup>-06</sup>
Ho		3,632 × 10 <sup>-07</sup>	3,629 × 10 <sup>-07</sup>
<b>Total</b>		<b>2,934 × 10<sup>-02</sup></b>	<b>2,934 × 10<sup>-02</sup></b>
<b>Oxydes</b>			
Zr		1,499 × 10 <sup>-02</sup>	1,687 × 10 <sup>-02</sup>
Nb		8,136 × 10 <sup>-08</sup>	3,122 × 10 <sup>-08</sup>
Rb		1,542 × 10 <sup>-03</sup>	1,631 × 10 <sup>-03</sup>
Cs		7,950 × 10 <sup>-03</sup>	4,695 × 10 <sup>-03</sup>
Sr		3,573 × 10 <sup>-03</sup>	1,685 × 10 <sup>-03</sup>
Ba		4,758 × 10 <sup>-03</sup>	8,013 × 10 <sup>-03</sup>
<b>Total</b>		<b>3,281 × 10<sup>-02</sup></b>	<b>3,290 × 10<sup>-02</sup></b>
<b>Particules ε</b>			
Mo		1,374 × 10 <sup>-02</sup>	1,374 × 10 <sup>-02</sup>
Tc		3,177 × 10 <sup>-03</sup>	3,176 × 10 <sup>-03</sup>
Ru		9,173 × 10 <sup>-03</sup>	9,046 × 10 <sup>-03</sup>
Rh		1,600 × 10 <sup>-03</sup>	1,600 × 10 <sup>-03</sup>
Pd		5,884 × 10 <sup>-03</sup>	6,011 × 10 <sup>-03</sup>
Ag		2,820 × 10 <sup>-04</sup>	2,734 × 10 <sup>-04</sup>
Cd		4,046 × 10 <sup>-04</sup>	4,126 × 10 <sup>-04</sup>
In		3,709 × 10 <sup>-06</sup>	4,199 × 10 <sup>-06</sup>
Sn		1,838 × 10 <sup>-04</sup>	1,838 × 10 <sup>-04</sup>
Sb		3,988 × 10 <sup>-05</sup>	2,741 × 10 <sup>-05</sup>
Te		1,500 × 10 <sup>-03</sup>	1,513 × 10 <sup>-03</sup>
<b>Total</b>		<b>3,599 × 10<sup>-02</sup></b>	<b>3,589 × 10<sup>-02</sup></b>
<b>Gaz</b>			
Br		9,627 × 10 <sup>-05</sup>	9,627 × 10 <sup>-05</sup>
Kr		1,616 × 10 <sup>-03</sup>	1,526 × 10 <sup>-03</sup>
I		6,672 × 10 <sup>-04</sup>	6,672 × 10 <sup>-04</sup>
Xe		1,603 × 10 <sup>-02</sup>	1,603 × 10 <sup>-02</sup>
<b>Total</b>		<b>1,841 × 10<sup>-02</sup></b>	<b>1,832 × 10<sup>-02</sup></b>
<b>Métalloïdes</b>			
Ge		2,127 × 10 <sup>-06</sup>	2,127 × 10 <sup>-06</sup>
As		5,970 × 10 <sup>-07</sup>	5,970 × 10 <sup>-07</sup>
Se		2,644 × 10 <sup>-04</sup>	2,644 × 10 <sup>-04</sup>
<b>Total</b>		<b>2,671 × 10<sup>-04</sup></b>	<b>2,671 × 10<sup>-04</sup></b>
<b>Totaux</b>	<b>1,000 × 10<sup>+00</sup></b>	<b>1,000 × 10<sup>+00</sup></b>	<b>1,000 × 10<sup>+00</sup></b>

Après leur passage en réacteur, les assemblages de combustible sont placés dans des piscines de désactivation sur le site du centre de production d'électricité (CNPE) pendant une à deux années, avant d'être acheminés jusqu'à l'usine de retraitement de La Hague où ils sont placés à nouveau dans des piscines de refroidissement pendant deux ans au minimum. L'objectif de l'étape de retraitement consiste à séparer les matières d'intérêt pouvant être recyclées, des matières non valorisables. Les éléments valorisables (96 à 97%) sont ensuite recyclés assurant ainsi sa qualification de « cycle fermé » tandis que les matières hautement radioactives non réutilisables (produits de fission, produits d'activation et actinides mineurs) sont immobilisées, à l'issue d'une nouvelle étape de refroidissement, sous forme de matrices vitreuses en vue d'un stockage des colis en formation géologique profonde.

La dissolution des combustibles usés constitue l'une des étapes clés de ce procédé de recyclage des éléments valorisables contenus dans les combustibles nucléaires usés. En premier lieu, elle permet de séparer le combustible usé (solubilisé) des matériaux de structure insolubles (coques, embouts, ...). Pour parvenir à ce résultat, les premières étapes du procédé (**Figure 3**), associées à la tête du procédé, conduisant à la dissolution du combustible usé sont les suivantes [13] :

- découpe des crayons contenant les éléments combustibles pour le rendre accessible à la solution d'acide nitrique concentré ;
- dissolution des tronçons de combustible dans l'acide nitrique concentré au moyen d'un dissolvant à roue fonctionnant en continu ;
- séparation solide/liquide permettant d'isoler les tronçons de gaine débarrassés du combustible de la solution résultant de l'attaque.



**Figure 3.** Représentation de l'installation de dissolution des combustibles usé au sein de l'usine de retraitement de La Hague [14].

L'extraction de l'uranium et du plutonium est ensuite effectuée selon le procédé PUREX [15] qui consiste à extraire simultanément ces deux éléments parmi les autres radionucléides et radioéléments, puis à séparer le plutonium de l'uranium avant de désextraire l'uranium. Le plutonium recyclé est ensuite ajouté à de l'uranium appauvri en vue de fabriquer un nouveau combustible appelé MOX (pour mélange d'oxydes) à l'usine MELOX d'AREVA sur le site de Marcoule [16] ; l'isotope  $^{239}\text{Pu}$  remplaçant l'isotope  $^{235}\text{U}$  en tant que matière fissile. En revanche, l'uranium recyclé est quant à lui de nouveau enrichi pour former du combustible neuf dit « URE », utilisé dans l'usine de Cruas-Meysses. Après une nouvelle étape de refroidissement par décroissance, les déchets ultimes présents au sein de la solution d'acide nitrique, sont quant à eux séchés, calcinés puis vitrifiés. Les colis de verre ainsi fabriqués sont enfin entreposés sur le site de La Hague pendant plusieurs dizaines d'années préalablement à leur stockage potentiel en formation géologique profonde.

Dans cette optique, la dissolution des combustibles constitue une étape initiale complexe dans les opérations de retraitement car elle est réalisée sur des matériaux contenant de nombreux éléments chimiques sous diverses formes (oxydes, précipités métalliques, mélanges d'oxydes, éléments incorporés ou non dans la matrice  $\text{UO}_2$ ...) (Tableau 1 et Figure

2). Pour y parvenir, les assemblages de combustibles sont préalablement découpés grâce à une cisaille en tronçons de 3 cm. Ces derniers sont plongés dans le dissolvant à roue (**Figure 3**) en présence d'acide nitrique 3 à 4 mol.L<sup>-1</sup> aux alentours de 90°C pendant 2 heures [13]. Cependant ces conditions opératoires peuvent être modifiées en fonction du type de combustible à dissoudre, le but étant d'atteindre un taux de solubilisation maximal en uranium et en plutonium (typiquement supérieur à 99,9 %) et atteindre une concentration élémentaire en solution comprise entre 200 et 250 g.L<sup>-1</sup>.

A l'issue de cette étape, des fines de dissolution (terme générique regroupant l'ensemble des solides de faible granulométrie demeurant indissous à l'issue de l'étape de dissolution du combustible) sont observées au sein de la solution [13,17]. D'origines diverses [13], ces solides sont constitués d'inclusions métalliques présentes dans le combustible irradié (essentiellement des produits de fission de la famille des éléments platinoïde tels que Ru, Rh...), de fragments de gaine ou de pièces de structure (alliages métalliques réfractaires à la dissolution) finement divisés dont la taille dépend de la qualité du cisaillement, d'oxydes réfractaires (principalement observés lors du traitement d'oxydes mixtes UO<sub>2</sub> - PuO<sub>2</sub>) et enfin d'impuretés présentes au sein du combustible. Ces fines de dissolution accélèrent la corrosion du dissolvant et peuvent aussi entraîner la formation d'émulsions entre l'acide nitrique et le tributylphosphate lors des étapes d'extraction mises en œuvre dans le procédé PUREX. Enfin, leur présence dans les cuves et leur incorporation lors de l'étape de vitrification peut également entraîner certaines complications. D'après la littérature, la composition de ces fines de dissolution est variable tandis que plusieurs interactions consécutives à leur présence demeurent largement méconnues. Il paraît donc important d'étudier de manière détaillée le comportement de telles phases indissoutes au sein de la tête de procédé mais également de tenter d'améliorer les conditions permettant leur dissolution quantitative.

A l'heure actuelle, les études ayant traité de la durabilité chimique des combustibles irradiés sont basées sur un inventaire global des éléments en solution, dans des conditions d'altération très différentes selon les auteurs. Les expériences de dissolution/lixiviation/altération ont souvent été réalisées soit en milieu nitrique concentré dans le but de représenter des opérations de retraitement de tels combustibles, soit en solution aqueuse proche de la neutralité afin d'en appréhender le comportement à long terme en formation géologique profonde lors de leur mise en contact avec de l'eau souterraine, option retenue par plusieurs pays. Cependant, ces études ne permettent pas, à l'heure actuelle, de

hiérarchiser les contributions des constituants lors de la dissolution des combustibles. Il est donc apparu important d'évaluer l'effet de l'incorporation ou de la précipitation des principaux produits de fission sur la durabilité chimique du dioxyde d'uranium. C'est dans ce cadre que s'inscrit ce travail de thèse.

Dans un premier temps, un état de l'art a permis d'identifier, de localiser et de quantifier les produits de fission d'intérêt. Du fait du nombre et de la variété des produits de fission observés au sein du combustible usé (**Tableau 1**), des problèmes liés à la radioactivité induite par certains d'entre eux, et de la complexité dans la spéciation de certains produits de fission entre les différentes phases, il a été décidé de découpler la problématique en étudiant indépendamment plusieurs systèmes :

- le dioxyde d'uranium ( $\text{UO}_2$ ), étudié en tant que matériau de référence ;
- le dioxyde d'uranium incorporant des éléments lanthanide qui présentent une forte capacité d'incorporation au sein de la structure fluorine, conduisant à l'obtention de solutions solides sur de larges domaines de composition ;
- le dioxyde d'uranium avec ajout d'éléments platinoïde qui présentent une tendance forte à la précipitation sous forme métallique et qui pourraient jouer le rôle de catalyseurs lors des processus de dissolution.

En premier lieu, les produits de fission présentant les teneurs les plus élevées ont été sélectionnés toujours dans le but de simplifier la problématique de cette étude en limitant le nombre d'éléments au sein de ces phases (**Tableau 2**). Dans le cas des éléments lanthanide qui représentent près de 1 mol.% du combustible irradié, nous avons opté pour un mélange constitué de néodyme (42%), de cérium (26%), de lanthane (13%), de praséodyme (12%) et d'yttrium (7%). Afin d'évaluer l'impact de ces éléments sur la durabilité chimique de  $\text{UO}_2$  mais également de faciliter la caractérisation des phases obtenues, les taux d'incorporation du mélange d'éléments lanthanide au sein de  $\text{UO}_2$  ont été fixés à 10 et 20 mol.%, valeurs volontairement supérieures à celles relevées au sein du combustible usé (environ 1 mol.%).



**Tableau 2.** Inventaire calculé par le code CESAR des produits de fission et des actinides d'intérêt pour ce travail de thèse au sein du combustible UOx pour un taux de combustion de 60 GWj.tU<sup>-1</sup> [6].

Matériau	Eléments	Fraction molaire
UO <sub>2</sub>	U	8,69 x 10 <sup>-1</sup>
	Y	1,96 x 10 <sup>-3</sup>
UO <sub>2</sub> + Ln (III)	La	3,46 x 10 <sup>-3</sup>
	Ce	6,76 x 10 <sup>-3</sup>
	Nd	1,11 x 10 <sup>-2</sup>
	Pr	3,13 x 10 <sup>-3</sup>
UO <sub>2</sub> + EP	Mo	1,37 x 10 <sup>-2</sup>
	Ru	9,17 x 10 <sup>-3</sup>
	Rh	1,60 x 10 <sup>-3</sup>
	Pd	5,88 x 10 <sup>-3</sup>

Dans le cas des éléments platinoïde formant des précipités métalliques, quatre éléments (i.e. Rh, Pd, Ru et Mo) souvent identifiés au sein de la phase blanche (particules  $\epsilon$ ) ont été retenus. Ces derniers totalisent une part de 0,6% mol.% au sein du combustible utilisé et sont répartis de la manière suivante : Rh = 5 % ; Pd = 20% ; Ru = 30 % ; Mo = 45%. Le molybdène présentant une spéciation singulière au sein du matériau combustible utilisé (car présent sous diverses formes), il nous est apparu pertinent de l'étudier de manière particulière, c'est-à-dire seul au sein d'UO<sub>2</sub>. Par ailleurs, un taux d'incorporation de 3 % mol.% a été retenu en respectant les rapports molaires entre les différents éléments afin de se rapprocher le plus possible du combustible utilisé.

Les différentes méthodes de synthèse développées au cours de ce travail pour préparer les systèmes d'intérêt ainsi que les caractérisations associées sont présentées dans le chapitre 1. Il en est de même de l'étape de frittage conduisant à une microstructure proche de celle rencontré au sein du combustible réel utilisé.

Les échantillons ainsi préparés ont été soumis à des tests de dissolution. Dans ce cadre, une étude multiparamétrique a été menée en milieu nitrique à différentes températures (22, 40 et 60°C) et à plusieurs concentrations ( $C_{\text{HNO}_3} = 0,1 ; 0,5 ; 1 ; 2$  et  $4 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Le chapitre 2 permettra d'explicitier le matériel et la méthodologie employée pour mener à bien cette étude

multiparamétrique de la dissolution, puis de mettre en lumière les résultats obtenus pour chacun des systèmes retenus. Afin de souligner l'impact des produits de fission sur les mécanismes et vitesses de dissolution, les systèmes incorporant des éléments lanthanide ou des éléments platinoïde seront comparés à ceux obtenus pour l'échantillon  $\text{UO}_2$  de référence.

Le troisième et dernier chapitre sera consacré à l'étude d'éventuelles évolutions microstructurales réalisées au sein des pastilles lors des processus de dissolution. Pour cela, des suivis *operando* des interfaces solide/solution en évolution réalisés grâce à l'utilisation d'un microscope électronique à balayage en mode environnemental seront analysés. Il s'agira notamment de mettre en évidence d'éventuelles variations chimique et microstructurale (surface développée, rugosité, topologie, ...) en cours de dissolution afin de suggérer de possibles phénomènes prépondérants affectant les mécanismes de dissolution.

## Références bibliographiques

- [1] Y. Guérin, *Monographie DEN, CEA.*, 2009, 7.
- [2] H. Kleykamp, *Journal of Nuclear Materials*, 1985, 131, 221-246.
- [3] P. C. Burns, R. C. Ewing, R. Navrotsky, *Science* 2012, 335, 1184-1187.
- [4] L. E. Thomas, C. E. Beyer, L. A. Chariot, *Journal of Nuclear Materials*, 1992, 188, 80-89.
- [5] K. Sangwal, S. K. Arora, *Journal of Materials Science*, 1978, 13, 1977-1985.
- [6] C. Poinssot, P. Toulhoat, J-P.Grouiller, J. Pavageau, J-P. Piron, M. Pelletier, P. Dehaut, C. Cappelaere, R. Limon, L. Desgranges, C. Jegou, C. Corbel, S. Maillard, M-H. Faure, J-C. Cicariello, M. Masson, *CEA DEN Rapport PRECCI*, 2001, 1, 130.
- [7] H. Kleykamp, *Journal of nuclear materials*, 1984, 131, 221-246.
- [8] B. J. Lewis, W. T. Thompson, F. C. Iglesias, 2012, 516-546.
- [9] J. Bruno, R.C. Ewing, *Elements*, 2006, 2, 343-349.
- [10] M. H. A. Piro, J. Banfield, K. T. Clarno, S. Simunovic, T. M. Besmann, B. J. Lewis, W. T. Thompson, *Journal of Nuclear Materials*, 2013, 441, 240-251.
- [11] A. Vaudano, *Monographie DEN, CEA*, 2008, 37-41.
- [12] H. Kleykamp, *Nuclear technonoly*, 1987, 80, 412-422.
- [13] A. Vaudano, *Monographie DEN*, 2008, 33-86.
- [14] R. Guillaumont, *Techniques de l'ingénieur*, 2010, BN 3660.
- [15] B. Dinh, P. Baron, J. Duhamet, *Monographie DEN*, 2008, 55-70.
- [16] G. Oudinet, I. Munoz-Viallard, L. Aufore, M. J. Gotta, J. M. Becker, G. Chiarelli, R. Castelli, *Journal of Nuclear Materials*, 2008, 375, 86-94.
- [17] H. Kleykamp, *KIK*, 1978.

# **Chapitre 1.**

## **Synthèse et caractérisation d'échantillons de dioxyde d'uranium contenant des produits de fission**



### I.1. Méthodes de préparation des oxydes à base d'uranium

Plusieurs propriétés physico-chimiques de matériaux céramiques, telles que l'aptitude au frittage ou la durabilité chimique, peuvent être fortement influencées par la voie de synthèse employée et le traitement thermique réalisé. A titre d'exemple, il est important de souligner que la voie de synthèse peut grandement influencer plusieurs propriétés structurales, microstructurales et morphologiques des solides issus de la calcination à haute température [1]. C'est ainsi qu'une forte variation du degré de cristallinité et de la surface spécifique des poudres obtenues peut entraîner de grandes disparités sur les vitesses de dissolution [2,3]. Dans ces conditions, « l'histoire » d'un matériau est partie intégrante de l'étude de sa durabilité chimique. D'après la littérature, il existe plusieurs méthodes de synthèse des matériaux céramiques de type oxyde. Ces dernières peuvent être classées selon deux familles principales : les méthodes de synthèse dites par « voie sèche » basées sur la métallurgie des poudres (réaction en phase solide), et celles par « voie humide » faisant intervenir des précurseurs préparés à partir de phase aqueuse. Un descriptif succinct des différentes méthodes reportées pour la fabrication d'oxydes d'actinides est présenté ci-dessous.

#### I.1.1. Méthodes de synthèse par voie sèche

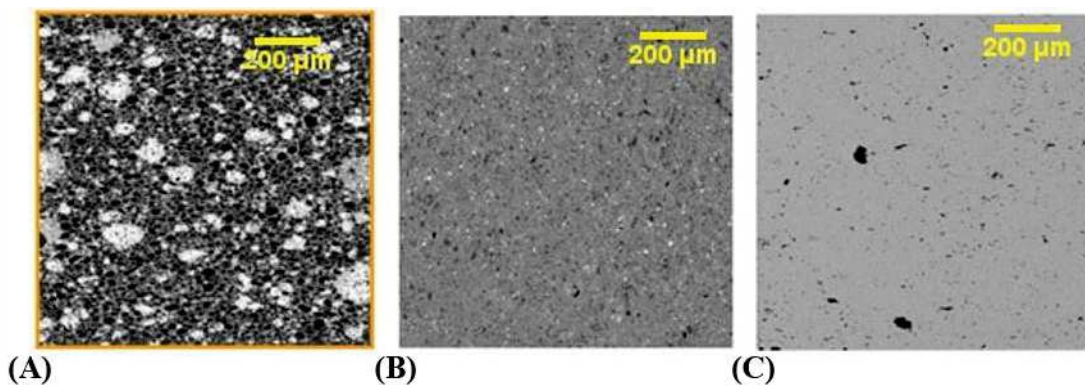
L'élaboration par voie sèche (réactions en phase solide) consiste à mélanger intimement, par exemple à travers une étape de broyage, différents oxydes pulvérulents puis à effectuer un traitement thermique pour obtenir une solution solide par diffusion(s) cationique et/ou anionique. Plusieurs méthodes sont développées à l'échelle industrielle pour préparer de nombreux matériaux céramiques dont les combustibles nucléaires MOX. En France, la totalité du combustible MOX est préparée par le procédé MELOX (évolution du procédé MIMAS (MIcronized MASTer blend)) [4]. Ce procédé intègre ainsi deux étapes successives essentielles :

- Le cobroyage à sec d'un mélange des deux oxydes ( $\text{UO}_2$  et  $\text{PuO}_2$ ) ainsi que de la chamotte (rebuts de  $\text{UO}_2$  et/ou de  $\text{PuO}_2$  provenant de la fin du procédé) dans un broyeur à boulets, à des teneurs de l'ordre de 25% en masse de  $\text{PuO}_2$  ;
- La dilution de ce mélange mère dans  $\text{UO}_2$  par brassage à sec dans un mélangeur, ramenant ainsi le mélange à la teneur finale désirée en plutonium (en général aux alentours de 4,5%).

Cette méthode conduit alors à un mélange intime de  $\text{UO}_2$  et de  $\text{PuO}_2$  [1].

Des méthodes de synthèse par cobroyage et reposant sur des réactions en phase solide ont également été reportées pour d'autres oxydes mixtes, tels que  $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$  [5,6]. Ces derniers ont notamment été préparés par mélange de poudres d'oxalates de thorium  $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  et d'uranium (IV),  $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [7]. Ces techniques, dont la mise en œuvre est aisée, ont néanmoins montré de grandes disparités dans la répartition des cations au sein de l'oxyde final ainsi que dans la distribution granulométrique.

Une méthode de préparation mettant en œuvre directement des oxydes mixtes d'uranium (IV) et de plutonium (IV) synthétisés par coprécipitation (voie humide) pourrait conduire à une meilleure homogénéité donc à une amélioration de plusieurs propriétés physico-chimiques du matériau (aptitude à la densification, durabilité chimique et « homogénéité » dans la dissolution). Il pourrait également en résulter une élimination des éventuels points chauds lors du passage en réacteur. Les microstructures de pastilles de combustible MOX obtenues par différents procédés conventionnels de fabrication (MIMAS (A), COCA (B)) et par coprécipitation (C) sont reportées sur la **Figure 4**.



**Figure 4.** Comparaison par microsonde de Castaing (Mode BSE) de la microstructure du MOX obtenu par différents procédés de fabrication : (A) échantillon préparé par le procédé MIMAS et contenant 11 % de plutonium, (B) échantillon préparé par le procédé COCA et contenant 6 % de plutonium, (C) échantillon préparé par coprécipitation et contenant 27,5 % de plutonium [8].

Cette comparaison montre que la coprécipitation permet d'obtenir un combustible MOX présentant une meilleure répartition du plutonium que celle observée lors de l'utilisation de procédés de fabrication incluant des étapes de mélange de poudres.

### I.1.2. Méthodes de synthèse par voie humide

Les méthodes de synthèse par voie humide reposent dans la plupart des cas sur la coprécipitation des actinides, laquelle peut être obtenue par ajout d'anions complexants tels

que les ions carbonate [9], hydroxyde [9-11] ou oxalate [9,12-16] à une solution contenant les cations métalliques de façon à obtenir un état de sursaturation. La précipitation oxalique suivie d'une étape de calcination, permet d'obtenir une distribution généralement plus homogène que celle engendrée par les méthodes de préparation par voie sèche. Plusieurs exigences doivent néanmoins être satisfaites afin d'assurer la coprécipitation des éléments considérés [17] :

- La solubilité doit être comparable et suffisamment élevée pour les différents éléments en solution préalablement à la précipitation ;
- La solubilité doit être comparable et suffisamment faible pour les différents éléments dans les conditions liées à l'étape de précipitation ;
- Les vitesses de précipitation des éléments doivent être sensiblement identiques.

Plusieurs paramètres doivent également être contrôlés lors d'une étape de coprécipitation parmi lesquels peuvent être cités la concentration élémentaire des différentes solutions mères contenant les éléments d'intérêts à précipiter, la manière dont est réalisé le mélange ainsi que les conditions d'agitation, le pH, la température et le temps de séchage. Dans les procédés de coprécipitation des éléments actinide et lanthanide, deux approches sont habituellement distinguées au cours desquelles les deux éléments sont, soit au même degré d'oxydation, soit présents à des degrés d'oxydation distincts.

La première approche consiste à coprécipiter les cations présents au même degré d'oxydation à travers une précipitation simultanée et homogène par cocrystallisation des deux éléments au sein du même réseau cristallin. Dans ce cas, un soin particulier doit être apporté à la stabilisation préalable de cet état d'oxydation commun au sein de la solution. Ce cas peut ainsi se présenter pour le thorium et l'uranium (IV). En effet, si le thorium présente un seul degré d'oxydation stable en solution (IV), l'uranium peut être stabilisé principalement sous deux degrés d'oxydation (IV et VI) selon les conditions employées (milieu, T, pH...). Il faudra donc imposer des conditions réductrices vis-à-vis de l'uranium (VI) pour conduire à sa stabilisation au degré d'oxydation (IV) [18]. Cependant, la complexité des couples redox associés aux actinides ne permet pas de transposer simplement cette approche à l'élaboration d'oxydes mixtes à base d'uranium, de plutonium, d'actinides mineurs ou encore de lanthanides.

La seconde approche consiste à coprécipiter des actinides présents sous différents degrés d'oxydation, comme c'est le cas par exemple pour l'uranium (IV) et le plutonium (III).



En effet, le mélange U(IV)/Pu(III) peut être stabilisé en solution, en maintenant des conditions réductrices et/ou par ajout d'un agent antinitreux. Cette approche nécessite la cocrystallisation des actinides présents à des degrés d'oxydation différents au sein d'une même structure cristalline. La préparation d'oxalates mixtes d'actinides (IV)-(III) contenant de l'américium, du curium ou des éléments lanthanide, a également été reportée dans la littérature [19]. Arab-Chapelet *et al.* [20-22] ont largement étudié la coprécipitation oxalique de l'uranium (IV) et des éléments trivalents (lanthanide, actinide). Cette méthode a été envisagée pour préparer des combustibles destinés aux réacteurs de génération IV. Par ailleurs, elle est particulièrement intéressante car elle permet d'obtenir des matériaux de microstructure comparable à celle du combustible réel après mise en forme puis frittage.

Hubert *et al.* [23] ont aussi démontré que la précipitation oxalique permettait d'obtenir un dioxyde de thorium mieux cristallisé, présentant une distribution granulométrique plus homogène par rapport à d'autres voies de synthèse. Ces résultats ont été confirmés par les travaux menés par Kantan [9] et Pope [15] qui ont démontré que les précurseurs à base d'ions oxalate conduisent à des oxydes de morphologie et de granulométrie plus homogènes, ainsi qu'à l'obtention d'échantillons frittés de densités relatives plus élevées après traitement à haute température que ceux obtenus par d'autres voies de synthèse. Il est également possible de modifier la morphologie du précipité préparé en jouant sur les caractéristiques physico-chimiques liées à la synthèse. En effet, la température, le mode d'agitation et sa vitesse ainsi que la durée de la synthèse vont permettre d'obtenir des morphologies différentes de la poudre obtenue. Une augmentation de la température de synthèse peut par exemple entraîner une augmentation de la taille moyenne des grains et une homogénéisation dans la distribution de leur taille [9,16,24].

### I.1.2.1. Oxalates d'éléments actinides et lanthanides

Les oxalates sont généralement considérés comme des précurseurs d'intérêt pour préparer des oxydes d'actinides [23], de lanthanides [25-27] mais également des oxydes mixtes (An-Ln) [28]. En effet, les dioxydes d'actinides obtenus à partir des précurseurs oxalate présentent une taille de grains plus faible et une distribution granulométrique plus homogène que celles obtenues à partir de sels de nitrate, d'hydroxyde ou de carbonate [15]. De plus, la surface spécifique de la poudre obtenue est généralement plus élevée ( $15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  après calcination à  $500^\circ\text{C}$ ) [2,29] entraînant ainsi une meilleure réactivité du mélange lors de l'étape de frittage.

Compte tenu des avantages précédemment cités, la voie oxalique a donc été naturellement retenue au cours de ce travail pour préparer des oxydes d'uranium dopés ou non avec des éléments lanthanide.

### I.1.2.2. Conversion thermique des précurseurs oxalate

Afin d'obtenir les dioxydes d'actinides et/ou de lanthanides à partir des précurseurs oxalate, une étape de calcination à haute température est nécessaire. Ce traitement thermique va fortement influencer la réactivité des poudres, notamment lors de l'étape de frittage. Un état de l'art concernant la conversion des précurseurs oxalate est donc nécessaire pour obtenir *in fine* des pastilles présentant un taux de densification satisfaisant.

#### I.1.2.2.i. Cas de la conversion des oxalates d'actinides tétravalents

Le traitement thermique des précurseurs oxalate permet d'obtenir les oxydes après une ou plusieurs étapes de déshydratation et/ou de décomposition. C'est notamment l'étude de cette étape de conversion par analyse thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrie (ATG) qui a permis de mettre en évidence la présence de plusieurs étapes de déshydratation. Dans un premier temps, la déshydratation des oxalates hexahydratés d'actinides tétravalents (ici l'oxalate d'uranium) va conduire à l'élimination de quatre molécules d'eau faiblement liées aux alentours de 80°C. Cette première étape de déshydratation permet d'obtenir la forme dihydratée [30-33]. A plus haute température intervient l'élimination des deux molécules d'eau résiduelles (typiquement aux alentours de 115°C dans le cas de  $U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ ) en une ou deux étapes selon la rampe de montée en température considérée. En effet, elle peut conduire à la formation d'un intermédiaire monohydraté dans le cas d'une montée en température lente [14,30-32] ou directement à celle de l'oxalate anhydre si la montée est plus rapide [32,33].

A la suite de ces étapes de déshydratation successives intervient la décomposition des précurseurs oxalate. Selon l'atmosphère utilisée au cours de la calcination, plusieurs étapes du mécanisme de décomposition peuvent être mises en évidence. D'après plusieurs auteurs, celle-ci comprend le départ de deux molécules de CO et de CO<sub>2</sub>, conduisant directement à l'obtention de l'oxyde final [16,32,33]. Toutefois, d'autres auteurs ont reporté l'existence d'intermédiaires réactionnels, principalement des carbonates  $M(CO_3)_2$  et d'oxocarbonates  $M(OCO_3)$  formés au cours de la décomposition. Leur existence a été démontrée par EGA-MS (Evolved Gas Analysis Mass Spectroscopy) [13,30,31,34]. Dans ce cadre, Dash *et al.* [30] ont

démonstré que la décomposition thermique du carbonate de thorium ( $\text{Th}(\text{CO}_3)_2$ ) intervenait avec les pertes successives de deux molécules de  $\text{CO}_2$  entre 330 et 430°C puis entre 480 et 580°C. Vigier *et al.* [35] ont également observé la présence des oxocarbonates lors de la décomposition de l'oxalate de plutonium (IV) hexahydraté. Pour l'uranium (IV), Subramanian *et al.* [36], ont évalué une température de décomposition de l'oxalate d'uranium hexahydraté vers 331°C tandis que Martinez *et al.* [37] ont observé une déshydratation complète de  $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  aux alentours de 250°C suivi de la décomposition des groupements oxalate entre 300 et 400°C. Le départ des espèces carbonées, principalement sous forme de CO et de  $\text{CO}_2$  a été suivi par des mesures thermogravimétriques associées à un spectromètre de masse.

### *1.1.2.2.ii. Cas de la conversion des oxalates d'éléments lanthanide*

Les données de la littérature relatives aux mécanismes et températures de décomposition des oxalates de type  $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  diffèrent selon les conditions expérimentales retenues pour effectuer la calcination, telles que la rampe de montée en température ou l'atmosphère de conversion [38-46]. Généralement, l'étape de déshydratation des oxalates intervient entre 100 et 400°C selon la nature de l'élément lanthanide considéré. En effet, l'énergie de liaison entre les molécules d'eau et l'élément lanthanide augmente du lanthane au néodyme [47]. De plus, la température de décomposition du groupement oxalate augmente également le long de la série La-Lu [33]. Ce phénomène a été mis en évidence par Higashi *et al.* [48] et Sharov *et al.* [46] lors de la décomposition des oxalates mixtes de formule  $\text{Ce}_{2-x}\text{Ln}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Nd}, \text{La}$ ). Par ailleurs, les études portant sur la conversion des oxalates mixtes  $(\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  et  $(\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  menées par Ubaldini *et al.* [49,50] ont démontré que les décompositions successives des solutions solides d'oxalate obtenues se produisaient à des températures comprises entre celles des pôles purs respectifs (295°C pour  $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  ; 600°C pour  $\text{Gd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  et 660°C pour  $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ). Au cours de son travail de thèse, Horlait [51] a suivi la conversion thermique au moyen d'analyses thermogravimétriques réalisées sur des échantillons préparés par coprécipitation oxalique à base de  $\text{Ce}_{2-2x}\text{Nd}_{2x}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_{2-x/2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Les températures pour lesquelles la décomposition est achevée (déshydratation puis décomposition complète des groupements oxalate) sont respectivement comprises entre 280 et 360°C, et entre 350 et 430°C respectivement pour les solutions solides  $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_2$  et  $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ . Ces températures dépendent fortement de la teneur en néodyme au sein des solides.

### I.1.3. Description des dioxydes d'éléments actinide et lanthanide

Les dioxydes d'éléments actinide et lanthanide tétravalents tels que Th, U, Pu, Am ou Ce présentent tous une même structure cristallographique cubique faces centrées (CFC) cristallisant dans le groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ , de type  $CaF_2$  appelée structure fluorine [52] (Figure 5). Les cations (en gris) occupent les sites cristallographiques situés aux sommets et au centre de chacune des faces de la maille, tandis que les atomes d'oxygène (en vert) sont positionnés au centre des huit cubes formant la maille. La coordinence des cations est donc égale à VIII au sein de cette structure.

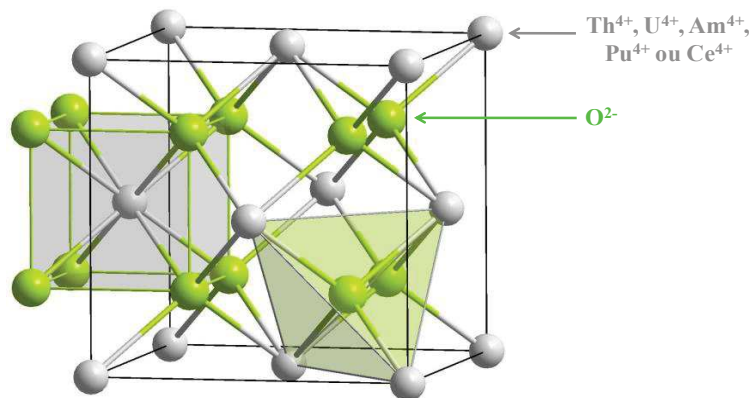
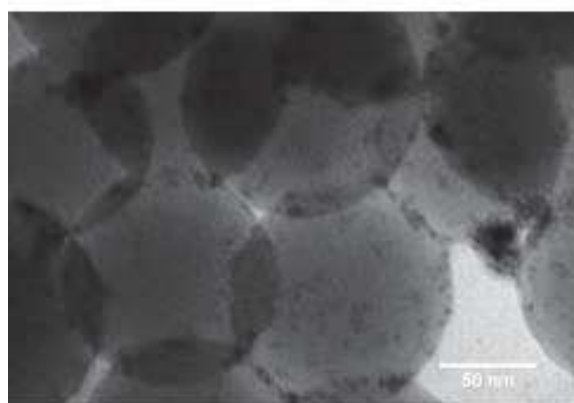


Figure 5. Représentation de la structure fluorine de  $AnO_2$  ( $An = Th, U, Am, Pu, Ce$ ) [29].

De plus, il est possible d'obtenir des solutions solides de formule  $Th_{1-x}U_xO_2$ ,  $Th_{1-x}Pu_xO_2$  ou  $Th_{1-x}Ce_xO_2$  par substitution directe d'un cation tétravalent par un autre cation au sein de cette structure lorsque que les cations mis en jeu présentent des rayons cationiques proches [53,54]. Cette structure peut également accueillir une quantité relativement importante de cations trivalents (typiquement voisine de  $x = 0,4$ ) sans modification structurale importante. Plusieurs auteurs [55-58] ont démontré que l'incorporation de cations trivalents au sein de la structure fluorine est alors associée à la création de lacunes en oxygène afin d'assurer la compensation de charge liée à cette substitution cationique au sein du solide. Horlait *et al.* [59] ont par ailleurs montré que la structure de type fluorine de groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  est stable pour des taux d'incorporation en néodyme (III) inférieurs à 39 % dans un oxyde mixte du type  $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ . Au-delà de cette valeur, les lacunes induisent la formation d'une surstructure (groupe d'espace  $Ia\bar{3}$ ) appelée bixbyite [59].

### I.1.4. Synthèse de dioxyde d'uranium contenant des particules métalliques

Très peu de données concernant la synthèse d'oxydes dopés en éléments métalliques sont reportées dans la littérature. A titre d'exemple, Ikeda *et al.* [60] ont reporté une méthode de synthèse par voie sèche et plus particulièrement par mélange de poudres sous forme d'oxydes. A ce titre, des oxydes de ruthénium, de rhodium et de palladium sont ajoutés à du dioxyde d'uranium pulvérulent à des teneurs comprises entre 0,1 et 1 % massique. Le tout est ensuite mélangé à l'aide d'un mélangeur. Le mélange de poudres obtenu est alors pastillé puis fritté à 1750°C sous atmosphère réductrice de H<sub>2</sub> pendant 4 heures. A l'issue de cette étape de frittage, il a été vérifié que les éléments platinoïdes sont réduits sous forme métallique. Plus récemment, Chave *et al.* [61] ont déposé des nanoparticules de platine à la surface de billes de polymère (polystyrène) grâce à l'utilisation de la sonochimie. Ces auteurs ont utilisé la réduction sonochimique du platine (IV) à température ambiante dans des solutions de latex contenant les billes de polystyrène. Après traitement sonochimique de quelques heures, ils ont observé la formation de nanoparticules de platine dispersées recouvrant les billes de polymère sur une épaisseur allant de 3 à 5 nm (**Figure 6**).



**Figure 6.** Observation par MET de nanoparticules de platine déposées sur des billes de polystyrène suite à une irradiation ultrasonique dans HCOOH 1 mol.L<sup>-1</sup> réalisée sous argon [61].

Cette technique aurait pu être adaptée à la problématique de ce travail de thèse. Cela aurait consisté à réaliser dans un premier temps la préparation d'un oxalate d'uranium par coprécipitation puis du dioxyde d'uranium par conversion thermique. La poudre ainsi obtenue aurait été mise en forme pour obtenir une pastille de dioxyde d'uranium puis frittée afin d'obtenir une pastille dense. Les éléments platinoïdes auraient été déposés à l'état solide sous forme de nanoparticules métalliques par voie sonochimique sur la pastille dense de dioxyde d'uranium. Un dernier traitement thermique aurait permis ainsi une agrégation des éléments

## Chapitre 1. Synthèse et caractérisation

platinoïdes sous la forme d'un alliage métallique comme c'est le cas pour un combustible réel usé. Toutefois cette voie de synthèse n'a finalement pas été retenue car elle aurait conduit à une localisation des éléments platinoïde métalliques principalement à la surface du solide ainsi qu'à un risque de fragmentation de la pastille.

La voie de synthèse par coprécipitation oxalique est également envisageable. En effet, si cette voie de synthèse permet la coprécipitation quantitative de l'uranium (IV) et des éléments platinoïdes, il serait judicieux de l'utiliser car elle conduirait à l'obtention de poudres d'oxydes de caractéristiques physico-chimiques et microstructurales comparables pour chacun des systèmes étudiés, paramètre important dès lors que l'on va étudier leur comportement lors des tests de dissolution. En outre, cette méthode devrait conduire à une incorporation plus homogène des éléments platinoïdes au sein des pastilles préparées.

Une troisième voie de synthèse permettant la coprécipitation de l'uranium et des éléments platinoïdes pourrait être privilégiée. En effet, au sein du laboratoire, Martinez [62] a mis au point, au cours de son travail de thèse, une méthode de synthèse originale d'oxydes mixtes d'éléments tétravalents de formulation  $U_{1-x}Ce_xO_2$  (avec  $x = 0 ; 0,1 ; 0,2$  et  $0,45$ ) et présentant une bonne aptitude au frittage en raison d'une grande réactivité des poudres préparées [62] principalement liée au caractère nanométrique des poudres obtenues. Cette méthode de synthèse, appelée « voie hydroxyde », permet d'obtenir un précurseur de formulation générale  $U_{1-x}Ce_x(OH)_4$  qui peut être converti en oxyde par simple élimination de molécules d'eau à l'issue d'un traitement thermique. Cette méthode a déjà été appliquée à de nombreux systèmes chimiques et a très souvent conduit à la précipitation quantitative des cations étudiés. Dans ces conditions, il est apparu intéressant de tester cette méthode pour élaborer des échantillons denses de  $UO_2$  dopés avec des éléments platinoïde.

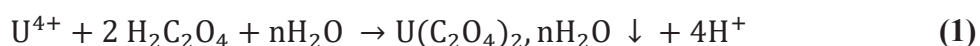
### I.2. Synthèse, caractérisation et densification d'échantillons de dioxyde d'uranium incorporant des produits de fission

Dans le but de synthétiser les différents systèmes présentés en introduction, la méthode de coprécipitation oxalique précédemment décrite a été retenue en raison de plusieurs avantages significatifs tels qu'une meilleure répartition des cations au sein de l'oxyde et une distribution granulométrique plus homogène [9]. De plus, cette voie de synthèse est connue et maîtrisée depuis des années, notamment dans le cadre de l'élaboration de matériaux nucléaires. En effet, cette méthode permet d'obtenir des dioxydes d'actinides (notamment de thorium, d'uranium, de neptunium ou de plutonium) mais également d'intégrer des éléments trivalents au sein de la structure fluorine.

#### I.2.1. Synthèse et caractérisation du dioxyde d'uranium de référence

##### I.2.1.1. Précipitation et caractérisation de l'oxalate d'uranium (IV)

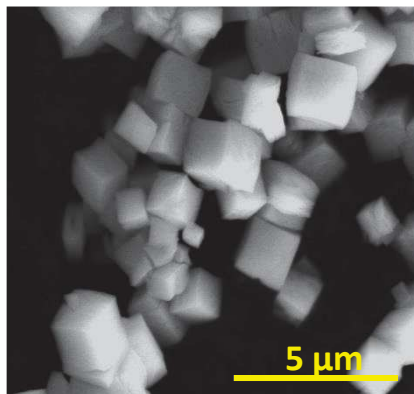
Afin de réaliser la synthèse du dioxyde d'uranium, des solutions mères ont été préparées par dissolution d'acide oxalique (Sigma Aldrich, > 99 %) afin d'obtenir une solution à 0,5 mol.L<sup>-1</sup>. La solution d'uranium (IV) a, quant à elle, été obtenue par dissolution d'uranium métal dans une solution d'acide chlorhydrique 6 mol.L<sup>-1</sup> afin d'obtenir une concentration en uranium (IV) proche de 0,6 mol.L<sup>-1</sup>. Le milieu chlorhydrique a été plus particulièrement étudié de manière à conserver l'uranium au degré d'oxydation (IV) tout au long de la synthèse. L'étape de précipitation a été réalisée à température ambiante. Elle a consisté à mélanger la solution d'uranium (IV) en milieu chlorhydrique avec celle d'acide oxalique 0,5 mol.L<sup>-1</sup> sous agitation pendant une minute en considérant un excès initial de 50% d'ions oxalate par rapport aux conditions stoechiométriques. La précipitation intervient très rapidement. Elle peut être décrite selon la réaction (1) :



Le précipité ainsi obtenu est ensuite séparé du surnageant par centrifugation pendant 5 min à 4500 rpm, lavé deux fois à l'aide d'eau distillée puis une fois avec de l'éthanol, avant d'être séché une nuit à l'étuve à 90°C. La masse de précurseur oxalique préparée au cours de ce travail a varié entre 2 et 5 g. De manière à contrôler le caractère quantitatif de la précipitation de l'uranium (IV), le rendement de précipitation a été déterminé à partir des analyses réalisées par ICP-AES au sein des surnageants et des solutions de lavage (**Annexe**

A). Pour toutes les expériences réalisées, le rendement de précipitation en uranium a atteint des valeurs de l'ordre de 99%.

Les précurseurs oxalate ont par la suite été caractérisés par MEBE (Microscopie Electronique à Balayage en mode Environnemental) (**Annexe B**). La micrographie reportée, à titre d'exemple, sur la **Figure 7** montre que l'oxalate d'uranium (IV) précipite sous forme de plaquettes de section carrée présentant une taille de l'ordre de 1,5  $\mu\text{m}$ . Ces plaquettes prennent, pour certaines d'entre elles, la forme de cubes. D'après la littérature, cette morphologie particulière est caractéristique des oxalates d'actinides tétravalents. Ainsi, Martinez *et al.* [37] et Heisbourg [63] ont reporté l'obtention de l'oxalate d'uranium (IV) dihydraté  $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en utilisant ce protocole de synthèse ou des protocoles très similaires.



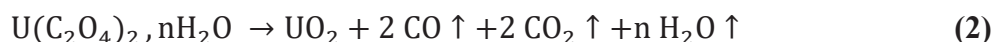
**Figure 7.** Observations par MEBE des précurseurs oxalates de  $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

### I.2.1.2. Conversion thermique de l'oxalate d'uranium (IV) en dioxyde d'uranium

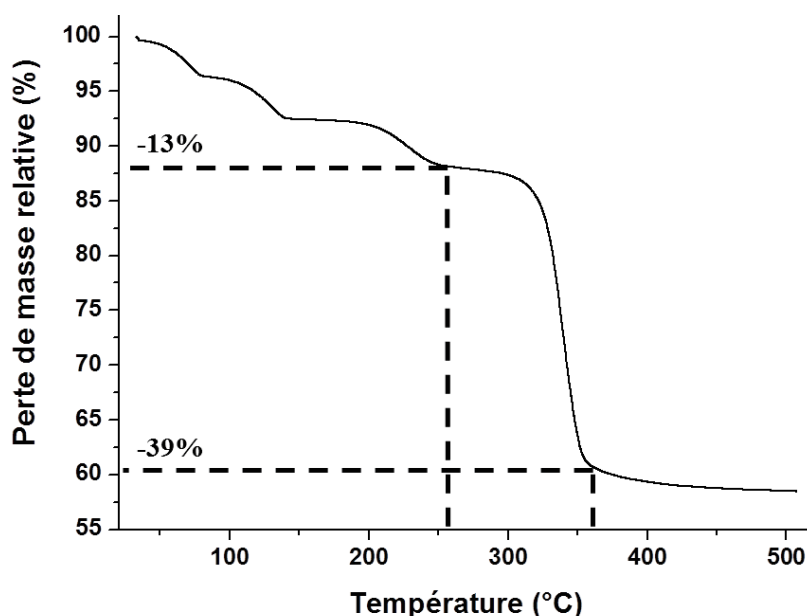
L'étape de conversion thermique conduisant au dioxyde d'uranium a été réalisée dans un four tubulaire en quartz à la température de 500°C pendant 4 heures en considérant des rampes de montée et de descente en température de 300°C par heure. Ce traitement thermique est qualifié de calcination par double cycle car elle est réalisée sous deux atmosphères successives. En effet, une première étape de calcination est entreprise à 500°C sous air pendant 4 heures, conduisant à la formation de  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Suit alors une seconde étape réalisée sous atmosphère réductrice ( $\text{Ar} - 5\% \text{H}_2$ ) pendant 4 heures à 500°C afin de permettre la réduction de  $\text{U}_3\text{O}_8$  en  $\text{UO}_2$ . Martinez *et al.* [37] ont observé que l'utilisation d'un double cycle de calcination entraînait une diminution significative de la quantité de carbone résiduel au sein de dioxyde d'uranium final. En effet, de 12600 ppm lors d'un cycle simple sous atmosphère réductrice, cette dernière chute à 2700 ppm lors de l'utilisation d'un double cycle. Dans le but de limiter la teneur de carbone résiduel au sein des échantillons, une calcination par double



cycle a donc été systématiquement utilisée au cours de ce travail. La réaction de conversion de l'oxalate d'uranium (IV) dihydraté peut alors s'écrire selon la réaction globale (2) :



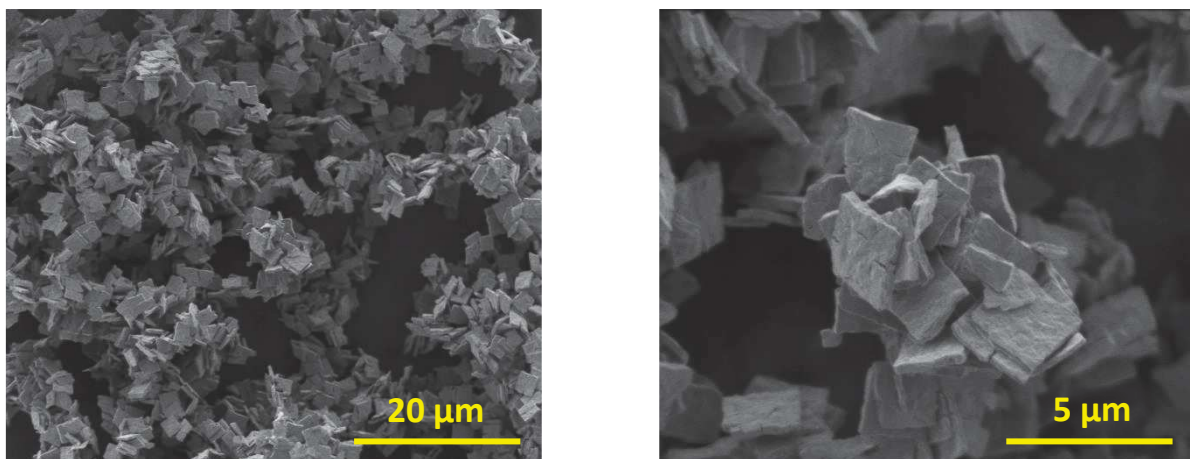
Dans le but de caractériser plus précisément cette étape de calcination des oxalates d'uranium, notamment à travers leur décomposition, des analyses thermogravimétriques (**Annexe D**) ont été réalisées. La **Figure 8** présente les résultats obtenus pour cette analyse thermogravimétrique.



**Figure 8.** Analyses thermogravimétriques obtenues lors de la calcination de l'oxalate d'uranium réalisée sous Ar-5%H<sub>2</sub> avec une montée en température de 5°C.min<sup>-1</sup>.

Plusieurs étapes réactionnelles sont observées sur cette courbe d'analyse thermogravimétrique (**Figure 8**). Entre 50 et 300°C trois de ces étapes sont observées. Elles correspondent à une perte de masse de 13% qui peut être associée à la perte de 3 molécules d'eau par unité formulaire. Ces températures sont en bon accord avec celles observées par Heisbourg [63] concernant l'étape de calcination de composés à base d'uranium (IV) et de thorium. Cependant Heisbourg n'a pas observé la première étape réactionnelle observée pour une température de l'ordre de 80°C. En effet, il a observé le départ de seulement deux molécules d'eau pour des températures comprises entre 100 et 300°C. Cette étape observée à 80°C correspond également à la perte d'une molécule d'eau : elle signifie que l'échantillon considéré a du se réhydrater après l'étape de séchage du précipité obtenu après la synthèse. En effet, le séchage a été réalisé dans une étuve à 90°C, le départ de la molécule d'eau observée à

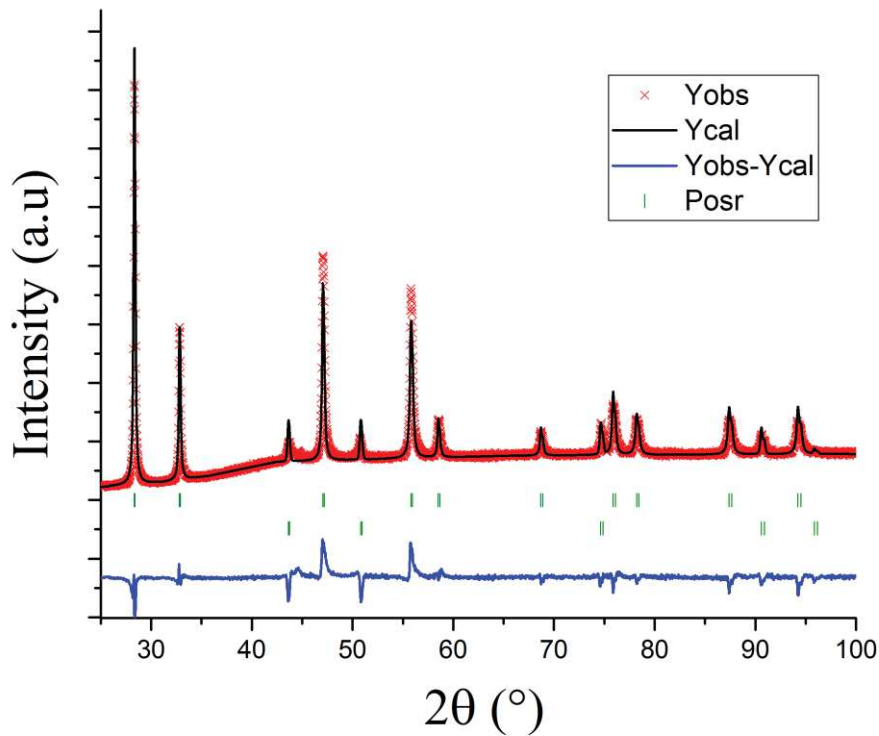
80°C correspond donc bien à une étape de réhydratation du solide. La quatrième étape débute aux alentours de 310°C. Elle correspond à la décomposition des groupements oxalate et est associée au départ de molécules de monoxyde et de dioxyde de carbone jusqu'à 360°C. Après l'étape de séchage réalisée à 90°C, les précurseurs oxalate synthétisés sont donc dihydratés de formule  $U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ . La température de calcination retenue ( $T = 500^\circ C$ ) pour réaliser la conversion semble donc suffisante pour atteindre la décomposition complète des groupements oxalate et la formation du dioxyde d'uranium. La température de 500°C constitue également un bon compromis entre décomposition des groupements oxalate et maintien d'une surface spécifique élevée préalablement à l'étape de frittage [53]. En effet, celle-ci augmente avec la température lors de la conversion des oxalates en oxydes pour atteindre un maximum aux environs de 500°C, avant de diminuer pour les plus hautes températures. Une surface spécifique élevée devrait donc permettre une meilleure réactivité de l'échantillon lors de l'étape de frittage [64]. La morphologie des échantillons observée par MEBE à l'issue de ce traitement thermique préliminaire est présentée sur la **Figure 9**.



**Figure 9.** Observations par MEBE des échantillons préparés après calcination de l'oxalate  $U(C_2O_4)_2 \cdot 2 H_2O$  à 500°C au moyen d'un double cycle.

Les micrographies présentées sur la **Figure 9** démontrent que la poudre de  $UO_2$  se présente sous forme de plaquettes carrées, ce qui rappelle celle reportée dans la littérature pour les oxalates d'uranium  $U(C_2O_4)_2 \cdot nH_2O$  (voir **Figure 7**). Ainsi, l'étape de décomposition de l'oxalate en oxyde apparaît comme isomorphe dans le sens où elle ne modifie que très peu la morphologie de la poudre. De plus, la dimension des plaquettes de l'oxyde ainsi obtenu atteint environ 1,5  $\mu m$ , valeur du même ordre de grandeur que celle relevée pour le précurseur.

Parallèlement, la caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre a également été menée sur l'oxyde préparé à 500°C. L'analyse du diffractogramme RX présenté sur la **Figure 10** révèle la présence de toutes les raies caractéristiques de la structure fluorine et d'aucune raie supplémentaire. Cette analyse démontre donc l'obtention de dioxyde d'uranium monophasé à l'issue du traitement thermique préliminaire.



**Figure 10.** Diagramme DRX enregistré sur la poudre obtenue à l'issue du double cycle réalisé à 500°C (× : données expérimentales, - : diagramme calculé, - : résidus, | : pics de Bragg caractéristiques de la structure fluorine et | : pics de Bragg liés au support).

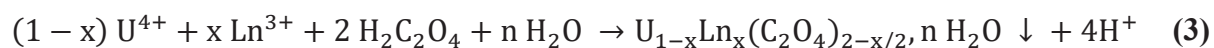
De plus, un affinement par la méthode de Rietveld a été réalisé permettant de déterminer le paramètre de maille de la structure de l'oxyde synthétisé et d'évaluer la taille des cristallites. Le paramètre de maille obtenu, à savoir  $a = 5,466 \text{ \AA}$  est proche de celui reporté dans la littérature par Tsuji *et al.* [65],  $a = 5,469 \text{ \AA}$ . Par ailleurs, la taille des cristallites atteint  $45 \pm 10 \text{ nm}$ , indiquant la nature polycristalline des grains de  $\text{UO}_2$  préparés par conversion thermique des précurseurs oxalate.

## I.2.2. Synthèse et caractérisation d'échantillons de dioxyde d'uranium dopés avec des éléments lanthanide

Parmi les produits de fission dissous au sein de la matrice  $\text{UO}_2$  à l'issue du passage du combustible en réacteur, on note la présence de grandes quantités d'éléments lanthanide trivalents. Comme cela a déjà été reporté en introduction, cela représente une douzaine d'éléments dont les majoritaires sont l'yttrium, le praséodyme, le lanthane, le cérium et le néodyme. Le taux d'incorporation de ces éléments lanthanide représente près de 1% mol.% avec la distribution suivante : Y = 7 % ; Pr = 12 % ; La = 13 % ; Ce = 26% ; Nd = 42 %. L'objectif de cette première étape de synthèse est donc d'obtenir des échantillons de dioxyde d'uranium incorporant 1 % mol.% du mélange de ces cinq éléments lanthanide.

### I.2.2.1. Préparation et caractérisation des échantillons

Afin de procéder à la synthèse des échantillons, les solutions mères ont été préparées par dissolution en milieu chlorhydrique  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ , de sels de chlorure de lanthane (III) heptahydraté (Sigma Aldrich), de chlorure de cérium (III) heptahydraté (Sigma Aldrich, 99,9 %), de chlorure de praséodyme (III) hydraté (Sigma Aldrich), de chlorure de néodyme (III) hexahydraté (Sigma Aldrich, 99,9 %), de nitrate d'yttrium (III) hexahydraté (Sigma Aldrich). Une solution mère contenant ces cinq éléments lanthanide dans les proportions stœchiométriques précédemment décrites a été préparée par mélange de ces solutions mères. Suite à ce mélange, les proportions des différents éléments au sein du mélange ont été vérifiées par mesures ICP-AES. Comme précédemment, la solution d'uranium (IV) a été obtenue par dissolution d'uranium métal dans l'acide chlorhydrique  $6 \text{ mol.L}^{-1}$  ( $C_U = 0,6 \text{ mol.L}^{-1}$ ) tandis que la solution d'acide oxalique a été préparée par dissolution d'acide oxalique ( $C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Après mélange préalable des solutions contenant l'uranium (IV) et les éléments lanthanide, l'étape de coprécipitation est réalisée par l'ajout de la solution d'acide oxalique en considérant un excès molaire de 50 %. Cette étape est réalisée à température ambiante sous agitation pendant une minute. La précipitation est instantanée et peut être décrite par la réaction globale suivante (Equation 3) :



Il est également reporté dans la littérature, notamment par Arab-Chapelet *et al.* [66] la possibilité de retrouver la présence d'un compensateur de chargeur *via* la substitution de molécules d'eau structurales par les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ . En effet, les synthèses ayant été réalisées en

milieu acide sans sel de fond, la compensation de charge est très certainement assurée par les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ . La présence de ce compensateur de charge conduirait à la formation de composés de formule  $(\text{H}_3\text{O})_x\text{U}_{1-x}\text{Ln}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_2, y\text{H}_2\text{O}$ . Afin de simplifier cette écriture et la notation des précurseurs oxalate synthétisés, il a été décidé d'utiliser la formulation suivante :  $\text{U}_{1-x}\text{Ln}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_{2-x/2}, n\text{H}_2\text{O}$ .

Le précipité ainsi obtenu a été séparé de la solution par centrifugation pendant 5 minutes à 4500 rpm, lavé deux fois à l'aide d'eau distillée puis une fois avec de l'éthanol, avant d'être séché pendant une nuit à l'étuve à 90°C. A ce stade, la masse de précurseur oxalique préparé a varié entre 2 et 5 g. Pour chaque élément chimique, le rendement de précipitation a été déterminé à partir de l'analyse par ICP-AES des concentrations élémentaires demeurant au sein des surnageants et des solutions de lavage du précipité. Parallèlement, la stœchiométrie du précipité a été évaluée. Pour cela, une masse précise du solide issu du traitement thermique préliminaire (afin de limiter la présence de carbone lors de l'analyse à l'ICP-AES liée à la présence des groupement oxalate) a été dissoute dans de l'acide nitrique 2 mol.L<sup>-1</sup>, diluée, puis analysée par ICP-AES. Dans un premier temps, les mélanges ont été réalisés en considérant les teneurs relevées au sein du combustible réel, à savoir 1% mol.% d'éléments lanthanide. Les résultats obtenus à l'occasion de cette première synthèse sont regroupés dans le **Tableau 3**.

**Tableau 3.** Teneurs en uranium et en éléments lanthanide obtenues à l'issue de l'étape de coprécipitation (taux d'incorporation global de 1 mol.%).

Eléments	Fraction molaire visée	Fraction molaire obtenue	Rendement de synthèse (%)
U	0,99	0,99 ± 0,06	99,7
Σ Ln	0,01	0,01 ± 0,08	----
Y	0,07	0,02 ± 0,10	N.D.
La	0,13	0,06 ± 0,12	N.D.
Ce	0,26	0,57 ± 0,19	N.D.
Pr	0,12	0,19 ± 0,09	N.D.
Nd	0,42	0,16 ± 0,12	N.D.

L'analyse de ces résultats montre que les fractions molaires déterminées ne sont pas en accords avec celles initialement visées. Ces différences peuvent être expliquées par le fait qu'un taux d'incorporation de 1 mol.% entraîne de fortes incertitudes sur les dosages multi-élémentaires par ICP-AES. En effet, cette technique d'analyse permet de quantifier des concentrations élémentaires de l'ordre de 50 ppb. Toutefois, compte tenu des faibles taux

d'incorporation et de la présence d'uranium en quantité importante, il est apparu que les incertitudes liées aux valeurs mesurées étaient trop importantes (cas de la détermination de la fraction molaire) ou que les concentrations élémentaires étaient inférieures à la limite de quantification (cas du rendement de synthèse). Pour l'ensemble de ces raisons, nous avons décidé d'augmenter les taux d'incorporation en éléments lanthanide pour atteindre des taux d'incorporation de 10 mol.% et 20 mol.%. Les résultats obtenus sont respectivement présentés dans les **Tableau 4** et **Tableau 5**.

**Tableau 4.** Teneurs en uranium et en éléments lanthanide obtenues à l'issue de l'étape de coprécipitation (taux d'incorporation global de 10 mol.%).

Éléments	Fraction molaire visée	Fraction molaire obtenue	Rendement de synthèse (%)
U	0,90	0,89 ± 0,04	99,3
∑ Ln	0,10	0,11 ± 0,02	----
Y	0,07	0,06 ± 0,02	99,9
La	0,13	0,14 ± 0,03	93,8
Ce	0,26	0,31 ± 0,05	92,9
Pr	0,12	0,13 ± 0,08	98,7
Nd	0,42	0,42 ± 0,04	95,6

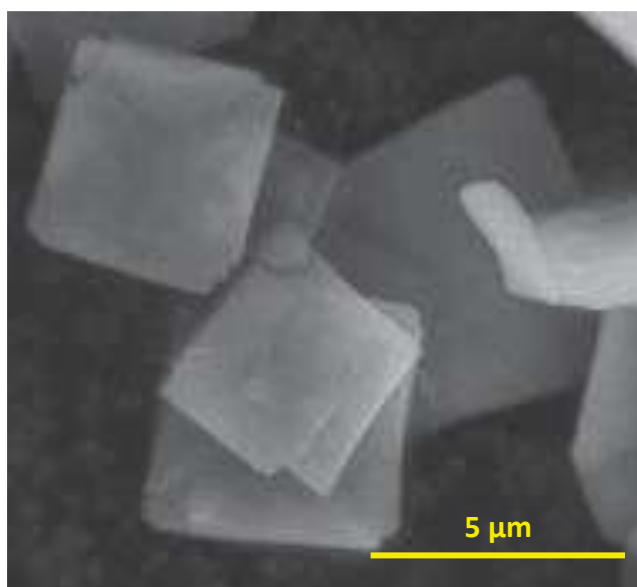
**Tableau 5.** Teneurs en uranium et en éléments lanthanide obtenues à l'issue de l'étape de coprécipitation (taux d'incorporation global de 20 mol.%).

Éléments	Fraction molaire visée	Fraction molaire obtenue	Rendement de synthèse (%)
U	0,80	0,83 ± 0,04	99,3
∑ Ln	0,20	0,17 ± 0,02	----
Y	0,07	0,06 ± 0,02	98,7
La	0,13	0,14 ± 0,03	98,0
Ce	0,26	0,27 ± 0,05	99,0
Pr	0,12	0,11 ± 0,08	99,6
Nd	0,42	0,42 ± 0,04	99,5

D'après les résultats consignés dans ces deux tableaux, il apparaît que les taux d'incorporation en éléments lanthanide obtenus sont en très bon accord avec ceux initialement visés. En effet, d'après les analyses, tous les éléments (uranium et éléments lanthanide) précipitent de manière quantitative lors de l'étape de préparation des précurseurs oxalate. En

effet, tous les rendements de synthèse sont systématiquement supérieurs à 93% et le plus souvent supérieurs à 99%.

Après lavage puis séchage, les précurseurs oxalate ont été caractérisés par MEBE. La micrographie, présentée à titre d'exemple, sur la **Figure 11** confirme une précipitation sous forme de plaquettes de section carrée comme cela a déjà été reporté précédemment dans le cas de l'oxalate d'uranium (IV). Ces résultats paraissent en bon accord avec ceux reportés par Horlait *et al.* [3] lors de la préparation d'oxalates mixtes (IV/III), notamment ceux à base de thorium et de néodyme. Par ailleurs, une telle morphologie (plaquettes de section carrée et de taille micrométrique) est caractéristique de la précipitation des oxalates d'actinides au degré d'oxydation (IV) tels que le thorium [29,51,67,68] et a déjà été observée dans des conditions de précipitation similaires.

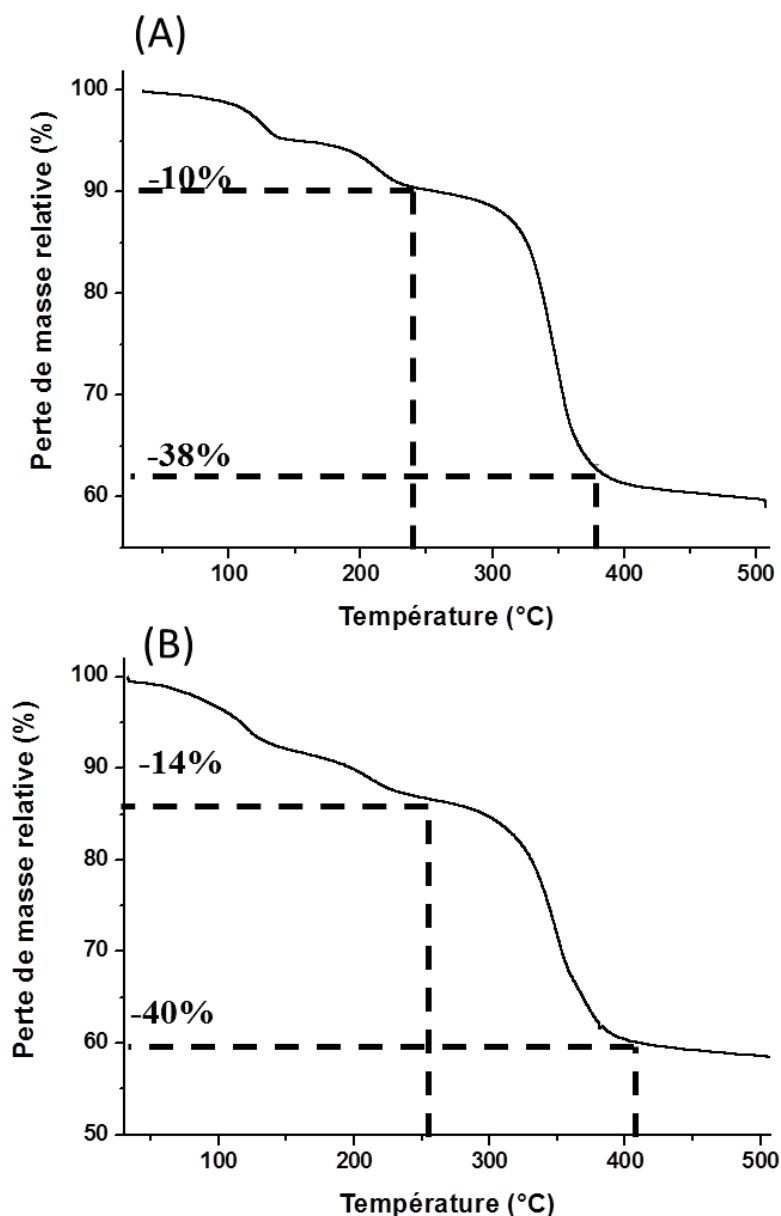


**Figure 11.** Observation par MEBE de précurseur oxalate  $U_{0,9}Ln_{0,1}(C_2O_4)_{1,95}, nH_2O$ .

### I.2.2.2. Conversion thermique des précurseurs oxalate en oxydes

L'étape de conversion thermique conduisant des précurseurs oxalate aux oxydes ultimes a été réalisée selon le même protocole que celui décrit pour le dioxyde d'uranium. En effet, cette conversion a été réalisée par double cycle (air puis Ar – 5% H<sub>2</sub>) pendant 4h à 500°C. La **Figure 12 (A)** et **(B)** présente les résultats des analyses thermogravimétriques obtenues respectivement dans le cas des échantillons  $U_{0,9}Ln_{0,1}O_{1,95}$  et  $U_{0,8}Ln_{0,2}O_{1,9}$ . Comme pour  $UO_2$ , une conversion thermique en plusieurs étapes a été observée : déshydratation de l'oxalate jusqu'à environ 300°C puis décomposition des groupements oxalate. La conversion

est achevée aux alentours de 400°C ce qui confirme que la température de calcination retenue (500°C) constitue un bon compromis pour réaliser ce traitement préliminaire dans le cas des oxalates d'uranium et d'éléments lanthanide, quelle qu'en soit la composition chimique initiale (i.e.  $x = 0,1$  ou  $x = 0,2$ ).

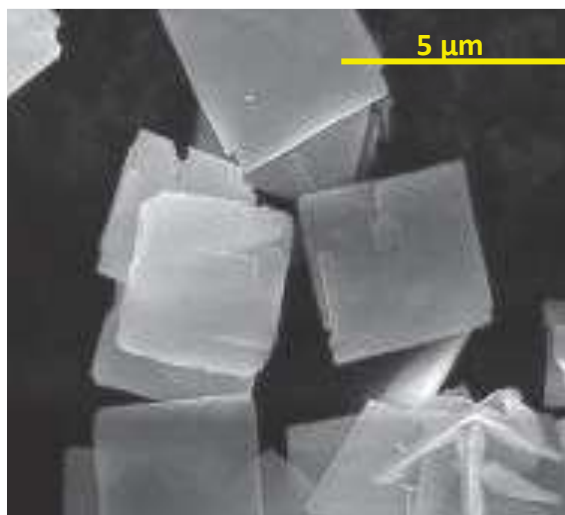


**Figure 12.** Analyses thermogravimétriques obtenues pour les oxalates d'uranium incorporant 10 mol.% (A) et 20 mol.% (B) d'éléments lanthanide.

La morphologie de l'oxyde mixte obtenu observée par MEB (**Figure 13**) confirme le caractère pseudomorphe de l'étape de conversion pour les deux taux d'incorporation en lanthanides retenus. En revanche, il est important de signaler une nette diminution de la taille des plaquettes carrées, passant d'une taille proche de 6  $\mu\text{m}$  dans le cas de l'oxalate à environ 4

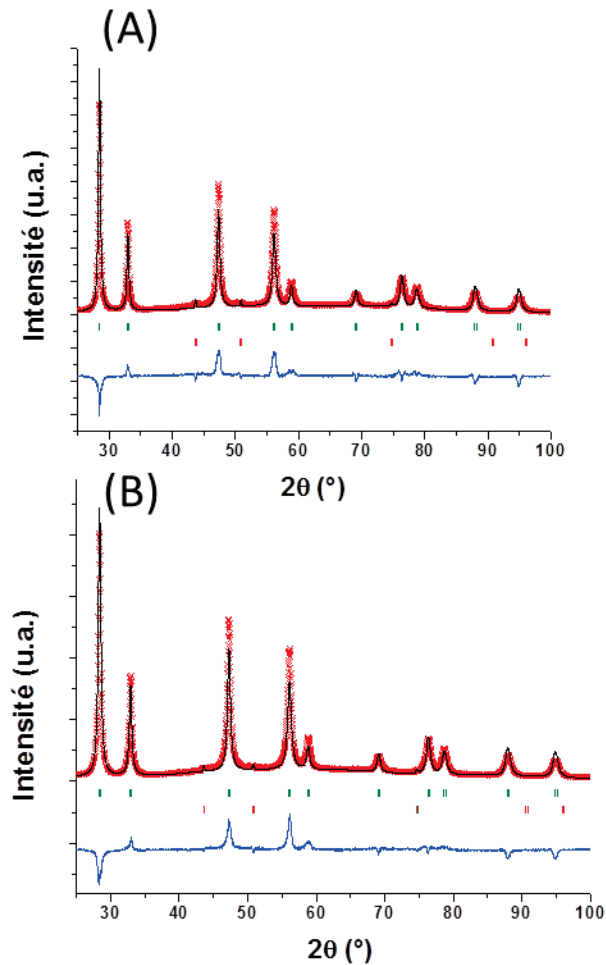


$\mu\text{m}$  pour l'oxyde résiduel. Ce phénomène peut être corrélé à la perte de matière liée au départ des molécules d'eau lors des différentes étapes de déshydratation puis à celui des molécules de monoxyde et de dioxyde de carbone associées à la décomposition des groupements oxalate.



**Figure 13.** Observation par MEBE des oxydes  $\text{U}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}\text{O}_{1,95}$

Parallèlement, les échantillons ont été caractérisés par DRX. Les diffractogrammes RX (**Figure 14**) obtenus démontrent la présence d'un matériau monophasé présentant toutes les raies caractéristiques de la structure fluorine, à l'exclusion de toute autre raie étrangère. Comme cela a été décrit précédemment, Horlait *et al.* [59] ont observé la formation d'une surstructure appelée bixbyite pour des taux d'incorporation en éléments trivalents supérieurs à 40 mol.% dans la structure fluorine. Les résultats obtenus ici sont en accord avec ceux reportés par Horlait. En effet, aucune surstructure n'est observée pour des taux d'incorporation de 10 mol.% et 20 mol.% en éléments trivalents.



**Figure 14.** Diagrammes DRX sur poudre obtenus pour les oxydes mixtes  $U_{0,9}Ln_{0,1}O_{1,95}$  (A) et  $U_{0,8}Ln_{0,2}O_{1,9}$  (B) issus de la calcination des précurseurs oxalate au moyen d'un double cycle réalisé à  $500^{\circ}C$  (× : données expérimentales, - : diagramme calculé, - : résidus, | : pics de Bragg caractéristiques de la structure fluorine et | : pics de Bragg liés au support).

De plus, les paramètres de maille obtenus par affinement Rietveld sont respectivement égaux à  $a = 5,442 \text{ \AA}$  et  $a = 5,438 \text{ \AA}$  pour  $U_{0,9}Ln_{0,1}O_{1,95}$  et  $U_{0,8}Ln_{0,2}O_{1,9}$  alors qu'il avoisinait  $a = 5,466 \text{ \AA}$  pour  $UO_2$ . Cela atteste d'une légère diminution du paramètre de maille lorsque le taux d'incorporation en éléments trivalents augmente au sein du solide : cette contraction atteint 1,5% en volume pour  $U_{0,8}Ln_{0,2}O_{1,9}$  par rapport à l'échantillon  $UO_2$  de référence. Une telle observation a été reportée par de nombreux auteurs pour des solutions solides à base de thorium ou de cérium [29,59,68-74]. Simultanément, la taille des cristallites diminue de 45 nm, valeur déterminée pour  $UO_2$ , à  $16 \pm 3 \text{ nm}$  et  $14 \pm 2 \text{ nm}$  respectivement pour  $U_{0,9}Ln_{0,1}O_{1,95}$  et  $U_{0,8}Ln_{0,2}O_{1,9}$ . Ainsi le caractère polycristallin des agglomérats de section carrée est clairement confirmée. Horlait [51] a d'ailleurs déterminé une taille de cristallites proche de 70

nm pour un oxyde mixte IV/III du type  $Ce_{0,715}Nd_{0,285}O_{1,86}$  calciné à 1000°C. En revanche, il n'a pas observé de modification significative de cette valeur de taille de cristallites avec la composition des échantillons et le taux d'incorporation en élément lanthanide trivalent. Claparède [29], a quant à lui obtenu une taille de cristallites comprise entre 5 et 15 nm à l'issue d'une calcination d'un oxyde mixte du type  $Th_{0,81}Ce_{0,19}O_2$  réalisée entre 400 et 900°C, et plus précisément une valeur de 7 nm à 500°C. Il a également observé une augmentation de la taille de cristallites lorsque la température de calcination augmente. En effet pour une température de calcination de 1200°C, la taille de cristallite atteint une valeur proche de 55 nm. De plus, le même auteur a comparé cette valeur obtenue après une calcination à 1200°C pour l'oxyde mixte considéré avec celles déterminées pour les pôles purs  $CeO_2$  et  $ThO_2$  (respectivement égales à 270 et 120 nm). Cette différence peut s'expliquer par le caractère hétérogène du précurseur employé dans le cas des oxydes mixtes. L'homogénéisation cationique par interdiffusion constitue alors un frein au grossissement des cristallites lors du traitement thermique.

A la lueur de l'ensemble de ces résultats, il a donc été possible de préparer des solutions solides de structure fluorine, monophasées, à base d'uranium et d'éléments lanthanide. Ces solides seront utilisés par la suite pour réaliser la préparation d'échantillons frittés.

### **I.2.3. Synthèse et caractérisation d'échantillons de dioxyde d'uranium dopés avec des éléments platinoïde**

Comme cela a été mentionné en introduction, les produits de fission métalliques retrouvés sous forme de particules  $\epsilon$  totalisent une part de 0,6 mol.%, distribués comme suit : Rh = 5 % ; Pd = 20% ; Ru = 30 % ; Mo = 45%. D'après Kleykamp *et al.* [75], le molybdène constitue un produit de fission particulier de par sa spéciation particulière qui lui permet d'être présent sous différentes formes au sein des combustibles irradiés. En effet, toujours selon le même auteur, le molybdène est à la fois observé sous forme de précipités métalliques mais également sous forme de précipités d'oxydes. Afin de simplifier le système, et donc le travail de synthèse, il a été décidé de ne pas intégrer de molybdène au sein des échantillons contenant les produits de fission retrouvés sous forme métallique. Dans ces conditions, la distribution retenue pour ce travail a été la suivante : Rh = 10 % ; Pd = 36 % ; Ru = 54 %. Suite aux problèmes de détection par ICP-AES mentionnés pour de faibles teneurs d'éléments lanthanide au sein des solides, la teneur en éléments platinoïdes a été volontairement portée à

3 mol.%. Une telle teneur permet non seulement une meilleure détection des éléments platinoïde au sein des solides ou des solutions de dissolution, mais également d'amplifier l'impact potentiel lié à la présence de ces produits de fission sur la durabilité des échantillons lors de l'étude de la dissolution.

### I.2.3.1. Préparation et caractérisation des échantillons

Trois voies de synthèse ont été précédemment proposées pour réaliser l'incorporation des éléments platinoïde (EP) au sein des échantillons de  $UO_2$ . La première consiste à introduire ces éléments par voie sèche (mélange de poudres puis calcination). La seconde met en œuvre des procédés sonochimiques tandis que la troisième implique la précipitation de précurseurs préparés par voie humide (oxalate ou hydroxyde). Afin d'obtenir des échantillons présentant des caractéristiques proches de celles obtenues pour les échantillons de  $UO_2$  ou de  $UO_2$  incorporant des éléments lanthanide, les procédés par voie humide ont plus particulièrement été étudiés.

Pour la méthode de coprécipitation oxalique, un protocole identique à celui décrit pour les deux précédents systèmes a été mis en œuvre. Les taux d'incorporation ainsi que les rendements de synthèse obtenus pour chaque élément platinoïde lors de la précipitation oxalique sont reportés dans le **Tableau 6**.

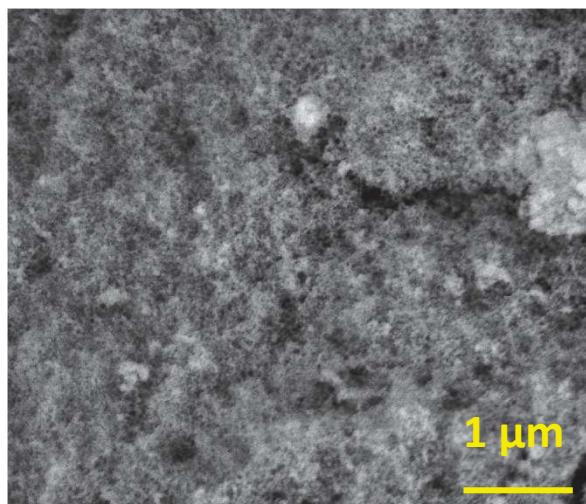
**Tableau 6.** Tableau récapitulatif des teneurs obtenues en uranium et éléments platinoïde après coprécipitation oxalique des échantillons  $UO_2$  dopé à 3 mol.% en EP.

Eléments	Fraction molaire visée	Fraction molaire obtenue	Rendement de synthèse (%)
<b>U</b>	0,97	$0,99 \pm 0,06$	98,8
<b>EP</b>	0,03	$0,01 \pm 0,11$	N.D.
<b>Rh</b>	0,10	$0,17 \pm 0,04$	17,8
<b>Pd</b>	0,36	$0,00 \pm 0,06$	0,0
<b>Ru</b>	0,54	$0,79 \pm 0,15$	6,5

L'analyse de ces résultats montre que les rendements de synthèse (i.e. les rendements de précipitation) demeurent faibles pour les trois éléments platinoïde, voire nul dans le cas du palladium. De ce fait, si la précipitation de l'uranium (IV) demeure quantitative, elle ne permet pas d'atteindre les teneurs visées en éléments platinoïde. Pour cette raison, la synthèse de tels échantillons par précipitation d'hydroxydes a été privilégiée.

Dans cette optique, la synthèse a été réalisée en mélangeant la solution d'uranium (IV) ( $C_U = 0,6 \text{ mol.L}^{-1}$ ) avec la solution mère contenant les éléments platinoïde. Cette dernière a été préparée par dissolution, dans l'acide chlorhydrique  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ , de chlorure de rhodium (III) hydraté (Sigma Aldrich, 99,9 %), de chlorure de palladium (II) (Sigma Aldrich, 99,9 %) et de chlorure de ruthénium (III) hydraté (Sigma Aldrich, 99,9 %). Les proportions stœchiométriques de ces trois éléments au sein de la solution mère ont été vérifiées par ICP-AES. Afin de provoquer la précipitation quantitative des cations présents en solution, un excès molaire de 400 mol.% d'hydroxyde ammonium ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) a été introduit au sein du mélange. Pour les mêmes raisons, un temps de mûrissement sous agitation de 30 minutes a été respecté après mélange des différentes solutions mères. Après séparation du solide et de la solution par centrifugation suivie de deux étapes de lavage avec de l'eau puis de l'éthanol, le précurseur « hydroxyde », de couleur noire, est introduit dans un ballon en présence d'éthanol. Le ballon est ensuite placé sous vide à l'aide d'une rampe à vide sous agitation à 500 tr/min et à une température de  $40^\circ\text{C}$  afin d'évaporer l'éthanol. En tant que solvant polaire protique, l'éthanol permet d'éviter une trop forte agglomération des particules et procure un séchage rapide à relativement faible température. Cette étape de séchage est indispensable à l'obtention d'une poudre plus réactive car désagglomérée. Sans cette étape, la formation d'agrégats provoque en effet une diminution drastique de la réactivité ; ce phénomène étant illustré par la diminution importante de la surface spécifique [62,76]. Après évaporation totale de l'éthanol, l'agitation est maintenue quelques minutes puis du diazote est introduit au sein du ballon, atmosphère gazeuse permettant d'éviter l'oxydation rapide de l'uranium (IV) en uranium (VI). De même, le précurseur ainsi préparé est ensuite stocké sous atmosphère inerte ( $\text{N}_2$ ).

La caractérisation MEB de la poudre ainsi préparée (**Figure 15**) met en avant l'obtention d'une poudre de taille nanométrique (même si elle n'a pas permis d'en déterminer la taille exacte). Cependant Martinez *et al.* [62], ont montré, à partir d'analyses effectuées par microscopie électronique à transmission, que la taille moyenne des particules atteignait  $3 \pm 1 \text{ nm}$  lors de la préparation d'une solution solide de  $\text{U}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{O}_2$  par cette méthode de synthèse.



**Figure 15.** Observation par MEBE des précurseurs obtenus par précipitation d'hydroxydes lors de la synthèse d'échantillons de  $\text{UO}_2$  dopés avec 3 mol.% en éléments platinoïde.

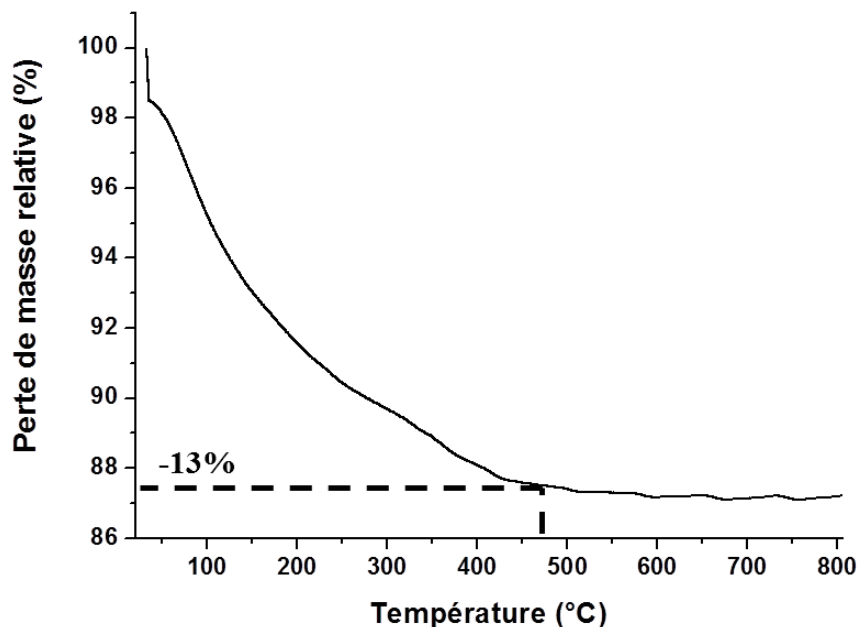
A l'instar de ce qui a été réalisé dans le cas des précipités oxalate, la détermination des proportions stœchiométriques et des rendements de synthèse a été entreprise à partir d'analyses des solutions de rinçage mais aussi après dissolution totale d'une fraction de la poudre obtenue dans  $\text{HNO}_3$  2 mol.L<sup>-1</sup>. Les résultats de ces analyses sont consignés dans le **Tableau 7**. Ils mettent en évidence la précipitation quasi quantitative des éléments platinoïde en présence d'uranium (IV) lors de la précipitation des précurseurs hydroxyde. En effet, pour chaque élément platinoïde, la fraction molaire mesurée est en bon accord avec celle initialement visée.

**Tableau 7.** Tableau récapitulatif des teneurs obtenues en uranium et en éléments platinoïde après coprécipitation oxalique des échantillons  $\text{UO}_2$  dopé à 3 mol.% en EP.

Éléments	Fraction molaire visée	Fraction molaire obtenue	Rendement de synthèse (%)
<b>U</b>	0,97	0,97 ± 0,06	99,9
<b>EP</b>	0,03	0,03 ± 0,01	N.D.
<b>Rh</b>	0,10	0,09 ± 0,04	85,3
<b>Pd</b>	0,36	0,38 ± 0,06	99,7
<b>Ru</b>	0,54	0,53 ± 0,15	90,1

### I.2.3.2. Conversion thermique des précurseurs hydroxyde en oxydes

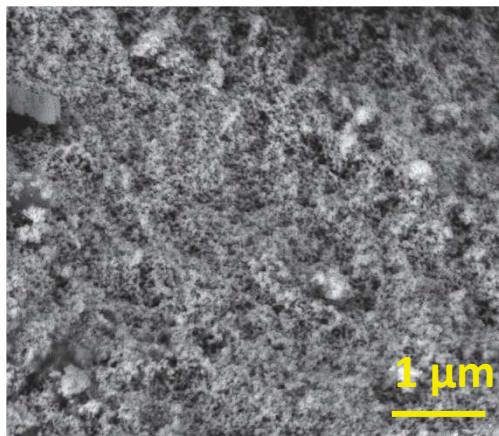
L'étape de conversion thermique des précurseurs "hydroxyde" en oxydes a été réalisée par cycle simple à 800°C pendant 4h sous argon hydrogéné (Ar – 5% H<sub>2</sub>). Cette température de calcination a été retenue sur la base des travaux réalisés par Martinez *et al.* [62] relatifs à la conversion d'oxydes mixtes à base d'uranium et de cérium. En effet, l'étude thermogravimétrique couplée à l'analyse des gaz relâchés a permis de mettre en évidence une conversion thermique s'opérant en deux étapes. Tout d'abord, la déshydratation des échantillons est observée entre 100 et 300°C, caractérisée par le départ de deux molécules d'eau. La seconde étape correspond à une étape de décarbonatation des échantillons (laquelle est mise en évidence par le départ de très faibles quantités de CO<sub>2</sub>). Cette seconde étape, dont la température augmente avec le taux d'incorporation en cérium, intervient entre 450 et 700°C. La perte de masse relative est de l'ordre de 11%. La **Figure 16** présente les résultats des analyses thermogravimétriques réalisées lors de la préparation d'échantillons de UO<sub>2</sub> dopés avec 3 mol.% d'éléments platinoïde obtenus par voie hydroxyde. La perte de masse totale est de l'ordre de 13 % ce qui correspond au départ de deux molécules d'eau ainsi que celui de CO<sub>2</sub>. Cette perte de masse est atteinte pour une température proche de 500°C selon Martinez. Dans ces conditions, une température de conversion voisine de 800°C apparaît donc suffisante pour permettre la conversion complète des précurseurs hydroxyde en oxydes.



**Figure 16.** Résultats d'analyses thermogravimétriques réalisées lors de la préparation d'échantillons de UO<sub>2</sub> dopés avec des éléments platinoïde par voie hydroxyde. Analyses réalisées sous Ar-5%H<sub>2</sub> avec une montée en température de 5°C.min<sup>-1</sup>.

## Chapitre 1. Synthèse et caractérisation

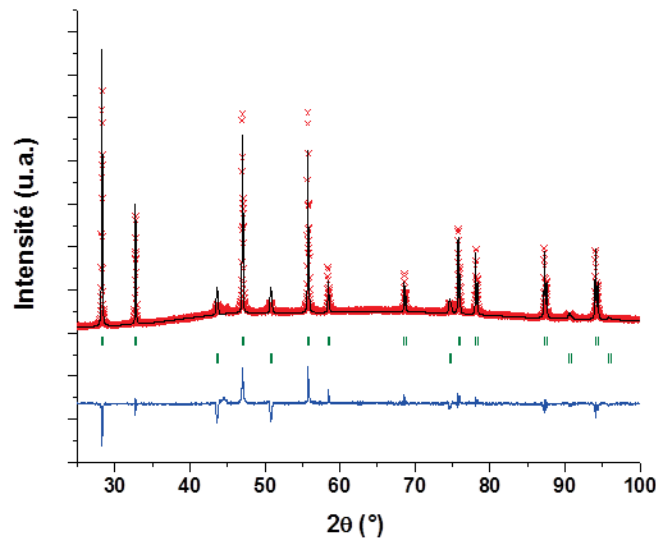
La morphologie des échantillons d'oxydes ainsi préparés a été étudiée par MEB (**Figure 17**). Comme cela a été observé lors de la précipitation oxalique, l'étape de conversion thermique semble une fois de plus isomorphe. En effet, la comparaison des **Figure 15** et **Figure 17** suggèrent la présence de poudres de morphologies similaires. Martinez *et al.* [62] avaient observé, au cours de cette étape de conversion, une légère agglomération pouvant conduire à une diminution de la surface spécifique de la poudre. Cette agglomération de la poudre a été observée à l'occasion de certaines synthèses. En effet, l'étape de séchage réalisée grâce à la rampe à vide peut entraîner, d'une synthèse à l'autre, l'obtention d'une poudre plus ou moins agglomérée. Dans l'exemple présenté ici, une telle agglomération n'a pas été clairement mise en évidence.



**Figure 17.** Micrographie MEB de l'oxyde d'uranium (IV) dopé à 3 mol.% en éléments platinoïde.

Afin de confirmer l'obtention de dioxyde d'uranium et/ou de constater l'apparition d'éventuelles phases secondaires liées à la présence des éléments platinoïde, les poudres synthétisées ont été caractérisées par diffraction des rayons X (**Figure 18**).





**Figure 18.** Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre du dioxyde d'uranium dopé à 3 mol.% en éléments platinoïde calcinés à 800°C (× : données expérimentales, - : diagramme calculé, - : résidus, | : pics de Bragg caractéristiques de la structure fluorine et | : pics de Bragg liés au support).

Les diagrammes DRX mettent en évidence la présence d'un oxyde de structure fluorine dont le paramètre de maille atteint  $a = 5,470 \text{ \AA}$ , valeur en bon accord avec celle déterminée pour  $\text{UO}_2$  ( $a = 5,466 \text{ \AA}$ ). Le très faible écart observé entre les valeurs des paramètres de maille déterminés pour  $\text{UO}_2$  et  $\text{UO}_2$  dopé avec des éléments platinoïde ( $\Delta a = 0,004 \text{ \AA}$ ), signifie que les éléments platinoïde ne sont pas présents au sein de la structure fluorine. En effet, en cas d'incorporation la valeur de paramètre de maille aurait dû être modifiée, comme cela a pu être observé dans le cas de l'incorporation des éléments lanthanide.

#### I.2.4. Synthèse et caractérisation d'échantillons de dioxyde d'uranium dopés avec du molybdène

Comme cela a été décrit dans l'introduction, le molybdène présente une spéciation particulière au sein du matériau combustible utilisé. En effet, comme le montre Kleykamp [75], le molybdène y est à la fois retrouvé sous forme de particules  $\epsilon$  au sein d'alliages métalliques et sous forme de précipités d'oxydes. Il nous est alors apparu pertinent d'étudier cet élément de manière isolée, sous sa forme métallique.

### I.2.4.1. Préparation et caractérisation des échantillons

C'est à nouveau la voie de synthèse faisant intervenir les précurseurs hydroxyde qui a été utilisée dans le cas du molybdène. En effet, la précipitation effective des éléments platinoïde réalisée *via* cette voie de synthèse laisse imaginer la possibilité de l'utiliser également dans le cas du molybdène. Un protocole de synthèse similaire à celui décrit précédemment dans le cas des échantillons de UO<sub>2</sub> en présence d'éléments platinoïde a été utilisé. La solution mère contenant ces éléments platinoïde a été remplacée par une solution de molybdène obtenue après dissolution de dioxyde de molybdène (Sigma Aldrich, 99,9%) dans HNO<sub>3</sub> 4 mol.L<sup>-1</sup> et à chaud (60°C). Cette solution a donc été mélangée à la solution mère contenant l'uranium (IV) en milieu chlorhydrique en présence d'un large excès de NH<sub>4</sub>OH. Après un temps de mûrissement de 30 minutes, le précipité obtenu est lavé deux fois à l'eau et une fois dans l'éthanol puis placé dans un ballon. Le précipité est ensuite séché à l'aide d'une rampe à vide permettant l'évaporation de l'éthanol, et l'obtention du précurseur hydroxyde.

La caractérisation par MEB de la poudre ainsi préparée a permis de confirmer l'obtention d'une poudre de taille nanométrique, de morphologie similaire à celle décrite lors de la synthèse des échantillons de UO<sub>2</sub> en présence d'éléments platinoïde.

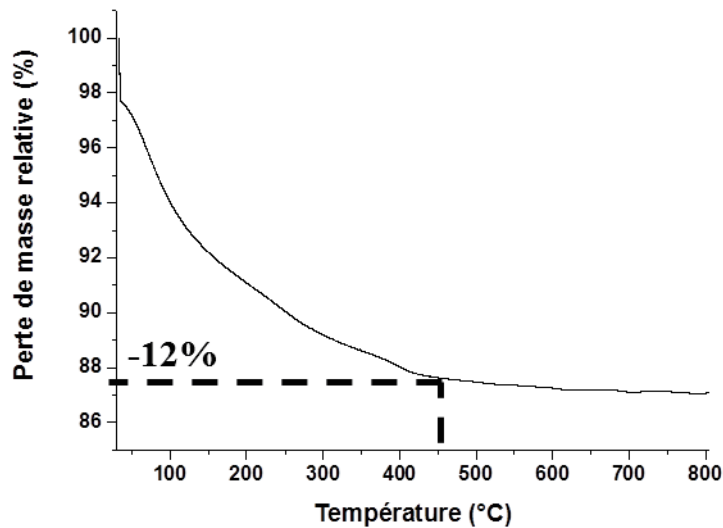
A l'instar de ce qui a été réalisé dans le cas des précipités oxalate, la détermination des proportions stœchiométriques et des rendements de synthèse a été entreprise (**Tableau 8**). Ces résultats mettent en évidence la précipitation quasi quantitative du molybdène en présence d'uranium (IV) lors de la précipitation des précurseurs hydroxyde. En effet, pour le molybdène, la fraction molaire mesurée est en bon accord avec celle initialement visée.

**Tableau 8.** Tableau récapitulatif des teneurs obtenues en uranium et en éléments platinoïde après coprécipitation oxalique des échantillons UO<sub>2</sub> dopé à 3 mol.% en molybdène.

Éléments	Fraction molaire visée	Fraction molaire obtenue	Rendement de synthèse (%)
U	0,97	0,98 ± 0,06	99,9
Mo	0,03	0,02 ± 0,01	95,2

### I.2.4.2. Conversion thermique des précurseurs hydroxyde en oxydes

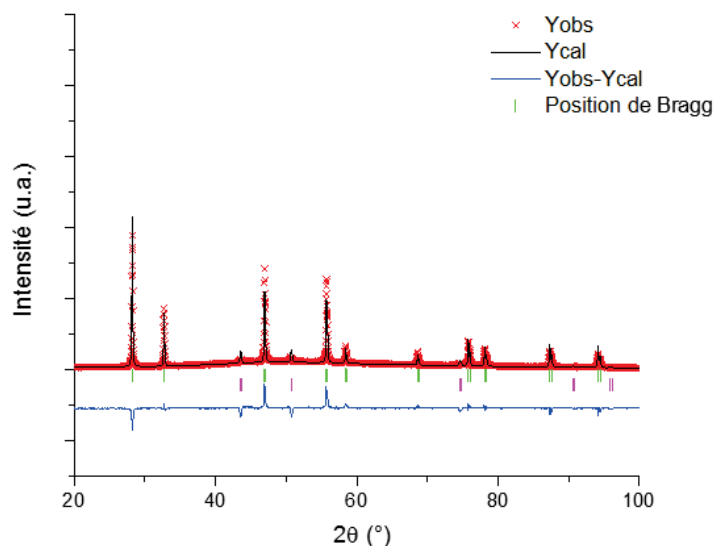
L'étape de conversion thermique des précurseurs hydroxyde en oxydes a été réalisée par cycle simple à 800°C pendant 4h sous argon hydrogéné (Ar – 5% H<sub>2</sub>). Cette température de calcination a été retenue sur la base des travaux réalisés par Martinez *et al.* [62] relatifs à la conversion d'oxydes mixtes à base d'uranium et de cérium mais également selon les résultats obtenus pour les échantillons de UO<sub>2</sub> contenant des éléments platinoïde. Cette conversion thermique a été suivie par analyse thermogravimétrique (**Figure 19**).



**Figure 19.** Résultats d'analyses thermogravimétriques réalisées lors de la préparation d'échantillons de UO<sub>2</sub> dopés avec du molybdène et préparés par voie hydroxyde, calcinés à 800°C sous Ar – 5% H<sub>2</sub> avec une montée en température de 5°C.min<sup>-1</sup>.

Comme cela a été observé dans le cadre des échantillons de UO<sub>2</sub> dopés avec des éléments platinoïde, la perte de masse relative totale atteint environ 12% pour une température voisine de 450°C. Une telle perte de masse relative correspond au départ de deux molécules d'eau pour des températures allant jusqu'à 200°C et à l'élimination de molécules de CO<sub>2</sub> éventuellement adsorbées jusqu'à 450°C. Le choix d'une température de conversion de 800°C s'avère donc judicieux.

Afin de confirmer l'obtention de dioxyde d'uranium et/ou de constater l'apparition d'éventuelles phases secondaires liées à la présence des éléments platinoïde, les poudres synthétisées ont été caractérisées par diffraction des rayons X (**Figure 20**).



**Figure 20.** Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre de  $\text{UO}_2$  dopé avec 3 mol.% d'éléments platinoïde ( $\times$  : données expérimentales, - : diagramme calculé, - : résidus, | : pics de Bragg caractéristiques de la structure fluorine et | : pics de Bragg liés au support).

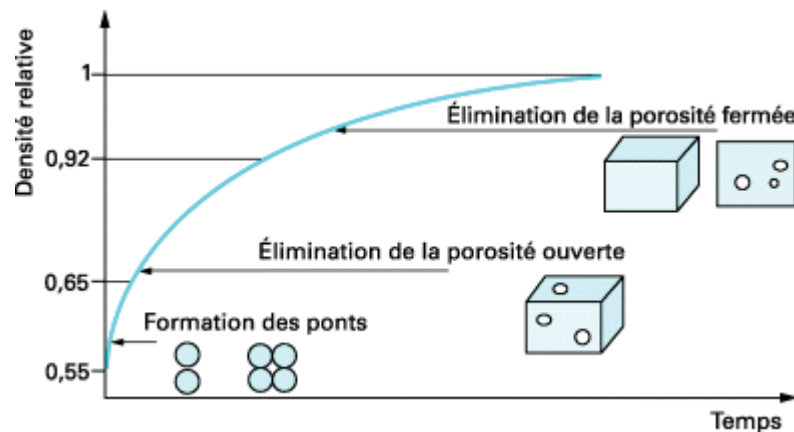
Le diagramme DRX enregistré (**Figure 20**) met en évidence la présence d'un oxyde de structure fluorine dont le paramètre de maille atteint  $a = 5,464 \text{ \AA}$ , valeur en bon accord avec celle déterminée pour  $\text{UO}_2$  ( $a = 5,466 \text{ \AA}$ ). Le très faible écart observé entre les valeurs des paramètres de maille déterminés pour  $\text{UO}_2$  et  $\text{UO}_2$  dopé avec du molybdène ( $\Delta a = 0,002 \text{ \AA}$ ), signifie que le molybdène n'est pas présent au sein de la structure fluorine.

### I.3. Préparation et caractérisation de pastilles denses de $\text{UO}_2$ dopés ou non avec des produits de fission

Afin de disposer de matériaux frittés associés à de plus faibles vitesses de dissolution donc plus propices à l'observation d'évolution des interfaces solide/liquide en cours de dissolution, les poudres d'oxydes obtenues à l'issue de l'étape de conversion thermique ont été soumises à une étape de frittage dont le protocole est décrit ci-dessous. L'objectif de cette étape de frittage est également d'obtenir une microstructure proche de celle rencontrée au sein du combustible usé.

#### I.3.1. Rappels préliminaires concernant le frittage

Le frittage consiste à effectuer un traitement thermique sur un comprimé de poudre en dessous de sa température de fusion afin d'établir des ponts entre les grains. Cela se traduit par une densification c'est-à-dire une diminution du volume de l'échantillon. Le frittage peut être décrit selon trois étapes (**Figure 21**).



**Figure 21.** Représentation schématique des différentes étapes du frittage en fonction de la durée du traitement thermique [64].

La première étape correspond à la formation des joints de grains entre les grains de la poudre permettant d'obtenir un squelette solide présentant une certaine tenue mécanique avec le plus souvent une densité relative de l'ordre de 65 %. Lors de la seconde étape les ponts entre les grains se développent, entraînant une élimination progressive de la porosité ouverte et une augmentation de la densité. A ce stade, le grossissement granulaire demeure limité, la porosité étant alors répartie sous forme d'un réseau interconnecté au sein du matériau. Au-delà d'une densité relative de 92 %, la troisième étape débute. Le réseau interconnecté de pores s'est totalement scindé en pores isolés les uns des autres, définissant la porosité fermée.

Dès lors, la densification ralentit au profit du grossissement des grains conduisant à une diminution graduelle de la taille de pores isolés au sein de la matrice. Plusieurs phénomènes élémentaires peuvent intervenir au cours de chacune de ces étapes tels que le transport de matière en phase gazeuse, la diffusion de surface, en volume ou intergranulaire, la déformation viscoélastique, etc. Cependant certains auteurs ont observé qu'à basse température la densification était contrôlée par la diffusion intergranulaire alors que, pour des températures supérieures à 1500°C la diffusion en volume était généralement responsable du dernier stade du frittage [77]. Par ailleurs, les céramiques oxydes présentant une tension de vapeur faible et un coefficient de déformation plastique important, la diffusion en phase vapeur et l'écoulement visqueux peuvent être considérés comme négligeables par rapport aux phénomènes de diffusion au sein du solide.

### **I.3.2. Protocole expérimental employé pour préparer des pastilles denses de $\text{UO}_2$ dopées ou non avec des produits de fission**

L'objectif principal de cette étape de mise en forme est d'obtenir des échantillons denses de microstructure proche de celle rencontrée au sein du combustible utilisé. Pour cela, les poudres calcinées ont tout d'abord été broyées pendant 30 min à une fréquence de 30 Hz grâce à l'utilisation d'un broyeur à boulets. Cette étape de broyage va entraîner une augmentation de la surface spécifique de la poudre synthétisée et ainsi améliorer la réactivité de l'échantillon lors de l'étape de frittage. Les poudres broyées (150 à 200 mg) sont ensuite mises en forme par pressage uniaxial à température ambiante sous une pression d'environ 500 MPa dans une matrice tri-coque de 5 mm de diamètre. Des mesures géométriques réalisées à l'aide d'un pied à coulisse ont permis de déterminer la densité géométrique des pastilles à cru, laquelle a permis d'accéder au taux de densification des pastilles (par comparaison à la densité calculée à partir des données cristallographiques). Ce taux de densification est généralement compris entre 60 et 65 %. Les pastilles obtenues ont ensuite été calcinées selon un traitement thermique constitué de trois étapes sous atmosphère réductrice ( $\text{Ar} - 5\% \text{H}_2$ ) :

- Montée en température avec une rampe de chauffage de 300°C par heure jusqu'à 1550°C ;
- Palier de 8 heures à 1550°C ;
- Redescente en température jusqu'à température ambiante avec une rampe de refroidissement de 300°C par heure.

A ce stade, le taux de densification des pastilles était généralement supérieur à 90 %.

### I.3.3. Caractérisation des pastilles denses obtenues après l'étape de mise en forme

L'étape de densification des poudres a permis d'obtenir des pastilles densifiées présentant une microstructure proche de celle rencontrée pour le combustible réel usé, notamment en terme de distribution des produits de fission au sein de la structure. Ces dernières ont donc subi différentes caractérisations d'ordres morphologique, structural et microstructural décrites ci-dessous :

Les taux de densification des échantillons ont été déterminés au moyen de mesures géométriques et pycnométriques à l'aide d'éthanol (**Annexe E**). A partir des mesures géométriques, la densité apparente,  $d_{géo}$  ( $g.cm^{-3}$ ), a été évaluée puis comparée à la densité calculée afin de déterminer le taux de densification et donc la porosité totale au sein de l'échantillon. Par ailleurs, des mesures pycnométriques réalisées avec de l'éthanol ont permis de compléter l'étude. En effet, la comparaison directe des deux densités mesurées,  $d_{pycno}$  et  $d_{géo}$ , a permis d'atteindre le volume de pores accessible au fluide et d'évaluer la répartition entre porosités ouverte et fermée. Les incertitudes relatives des valeurs des densités apparente et pycnométrique dues aux erreurs expérimentales, représentent respectivement 1,5 et 2 %. En résumé, les porosités totale ( $P_{tot}$ ), fermée ( $P_{fermée}$ ) et ouverte ( $P_{ouverte}$ ) ont été déterminées d'après les équations suivantes :

$$P_{tot} = \left(1 - \frac{d_{géo}}{d_{théo}}\right) \times 100 \quad (4)$$

$$P_{fermée} = \left(1 - \frac{d_{pycno}}{d_{théo}}\right) \times 100 \quad (5)$$

$$P_{ouverte} = P_{tot} - P_{fermée} \quad (6)$$

Les caractéristiques physico-chimiques d'une pastille représentative de chacun des systèmes d'intérêt pour les différents systèmes étudiés sont présentés dans le **Tableau 9**.

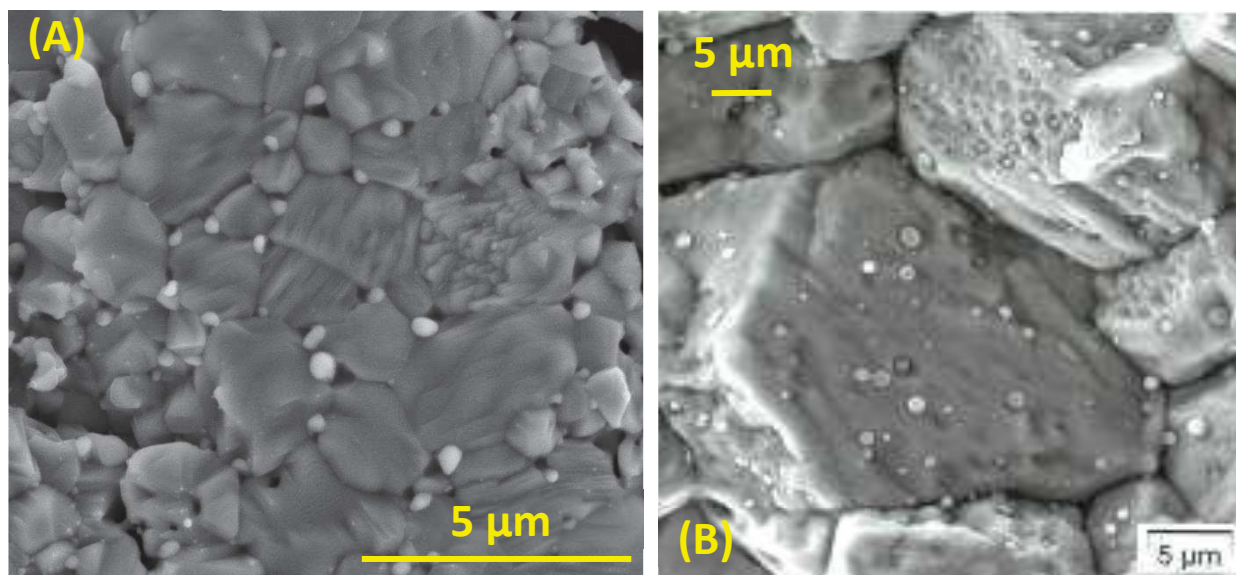
Les résultats obtenus suggèrent la présence d'une faible porosité ouverte. Par ailleurs, la comparaison des échantillons de  $UO_2$  de référence et de  $UO_2$  dopés avec des éléments lanthanide, préparés selon le même protocole de synthèse, de mise en forme et de densification, suggère une légère diminution du taux de densification lorsque le taux d'incorporation en éléments lanthanide augmente (**Tableau 9**). Ainsi d'un taux de 93% obtenu pour  $UO_2$ , la densité géométrique décroît jusqu'à environ 87% pour  $U_{0,8}Ln_{0,2}O_{1,9}$ .

**Tableau 9.** Principales caractéristiques physico-chimiques des pastilles représentatives de chaque système et surface spécifique déterminées par la méthode SESAM pour une pastille représentative de chaque système d'intérêt.

Echantillon	Masse initiale (g) ± 0.001	Taux de densification géométrique (%)	Taux de densification pycnométrique (%)	Porosité fermée (%)	Porosité ouverte (%)
UO <sub>2</sub>	0,192	93,1 ± 0,1	94 ± 1	6 ± 1	1 ± 1
U <sub>0,9</sub> Ln <sub>0,1</sub> O <sub>1,95</sub>	0,202	90,4 ± 0,1	93 ± 1	7 ± 1	3 ± 1
U <sub>0,8</sub> Ln <sub>0,2</sub> O <sub>1,9</sub>	0,200	86,7 ± 0,1	90 ± 1	10 ± 1	3 ± 1
UO <sub>2</sub> + 3%EP	0,199	88,8 ± 0,1	93 ± 1	7 ± 2	4 ± 1
UO <sub>2</sub> + 3%Mo	0,194	90,2 ± 0,1	95 ± 1	5 ± 1	5 ± 1

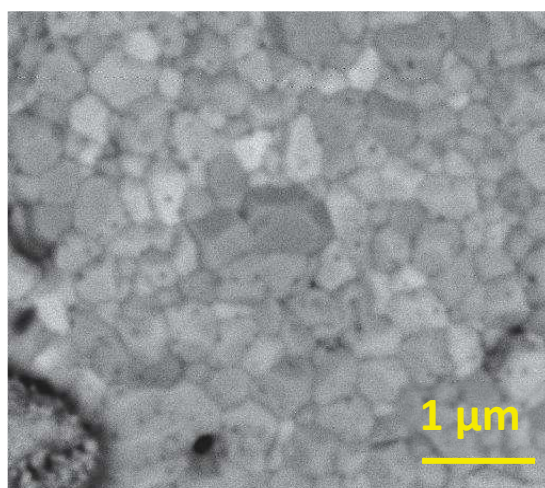
Les caractérisations menées par MEB ont été réalisées sans étape de préparation additionnelle telle qu'une métallisation. En premier lieu, les micrographies ont permis de réaliser un contrôle visuel concernant l'état de densification des échantillons et de vérifier que l'évaluation des taux de densification est en accord avec l'observation réalisée. Dans le cas des pastilles de UO<sub>2</sub> dopées avec des éléments platinoïde (**Figure 22**) et de molybdène (**Figure 23**), la formation d'inclusions de couleur claire est clairement observée. Ces dernières correspondent à des alliages métalliques renfermant les éléments platinoïde (Ru, Rh, Pd). L'analyse de la composition de ces alliages par X-EDS, suggère des variations de composition selon la particule considérée, s'étendant d'alliages bimétalliques à des alliages trimétalliques. En revanche, les éléments platinoïde initialement incorporés au sein du solide semblent être présents de manière prépondérante sous forme métallique à l'issue de l'étape de frittage. En effet, aucune trace de ces éléments n'a été clairement démontrée au sein de la matrice UO<sub>2</sub>. Ces particules métalliques sont principalement localisées au voisinage des joints de grains aussi bien en surface qu'au cœur de la pastille. Ainsi, la nature et la localisation des éléments platinoïde s'approchent de celles retrouvées au sein du combustible réel contre l'atteste la comparaison directe des micrographies d'un combustible réel (**Figure 22 (B)**) et d'un échantillon synthétique de UO<sub>2</sub> dopé avec des éléments platinoïde (**Figure 22 (A)**). De plus, la taille des particules métalliques obtenues (environ 500 nm) est proche de celle des particules retrouvées au sein du combustible réel (de l'ordre de 700 nm). En revanche, la taille des grains de UO<sub>2</sub> au sein du combustible réel apparaît nettement supérieure en raison d'une température de frittage (1740°C) plus élevée que celle employée au cours de ce travail (1550°C).





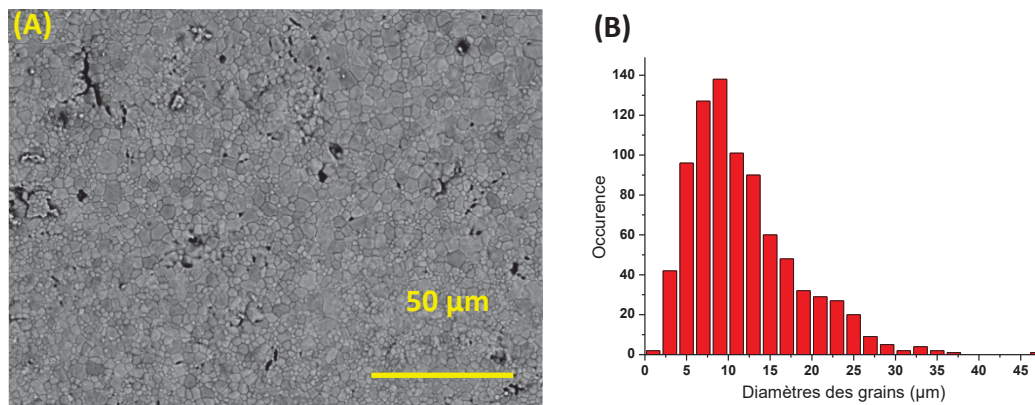
**Figure 22.** Observations par MEB d'une pastille frittée de  $\text{UO}_2$  dopé avec 3 mol.% d'éléments platinoïde (A) et d'un combustible réel utilisé de type  $\text{UO}_x$  [78] (B).

Dans le cas des échantillons de  $\text{UO}_2$  en présence de molybdène métallique, une microstructure similaire a été obtenue. En effet, comme le démontre la micrographie présentée en **Figure 23**, des particules métalliques sont également observées en surface mais également au sein de l'échantillon. Une microstructure proche de celle retrouvée dans le combustible utilisé a donc été obtenue grâce à la voie de synthèse développée que ce soit pour les échantillons de  $\text{UO}_2$  contenant des éléments platinoïde que pour ceux contenant du molybdène.



**Figure 23.** Observations par MEB d'une pastille frittée de  $\text{UO}_2$  dopé avec 3 mol.% de molybdène.

Parallèlement, les images enregistrées à plus faibles grossissements (inférieurs à  $\times 2000$ ) ont été utilisées pour évaluer la distribution granulométrique à la surface des pastilles densifiées, en utilisant le logiciel de traitements d'images FIJI (**Annexe F**). Les résultats obtenus dans le cas d'un échantillon de  $\text{UO}_2$  de référence sont présentés sur la **Figure 24**. La granulométrie moyenne est voisine de  $11,8 \pm 0,5 \mu\text{m}$ , ce qui est assez proche de la valeur reportée pour le combustible réel de type  $\text{UO}_x$  à l'issue de l'étape de densification ( $10 \mu\text{m}$ ) [79].

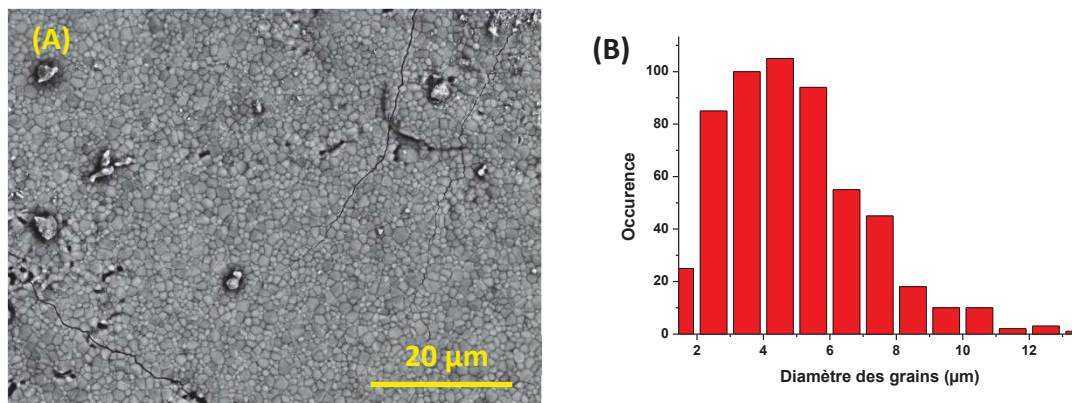


**Figure 24.** Observation par MEB d'une pastille frittée de  $\text{UO}_2$  de référence (A) et distribution granulométrique correspondante, évaluée par traitement d'image FIJI (B).

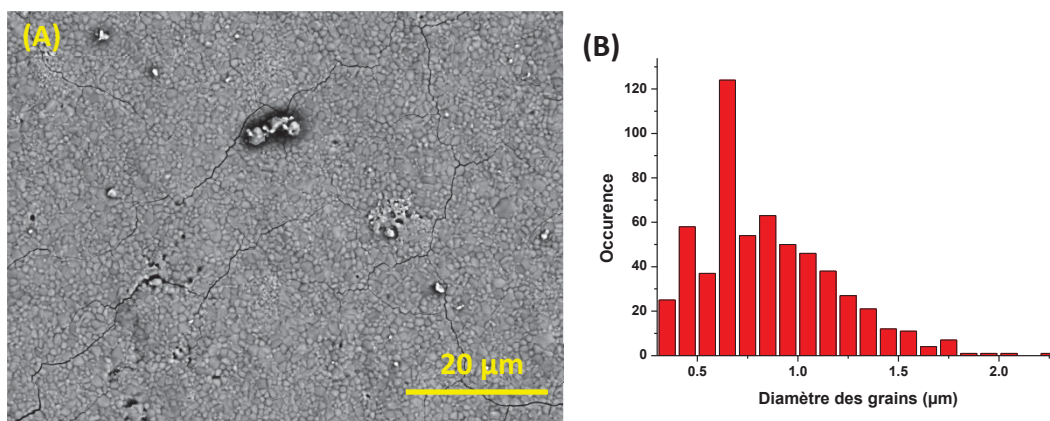
Pour les échantillons frittés de  $\text{UO}_2$  contenant des éléments lanthanide, la granulométrie moyenne semble diminuer avec le taux d'incorporation en éléments lanthanide. En effet, elle diminue de  $11,8 \pm 0,5 \mu\text{m}$  pour l'échantillon de  $\text{UO}_2$  de référence (**Figure 24**) à  $3,4 \pm 0,8 \mu\text{m}$  pour  $\text{U}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}\text{O}_{1,95}$  (**Figure 25**) et à  $0,9 \pm 0,4 \mu\text{m}$  pour  $\text{U}_{0,8}\text{Ln}_{0,2}\text{O}_{1,9}$  (**Figure 26**). La diminution de la taille de grains avec l'augmentation du taux d'incorporation en éléments trivalents peut être expliquée par la répartition de ces éléments au sein des échantillons densifiés. En effet, Claparède *et al.* [2] et également, Bellière *et al.* [80] ont observé une distribution légèrement hétérogène des éléments trivalents, tels que le néodyme dans le cas d'oxydes mixtes préparés par la voie oxalique. Ainsi, Bellière a mis en évidence un enrichissement en néodyme aux joints de grains et à la surface du matériau. Cet enrichissement est lié à l'espace créé par la différence entre la charge plus faible de  $\text{Ln}^{3+}$  par rapport à celle du  $\text{Ce}^{4+}$ . Cette localisation particulière des éléments lanthanide trivalents pourrait entraîner une différence de concentration lanthanidique entre la surface et le cœur de la pastille, conduisant à une ségrégation aux joints des cristallites et donc à un ralentissement du grossissement de ces dernières. Une augmentation du taux d'incorporation en éléments

lanthanide pourrait donc limiter le grossissement des grains de la pastille et donc limiter leur taille. Cherkaski *et al.* [81] ont mis en évidence le même phénomène lors de l'étude du frittage d'oxydes mixtes de thorium incorporant de l'yttrium. Dans le cadre de leurs travaux, ils ont observé une diminution de la taille des grains de la pastille lorsque le taux d'incorporation en yttrium augmente.

De plus, Claparède [29] et Horlait [51] ont observé au cours de leurs travaux de thèse, que l'augmentation du taux d'intégration en éléments lanthanide trivalents au sein de la structure fluorine entraînait un blocage de la croissance de la taille des cristallites au cours du traitement thermique de conversion et/ou de frittage. En effet, un blocage de la croissance des cristallites induit une diminution de la croissance des grains au cours du frittage et entraîne donc une diminution de la taille des grains lorsque que le taux d'incorporation en éléments lanthanide dans la structure fluorine augmente. Cette observation vient à nouveau étayer la diminution de la taille de grains observée entre les échantillons de  $\text{UO}_2$ ,  $\text{U}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}\text{O}_{1,95}$  et pour  $\text{U}_{0,8}\text{Ln}_{0,2}\text{O}_{1,9}$  considérés dans cette étude.

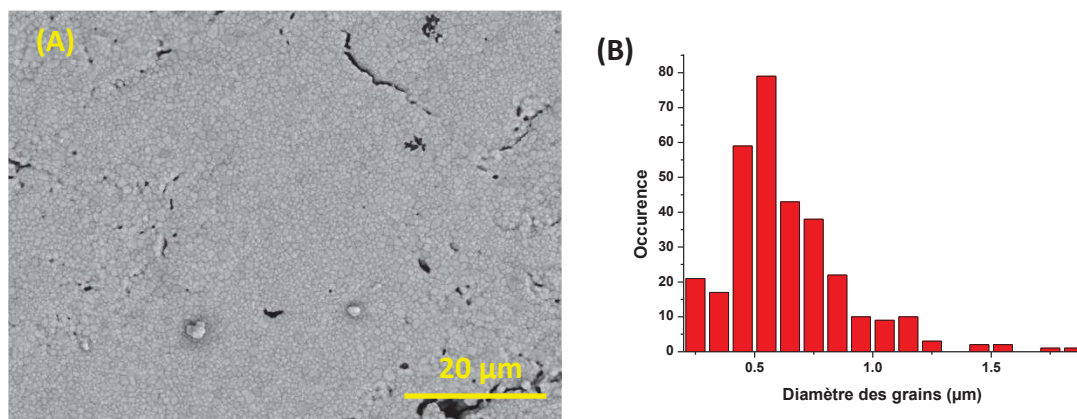


**Figure 25.** Observation par MEB d'une pastille frittée de  $\text{U}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}\text{O}_{1,95}$  (A) et distribution granulométrique correspondante évaluée par traitement d'image FIJI (B).



**Figure 26.** Observation par MEB d'une pastille frittée de  $U_{0.8}Ln_{0.2}O_{1.9}$  (A) et distribution granulométrique correspondante évaluée par traitement d'image FIJI (B).

La distribution granulométrique des échantillons de  $UO_2$  dopés avec 3 mol.% d'éléments platinoïde est reportée sur la **Figure 26**. La granulométrie moyenne atteint  $0,6 \pm 0,4 \mu m$ . Cette plus faible granulométrie par rapport à celle reportée par Martinez *et al.* [82] ( $2,2 \mu m$  lors de la synthèse d'un échantillon de  $UO_2$  par la voie « hydroxyde ») pourrait résulter, une fois de plus, de la présence d'éléments étrangers (ici les éléments platinoïde) ségrégués aux joint de grains.



**Figure 27.** Observation par MEB d'une pastille frittée de  $UO_2$  dopée avec 3 mol.% d'éléments platinoïde (A) et distribution granulométrique correspondante évaluée par traitement d'image FIJI (B).

Parallèlement à l'étude granulométrique, les images enregistrées à faibles grossissements ont également été utilisées pour évaluer la surface spécifique initiale développée par les échantillons en utilisant la méthode SESAM (Study of Evolving Surface Area by Microscopy) dont le principe est détaillé en annexe (**Annexe G**). Cette méthode

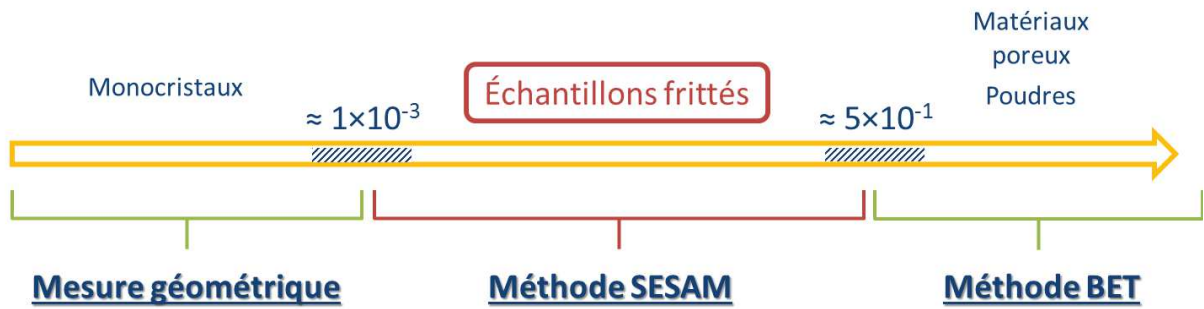
d'évaluation de la surface accessible à la solution a été développée au sein du Laboratoire des Interfaces de Matériaux en Evolution de l'ICSM. Elle est basée sur l'utilisation de données d'imagerie MEB et d'un logiciel de traitement d'image (ImageJ). A l'issue du traitement d'image, les aires visibles des pores sont déterminées puis à partir des mesures de masse, de porosité, de diamètre et de hauteur de la pastille, il est alors possible de déduire la surface réactive de l'objet. Les résultats, obtenus pour quatre échantillons frittés représentatifs des systèmes d'intérêt, sont consignés dans le **Tableau 10**.

**Tableau 10.** Diamètres de grain moyen et surface spécifique déterminées par la méthode SESAM pour une pastille modèle représentant chacun des systèmes d'intérêt.

Echantillons	$m(t=0)$ (g) $\pm 0.001$	Diamètre moyen des grains ( $\mu\text{m}$ )	Surface spécifique ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )
UO <sub>2</sub>	0,192	11,8 $\pm$ 0,5	(5,0 $\pm$ 3,5) $\times 10^{-3}$
U <sub>0,9</sub> Ln <sub>0,1</sub> O <sub>2</sub>	0,202	3,4 $\pm$ 0,8	(5,0 $\pm$ 2,8) $\times 10^{-2}$
U <sub>0,8</sub> Ln <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub>	0,200	0,9 $\pm$ 0,4	(1,1 $\pm$ 3,0) $\times 10^{-2}$
UO <sub>2</sub> + 3%EP	0,199	0,6 $\pm$ 0,4	(1,4 $\pm$ 2,0) $\times 10^{-2}$
UO <sub>2</sub> + 3%Mo	0,194	N. D.	(6,1 $\pm$ 2,0) $\times 10^{-2}$

Les quatre pastilles représentatives des systèmes d'intérêt, présentent des taux de densification et des tailles de grains différents. Ces paramètres microstructuraux peuvent présenter un impact sur la vitesse de dissolution [2], mais sont de moindre importance pour des solides dont la durabilité chimique est faible [4]. Compte tenu de la variabilité microstructurale des différents composés, l'étape de normalisation des vitesses de dissolution par la surface au contact de la solution est néanmoins cruciale afin de pouvoir comparer leur comportement. L'utilisation de la méthode SESAM est donc nécessaire pour réaliser l'étude de la dissolution.

Les valeurs de surface spécifique déterminées pour les différents échantillons d'intérêt (**Tableau 10**), sont égales à  $10^{-3}$  ou  $10^{-2}$   $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , valeurs nettement supérieures aux surfaces spécifiques géométriques. De telles valeurs sont caractéristiques de celles obtenues pour des échantillons frittés. En effet, selon la nature de l'échantillon considéré, ces valeurs peuvent varier de plusieurs ordres de grandeur. A titre d'exemple, la **Figure 28** détaille les valeurs de surface spécifique développées par différents types de matériaux. Un matériau poreux ou pulvérulent peut développer une surface spécifique allant de 0,5 à quelques centaines de  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  tandis que des monocristaux sont associés à de très faibles surfaces spécifiques, valeurs inférieures à  $10^{-3}$   $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ .



**Figure 28.** Schéma explicatif détaillant les différentes méthodes permettant de déterminer la surface développée par un matériau.

Comme cela est décrit sur la **Figure 28**, selon le matériau considéré et donc sa surface spécifique, la méthode à employer pour évaluer la valeur de surface va varier. En effet, la détermination par la méthode BET (**Annexe H**) sera préconisée pour des matériaux poreux ou pulvérulents présentant une valeur de surface spécifique élevée. En revanche, dans le cas d'échantillons frittés, cette méthode ne permet pas d'accéder aux surfaces développées trop faibles. C'est la méthode SESAM qui sera alors utilisée permettant de déterminer des surfaces spécifiques plus faibles. C'est pour cette raison que la méthode SESAM, mise au point au LIME, a été employée pour effectuer la mesure de surface spécifique sur les échantillons frittés préparés au cours de ce travail.

## Bilan du Chapitre 1

Dans le but d'observer les effets liés à la présence de plusieurs catégories de produits de fission sur la durabilité chimique de  $\text{UO}_2$  et d'identifier les mécanismes de dissolution associés, des méthodes de synthèse dites par voie « humide » ont été développées. Toutes deux basées sur une étape de coprécipitation initiale des cations, elles ont consisté à préparer des précurseurs oxalique ou hydroxyde.

En premier lieu, la coprécipitation oxalique a permis de synthétiser des échantillons de  $\text{UO}_2$ , utilisés comme matériau de référence au cours de ce travail et de  $\text{UO}_2$  incorporant un mélange d'éléments lanthanide (Y, La, Nd, Pr, Ce). Cette synthèse a consisté à précipiter de manière quantitative ( $\rho$  voisin de 93 – 99 %) un mélange de cations initialement présents en milieu chlorhydrique, en proportions stœchiométriques, par ajout d'un excès d'acide oxalique.

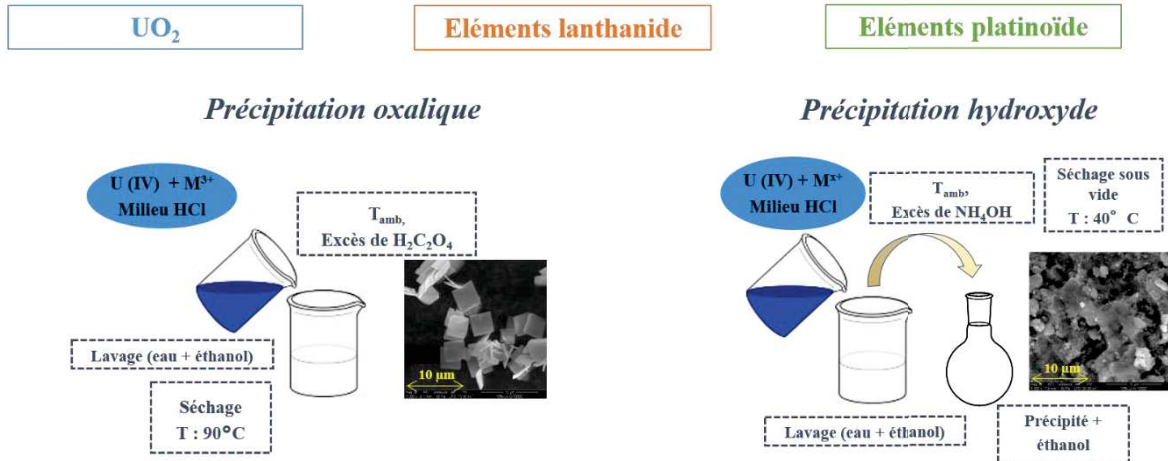
Face à l'impossibilité d'incorporer les éléments platinoïdes (Ru, Rh, Pd) au sein d'échantillons de  $\text{UO}_2$  par voie oxalique, une seconde méthode de coprécipitation d'hydroxydes a été retenue pour ces éléments. Ainsi, des échantillons de  $\text{UO}_2$  dopés en éléments platinoïde (Ru, Rh, Pd, représentant les produits de fission présents sous forme de précipités métalliques au sein du combustible usé) ont été préparés par ajout d'un excès d'hydroxyde d'ammonium à un mélange de cations initialement présents en solution. Pour cette synthèse, le rendement de précipitation atteignait 93 – 99 %.

La conversion de ces précurseurs en oxydes incorporant des produits de fission a été réalisée par calcination de précipités par double cycle à  $500^\circ\text{C}$  sous air puis sous Ar – 5%  $\text{H}_2$  pendant 4 heures ou par cycle simple à  $800^\circ\text{C}$  sous Ar – 5%  $\text{H}_2$  pendant 4 heures. Cette étape a été suivie par une étape de mise en forme des échantillons basée sur un broyage initial des échantillons, un pastillage puis un frittage à  $1550^\circ\text{C}$  pendant 8 heures sous atmosphère réductrice (Ar – 5%  $\text{H}_2$ ). Les pastilles ainsi obtenues présentaient des taux de densification atteignant environ 90 % et des surfaces spécifiques (évaluées par la méthode SESAM) voisines de  $(1,0 \pm 3,2) \times 10^{-2} \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . A l'issue de cette étape de densification, des échantillons monophasés et homogènes ont été préparés dans le cas des éléments lanthanide tandis que les éléments platinoïde se sont agrégés sous forme d'agglomérats métalliques de taille submicrométrique. Cette microstructure est assez proche de celle retrouvée au sein du combustible usé.

Des échantillons de  $\text{UO}_2$  dopé avec 3 mol%. de molybdène ont également été obtenus par la voie de synthèse hydroxyde. Après l'étape de mise en forme, les pastilles obtenues présentent elles aussi une microstructure proche de celle du combustible usé.

# Fiche résumé du chapitre 1

## Préparation d'échantillons de $\text{UO}_2$ SYNTHESE

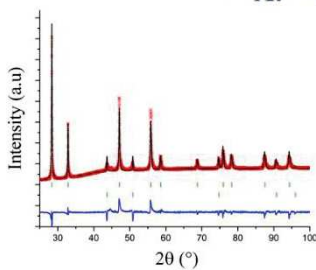


**Précipitation quantitative des produits de fission d'intérêt**

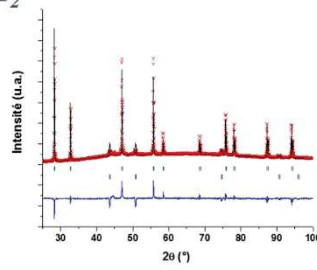
## CONVERSION THERMIQUE

4 heures 500°C

- Air
- Ar – 5 %  $\text{H}_2$



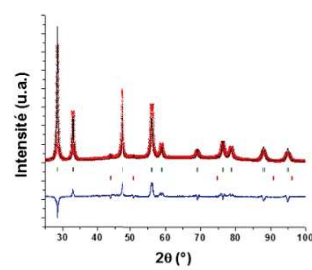
Référence :  $\text{UO}_2$



$\text{U}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-x/2}$   
( $x = 0,1$  ou  $0,2$ )

4 heures 800°C

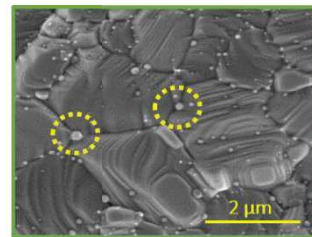
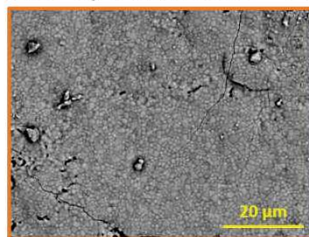
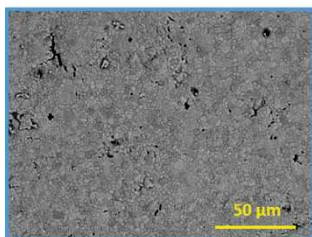
Ar – 5 %  $\text{H}_2$



$\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ EP}$

## DENSIFICATION

$T=1550^\circ\text{C}$ , 8 heures Ar – 5 %  $\text{H}_2$



**Préparation d'échantillons frittés**

- Taux de densification  $\approx 90 \%$ ,  $S_{SA} \approx 1,0 \times 10^{-2} \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
- Microstructure proche de celle du combustible utilisé



## Références bibliographiques

- [1] T. Abe, K. Asakura, *Comprehensive Nuclear Materials*, **2012**, 2, 393-422.
- [2] L. Claparede, N. Clavier, N. Dacheux, P. Moisy, R. Podor, J. Ravaux, *Inorganic Chemistry*, **2011**, 50, 9059-9072.
- [3] D. Horlait, F. Tocino, N. Clavier, N. Dacheux, S. Szenknect, *Journal of Nuclear Materials*, **2012**, 429, 237-244.
- [4] G. Oudinet, I. Munoz-Viallard, L. Aufore, M. J. Gotta, J. M. Becker, G. Chiarelli, R. Castelli, *Journal of Nuclear Materials*, **2008**, 375, 86-94.
- [5] A. K. Tyagi, M. D. Mathews, *Journal of Nuclear Materials*, **2000**, 278, 123-125.
- [6] A. Mohan, V.K Moorthy, *Techn. Rept.*, **1971**, BARC-578.
- [7] Y. Altas, M. Eral, H. Tel, *Journal of Nuclear Materials*, **2011**, 294, 344-348.
- [8] V. Ghetta, D. Gorse, D. Mazière, V. Pontikis, *NATO science for Peace and Security Series - B, Springer*, **2008**.
- [9] S.K Kantan, R.V Raghavan, G.S Tendolkar, **1958**, 6, 132.
- [10] N.K Mitra, S. Sinha Mahapatra, A.K Chattopadhyay, *J. Indian. Chem. Soc*, **1983**, 60, 499.
- [11] D. Vivien, J. Livage, C. Mazières, **1969**, 71, 199.
- [12] N. Clavier, N. Hingant, M. Rivenet, S. Obbade, N. Dacheux, N. Barré, F. Abraham, *Inorganic Chemistry*, **2010**, 49, 1921.
- [13] R. W. M. D'Eye, P. G. Sellman, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **1955**, 1, 143-148.
- [14] E. Oktay, A. Yayli, *Journal of Nuclear Materials*, **2001**, 288, 76-82.
- [15] J. M. Pope, K. C. Radford, *Journal of Nuclear Materials*, **1974**, 52, 241-254.
- [16] G. D. White, L. A. Bray, P. E. Hart, *Journal of Nuclear Materials*, **1981**, 96, 305-313.
- [17] A. Bérès, S. Grandjean, J. Rousselle, C. Maillard, **2005**, FR 04 51058 WO, 1199699.
- [18] G. Rousseau, *Thèse de l'Université de Nantes*, Coprécipitation de Th, Eu, La et Ac avec UO<sub>2</sub> comme phase d'accueil, **2002**.
- [19] S. Grandjean, B. Arab-Chapelet, A. C. Robinson, F. Abraham, Ph. Martin, J-Ph. Dancausse, N. Herlet, C. Léorier, *Journal of Nuclear Materials*, **2009**, 385, 204-207.
- [20] B. Arab-Chapelet, L. Duvieubourg, G. Nowogrocki, F. Abraham, S. Grandjean, *Journal of Solid State Chemistry*, **2006**, 179, 4029-4036.
- [21] B. Arab-Chapelet, G. Nowogrocki, F. Abraham, S. Grandjean, *Journal of Solid State Chemistry*, **2005**, 178, 3046-3054.
- [22] F. Abraham, B. Arab-Chapelet, M. Rivenet, C. Tamain, S. Grandjean, *Coordination Chemistry Reviews*, **2014**, 266-267, 28-68.
- [23] S. Hubert, K. Barthelet, B. Fourest, G. Lagarde, N. Dacheux, N. Baglan, *Journal of Nuclear Materials*, **2001**, 297, 206-213.
- [24] H. Tel, M. Bülbül, M. Eral, Y. Altaş, *Journal of Nuclear Materials*, **1999**, 275, 146-150.
- [25] R.B. Matthews, N.C. Davies, *OSTI Technical Report, no. PNL-3210, Office of Scientific and Technical Information, US Dept. of Energy, Oak Ridge, TN.*, **1979**.
- [26] D. Horlait, L. Claparede, F. Tocino, N. Clavier, J. Ravaux, S. Szenknect, R. Podor, N. Dacheux, *Journal of Materials Chemistry A*, **2014**, 2, 5193-5203.
- [27] D. Horlait, N. Clavier, S. Szenknect, N. Dacheux, V. Dubois, *Inorganic Chemistry*, **2012**, 51, 3868-3878.
- [28] F. Tocino, S. Szenknect, A. Mesbah, N. Clavier, N. Dacheux, *Progress in Nuclear Energy*, **2014**, 72, 101-106.

- [29] L. Claparède, *Thèse de l'université de Montpellier 2*, Influence de paramètres physico-chimiques et microstructuraux sur la dissolution d'oxydes mixtes  $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$ ,  $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$  et  $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-x/2}$ , **2011**.
- [30] S. Dash, R. Krishnan, M. Kamruddin, A. K. Tyagi, Baldev Raj, *Journal of Nuclear Materials*, **2001**, 295, 281-289.
- [31] K. Joseph, R. Sridharan, T. Gnanasekaran, *Journal of Nuclear Materials*, **2000**, 281, 129-139.
- [32] O.K. Srivastava, A.R. Vasudeva Murthy, *J. Sci. Industr. Res.*, **1962**, 21B, 525.
- [33] W. W. Wendlandt, T. D. George, G. R. Horton, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **1961**, 17, 273-280.
- [34] M. T. Aybers, *Journal of Nuclear Materials*, **1998**, 252, 28-33.
- [35] N. Vigier, S. Grandjean, B. Arab-Chapelet, F. Abraham, *Journal of Alloys and Compounds*, **2007**, 444-445, 594-597.
- [36] M.S. Subramanian, R.N. Singh, H.D. Sharma, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1969**, 31, 3789-3795.
- [37] J. Martinez, N. Clavier, T. Ducasse, A. Mesbah, F. Audubert, B. Corso, N. Vigier, N. Dacheux, *Journal of the European Ceramic Society*, **2015**, 35, 4535-4546.
- [38] G. A. M. Hussein, M. H. Khedr, A. A. Farghali, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2002**, 203, 137-142.
- [39] G. A. M. Hussein, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **1996**, 37, 111-149.
- [40] W.W. Wendlandt, *Anal. Chem.*, **1959**, 31, 408-410.
- [41] A. Glasner, E. Levy, M. Steinberg, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **1963**, 25, 1415-1422.
- [42] A. Glasner, M. Steinberg, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **1961**, 22, 39-48.
- [43] S.S. Moosath, J. Abraham, T.V. Swamanathan, *Z. Anorg. Chem.*, **1963**, 324, 90-95.
- [44] S.S. Moosath, J. Abraham, T.V. Swamanathan, *Z. Anorg. Chem.*, **1963**, 324, 103-105.
- [45] G.A.M. Hussein, A.K. Nohman, M.I. Zaki, *New. J. Chem.*, **1995**, 19, 77-82.
- [46] V.A. Sharov, G.V. Bezdenezhnykh, *Russ. Chem. Rev.*, **1981**, 50, 1187.
- [47] V.V.S. Rao, R.V.G. Rao, A.B. Biswas, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1965**, 27, 2525-2531.
- [48] K. Higashi, K. Sonoda, H. Ono, S. Sameshima, Y. Hirata, *J. mater. Res.*, **1999**, 14, 957-967.
- [49] A. Ubaldini, C. Artini, G.A. Costa, M.M. Carnasciali, R. Masini, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2008**, 91, 797-803.
- [50] A. Ubaldini, C. Artini, G.A. Costa, M.M. Carnasciali, R. Masini, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2006**, 84, 207-211.
- [51] D. Horlait, *Thèse de l'Université Montpellier*, Caractérisation structurale d'oxydes mixtes  $\text{M}^{\text{IV}}_{1-x}\text{Ln}^{\text{III}}_x\text{O}_{2-x/2}$  (M = Ce, Th) préparés par voie oxalique. Etude multiparamétrique de la dissolution et évolution microstructurale, **2011**.
- [52] H. Leight, E. McCartney, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1974**, 57, 192-192.
- [53] L. Claparede, N. Clavier, N. Dacheux, A. Mesbah, J. Martinez, S. Szenknect, P. Moisy, *Inorganic Chemistry*, **2011**, 50, 11702-11714.
- [54] L. Claparede, F. Tocino, S. Szenknect, A. Mesbah, N. Clavier, P. Moisy, N. Dacheux, *Journal of Nuclear Materials*, **2015**, 457, 304-316.
- [55] A. Sachdeva, S. V. Chavan, A. Goswami, A. K. Tyagi, P. K. Pujari, *Journal of Solid State Chemistry*, **2005**, 178, 2062-2066.
- [56] L. Minervini, M. O. Zacate, R. W. Grimes, *Solid State Ionics*, **1999**, 116, 339-349.
- [57] A. Nakajima, A. Yoshihara, M. Ishigame, *Phys. Rev. B*, **1994**, 50, 13297-13299.
- [58] J.R. McBride, K.C. Hass, B.D. Poindexter, W.H. Weber, *J. Appl. Phys.*, **1994**, 76, 2435-2441.

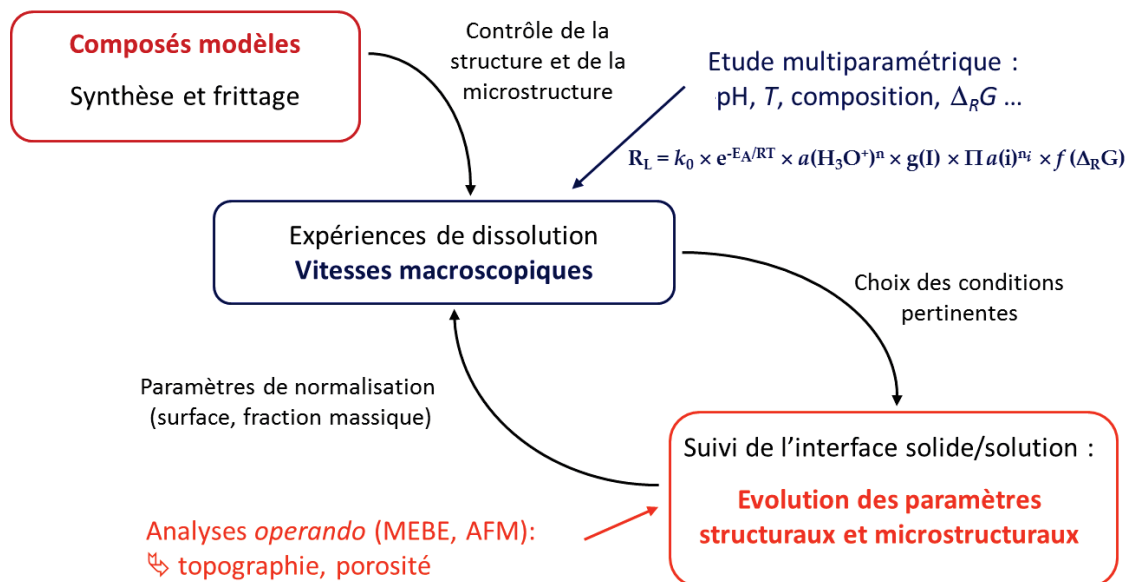
- [59] L. Claparède D. Horlait, N. Clavier, S. Szenknect, N. Dacheux, J. Rvaux, R. Podor, *Inorganic Chemistry*, **2011**, *50*, 7150-7161.
- [60] K. Ikeda, Y. Yasuike, Y. Takashima, K. Nishimura, S. Hasegawa, *Journal of nuclear science and technology*, **1993**, *30*, 485-487.
- [61] T. Chave, A. Grunenwald, A. Aryral, P Lacroix-Desmazes, S. I. Nikitenko, *Journal of colloid ans interface science*, **2013**, *395*, 81-84.
- [62] J. Martinez, N. Clavier, A. Mesbah, F. Audubert, X. F. Le Goff, N. Vigier, N. Dacheux, *Journal of Nuclear Materials*, **2015**, *462*, 173-181.
- [63] G. Heisbourg, *Thèse de l'Université Paris XI*, Synthèse, caractérisation et études cinétique et thermodynamiques de la dissolution de ThO<sub>2</sub> et des solutions solides Th<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (M = U, Pu), **2003**.
- [64] D. Bernache-Assolant, J-P. Bonnet, *Techniques de l'ingénieur*, **2005**.
- [65] T. Tsuji, *J. Alloys Compd*, **1998**, *271*, 391-394.
- [66] B. Arab-Chapelet, S. Grandjean, G. Nowogrocki, F. Abraham, *Journal of Nuclear Materials*, **2008**, *373*, 259-268.
- [67] N. Hingant, N. Clavier, N. Dacheux, N. Barre, S. Hubert, S. Obbade, F. Taborda, F. Abraham, *Journal of Nuclear Materials*, **2009**, *385*, 400-406.
- [68] N. Hingant, *Thèse de l'Université Paris-sud-XI d'orsay*, Synthèse, frittage et dissolution de solutions solides d'oxydes mixtes de thorium et d'uranium (IV): influence de la méthode de préparation du précurseur, **2008**.
- [69] F. Tocino, *Thèse de l'Université de Montpellier*, Contrôle microstructural des réactions rédox à l'interface solide/solution lors de la dissolution d'oxydes mixtes à base d'uranium (IV), **2015**.
- [70] J.S. Bae, W.K. Choo, C.H. Lee, *J. Eur. Ceram. Soc*, **2004**, *24*, 1291.
- [71] B.P. Mandal, M. Roy, V. Grover, A.K. Tyagi, *J. Appl. Phys.*, **2008**, *103*, 033506.
- [72] H. Yamamura, S. Takeda, K. Kakinuma, *J. Ceram. Soc.*, **2007**, *115*, 264.
- [73] C. Keller, U. Berndt, H. Engerer, L. Leitner, *J. Solid State Chem.*, **1972**, *4*, 453.
- [74] S.J. Hong, A.V. Virkar, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1995**, *78*, 433.
- [75] H. Kleykamp, *Journal of Nuclear Materials*, **1985**, *131*, 221-246.
- [76] J. Martinez, **2014**, S55503-DEL.
- [77] B. François, R. Delmas, G. Cizeron, W.O Kingery, *Rev. Metal*, **1967**, *64*, 1079-1083.
- [78] J. Noirot, *Monographie DEN, CEA.*, **2009**, 25-28.
- [79] G. Fantozzi, J-C. Nièpce, G. Bonnefont, *Dunod*, **2013**.
- [80] V. Bellière, G. Joorst, O. Stephan, F. M. F. DeGroot, B. M. Weckhuysen, *Journal of Physical Chemistry B*, **2006**, *110*, 9984-9990.
- [81] Y. Cherkaski, N. Clavier, L. Brissonneau, R. Podor, N. Dacheux, *Journal of the European Ceramic Society*, **2017**, *37*, 3381-3391.
- [82] J. Martinez, *Thèse de l'Université Montpellier*, Frittage des oxydes (U, Ce)O<sub>2</sub> et (U, Pu)O<sub>2</sub> : influence des paramètres physico-chimiques hérités de la préparation et de la conversion des précurseurs, **2014**.

**Chapitre 2.**  
**Etude multiparamétrique**  
**de la dissolution**



## Chapitre 2. Etude multiparamétrique de la dissolution

Comme cela a été mentionné en introduction, la dissolution des combustibles constitue une étape clef dans le cadre de leur retraitement. L'approche développée au cours de ce travail est qualifiée de « multi-échelle » car elle associe l'acquisition de mesures globales concernant les vitesses de dissolution dans différentes conditions au suivi des interfaces solide/solution en cours de dissolution (**Figure 29**).



**Figure 29.** Présentation générale de la méthodologie employée au cours de cette thèse pour l'étude de la cinétique de dissolution de matériaux céramiques.

Cette méthodologie, développée au sein du LIME, a été enrichie notamment par le suivi *operando* de la dissolution d'échantillons frittés d'oxydes à base d'actinides. Concernant la dissolution de matériaux oxydes modèles pour l'étude du recyclage de combustibles nucléaires usés, l'utilisation de cette méthodologie a donné lieu à plusieurs publications [1-8]. Les notions de bases utilisées et les outils employés dans le cadre des expériences de dissolution en vue de la détermination des vitesses de dissolution macroscopiques sont présentés ci-dessous.

## II.1. Approche macroscopique : étude multiparamétrique

### II.1.1. Formalisme utilisé

D'après la littérature, il existe de nombreuses études portant sur la dissolution et/ou la lixiviation de phases minérales, des matrices de confinement des déchets nucléaires à vie longue ou des combustibles nucléaires actuels du type  $\text{UO}_x$ . La majorité des résultats indique que la vitesse de dissolution en conditions de stockage est contrôlée par la décomposition

## Chapitre 2. Etude multiparamétrique de la dissolution

d'une espèce intermédiaire formée à l'interface solide/solution et appelée complexe activé [9-13]. Sur la base de ces études, le processus de dissolution, hors phénomènes de saturation, se déroule selon les trois étapes suivantes :

- Adsorption des espèces réactives présentes en solution à la surface du matériau ;
- Réactions entre les espèces adsorbées et les éléments constitutifs de la surface du matériau conduisant à la formation du complexe activé ;
- Désorption du complexe formé vers la solution.

La dernière étape étant la plus lente, elle constitue de ce fait l'étape cinétiquement limitante de la dissolution d'un solide.

Certains travaux rapportent également l'existence de mécanismes contrôlés par des phénomènes diffusifs, ou par des réactions rédox à l'interface solide/solution. Plusieurs théories ont été avancées pour décrire les mécanismes de dissolution et les vitesses des réactions impliquées. Elles sont fondées sur la théorie de l'état de transition [14], sur la chimie de coordination [12,13] ou sur une combinaison de ces deux approches [10,11]. Si les mécanismes de dissolution basés sur des réactions de surface sont majoritaires dans la littérature, plusieurs travaux reportent également des mécanismes contrôlés par des phénomènes diffusifs à l'interface solide/solution.

Les bases théoriques utilisées pour étudier la dissolution d'un matériau proviennent principalement du domaine des géosciences, et en particulier des travaux menés par Aagaard et Helgeson [14,15] portant sur l'hydrolyse de phases silicatées. Afin d'établir une expression de la vitesse de dissolution, ces auteurs ont décomposé le mécanisme de dissolution en une somme d'étapes élémentaires dont l'une d'elles est cinétiquement limitante. Parallèlement, Lasaga [16,17] a établi une expression de la vitesse de dissolution d'un minéral en suivant une approche tout à fait différente basée sur l'analyse des données expérimentales disponibles pour certains minéraux (essentiellement des phases silicatées). Il a ainsi pu mettre en évidence la dépendance de la vitesse de dissolution observée vis-à-vis de certains paramètres clefs tels que le pH, la température ou l'écart à l'équilibre thermodynamique. La vitesse de dissolution est alors définie par rapport à l'évolution de la concentration en solution des éléments constitutifs du minéral, selon l'équation (1) :

(1)

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{S}{V} v_i k$$

Où :  $C_i$  (mol.m<sup>-3</sup>) représente la concentration élémentaire en solution ;  
 $t$  (s) est la durée de dissolution ;  
 $S$  (m<sup>2</sup>) correspond à la surface réactive du minéral ;  
 $V$  (m<sup>3</sup>) est le volume de solution ;  
 $v_i$  est le coefficient stœchiométrique de l'élément  $i$  dans le minéral ;  
 $k$  (mol.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>) est la constante de vitesse.

Sur la base des nombreux résultats expérimentaux, Lasaga a constaté que la constante de vitesse de dissolution dépend de l'activité des protons en solution suivant :

$$k \propto (H^+)^{n_{H^+}} \quad (2)$$

L'ordre partiel de la réaction globale par rapport au proton,  $n_{H^+}$  prend généralement une valeur fractionnaire comprise entre 0,5 et 1 [18]. Cette valeur n'est pas liée au nombre de protons impliqués dans le mécanisme de dissolution, mais reproduit dans certains cas la pente de l'isotherme d'adsorption des protons à la surface du minéral dans le domaine des pH acides [19]. Une valeur d'ordre partiel fractionnaire reflète l'existence de plusieurs types de sites réactifs à la surface du minéral. Un ordre partiel par rapport aux ions hydroxyde peut également être déterminé de manière analogue en suivant l'évolution de la vitesse de dissolution en milieu basique. Pour de nombreuses phases minérales, la dépendance de la constante de vitesse vis-à-vis du pH suit une tendance similaire à la variation de solubilité, atteignant un minimum proche du point de charge nulle (PCN). Les ordres partiels peuvent être déterminés par méthode graphique. En effet, en milieu acide, en traçant la variation de  $\log R_L$  ( $R_L$  : vitesse de dissolution) en fonction de  $\log (H^+)$ , l'ordre partiel  $n$  est égal à la pente de la droite.

La température affecte également significativement la constante de vitesse le plus fréquemment selon la loi d'Arrhénius [18] :

$$k \propto \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (3)$$

Où :  $E_A$  (kJ.mol<sup>-1</sup>) est l'énergie d'activation apparente de la réaction globale ;  
 $T$  (K) est la température ;  
 $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ .

La détermination de l'énergie d'activation apparente de la réaction de dissolution a fait l'objet de nombreuses études dans le cas des phases minérales. Cette valeur est fréquemment



## Chapitre 2. Etude multiparamétrique de la dissolution

comprise entre 40 et 80 kJ.mol<sup>-1</sup> [18], ce qui est nettement supérieur à l'énergie d'activation apparente généralement associée à des phénomènes de transport en solution (de l'ordre de 20 kJ.mol<sup>-1</sup>) et nettement inférieur à l'énergie nécessaire à la rupture directe de liaisons chimiques au sein de cristaux (entre 160 et 400 kJ.mol<sup>-1</sup>) [20]. Cette valeur intermédiaire de l'énergie d'activation apparente de la réaction globale traduit le fait que le mécanisme de dissolution fait intervenir une étape d'adsorption des réactifs à la surface du solide au niveau des sites favorables. Ces valeurs sont donc considérées comme caractéristiques de mécanismes de dissolution contrôlés par des réactions de surface. Sur la base de l'équation (3), la variation de  $\ln(k)$  en fonction de  $(1/T)$  conduit à une pente égale à  $-E_A/R$  ce qui permet d'accéder à la valeur de  $E_A$ .

Les données expérimentales utilisées par Lasaga pour établir l'expression de la vitesse de dissolution ont le plus souvent été déterminées dans des conditions éloignées de l'établissement de l'équilibre thermodynamique. Afin de pouvoir utiliser cette loi dans des conditions proches de l'équilibre thermodynamique et l'appliquer à des problématiques environnementales d'altération de minéraux, Lasaga [18] a calculé la différence entre le taux de dissolution et de précipitation d'une phase minérale en fonction de l'énergie libre de réaction,  $\Delta_R G$ . En considérant que l'activité des protons et la température sont les seuls facteurs d'influence sur la constante de vitesse, il a obtenu l'équation (4) :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{S}{V} v_i k' \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) (H^+)^{n_{H^+}} \left(1 - \exp\frac{m\Delta_R G}{RT}\right) \quad (4)$$

et :

$$\Delta_R G = \Delta_R G^\circ + RT \ln Q = RT \ln \frac{Q}{K_{S^\circ}} \quad (5)$$

Où :  $Q$  représente le quotient d'activités de la réaction de dissolution ;  
 $K_{S^\circ}$  est la constante de solubilité standard de la phase minérale ;  
 $m$  est un nombre réel ( $m = 1$  correspondant à un mécanisme de dissolution contrôlé par la désorption d'un seul type de complexe activé) [21].

La grandeur  $\Delta_R G$  mesure donc l'écart à l'équilibre. La forme de l'équation (4) garantit que la vitesse de dissolution s'annule lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint ( $\Delta_R G = 0$ ), et que celle-ci est indépendante de  $\Delta_R G$  dans des conditions « suffisamment » éloignées de l'équilibre. L'expression obtenue par Lasaga, et en particulier la fonction  $f(\Delta_R G)$ , est similaire dans sa forme à celle proposée par Aagard et Helgeson [14] sur la base de la théorie de l'état de transition et faisant intervenir les variables d'avancement et d'affinité chimique de la réaction globale.

## Chapitre 2. Etude multiparamétrique de la dissolution

L'équation (4) a été généralisée par Lasaga [17] pour prendre en compte l'effet catalytique ou inhibiteur d'autres espèces,  $j$ , au sein du milieu de dissolution. L'équation suivante a alors été proposée :

$$\text{Rate} = S k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) (H^+)^{n_{H^+}} g(I) \Pi_j(j)^{n_j} f(\Delta_R G) \quad (6)$$

Dans cette expression générale de la vitesse de dissolution du minéral (exprimée en  $\text{mol.s}^{-1}$ ) :

$k_0$  ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) est la constante de vitesse ;

$g(I)$  traduit l'influence potentielle de la force ionique du milieu sur la vitesse de dissolution qui ne serait pas déjà prise en compte dans le terme produit des activités des espèces,  $\Pi_j(j)^{n_j}$ .

Il est important de noter que cette expression, sous forme d'un produit de fonctions impliquant un seul facteur d'influence, traduit le fait que chaque paramètre impacte indépendamment la vitesse de dissolution. Ce point doit être vérifié expérimentalement dans chaque étude cinétique de dissolution. Il n'est pas toujours aisé de distinguer l'influence d'espèces présentes en solution du terme  $f(\Delta_R G)$ , c'est pourquoi Lasaga [17] a recommandé de s'intéresser en premier lieu à la dépendance de la vitesse de dissolution par rapport à l'écart à l'équilibre (le moteur de la dissolution), puis de déterminer l'influence des autres termes introduits dans l'expression multiparamétrique de la vitesse dans des conditions suffisamment éloignées de ces conditions d'équilibre.

La simplicité de cette expression associée au fait qu'elle puisse décrire des situations variées en terme d'écart à l'équilibre tout en garantissant une continuité dans le calcul de la vitesse avec les lois de la thermodynamique, l'a rendue extrêmement usitée dans le domaine des géosciences. Cette loi a été implémentée dans la plupart des codes de calculs géochimiques couramment utilisés pour décrire la lixiviation de phases minérales ou de matrices de conditionnement des déchets nucléaires [22]. Le caractère « universel » de cette expression, et le fait qu'elle implique les principaux facteurs d'influence, permet en outre de structurer une étude de la cinétique de dissolution quel que soit le matériau envisagé.

L'expression de la vitesse de dissolution permet d'introduire le fait celle-ci ne dépend pas uniquement des conditions imposées par le milieu de dissolution, notamment la température, le pH et les activités des espèces présentes en solution mais aussi de paramètres relevant du solide en contact avec la solution. L'expression de la vitesse de dissolution prenant en compte cette influence des paramètres microstructuraux est présentée dans l'équation (7). Ces paramètres structuraux et microstructuraux présentent une influence

## Chapitre 2. Etude multiparamétrique de la dissolution

certaine sur la réactivité de l'interface solide/solution où s'opère la dissolution. Afin de limiter les problèmes liés à la réactivité du solide (et donc indirectement à sa microstructure), la méthode employée consiste à comparer les vitesses mesurées pour un matériau donné par unité de surface entre le fluide et le solide. Pour cela, il convient donc dans un premier temps de déterminer la surface réactive  $S$  de solide en contact de la solution. Cette dénomination montre que la totalité de la surface du solide n'est pas censée contribuer à la dissolution. Cette grandeur qui permet de normaliser les vitesses de dissolution, peut être évaluée par différentes techniques telles que l'adsorption de gaz par la méthode BET (dans le cas de poudre) [23-25], la micro-tomographie (minéraux poreux) [26], la microscopie par microscopie à force atomique (AFM) [27-29], l'interférométrie optique (VSI) [30-33] mais également le MEBE.

$$\text{Rate} = S k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) (H^+)^{n_{H^+}} g(I) \Pi_j (j)^{n_j} f(\Delta_R G) h(\text{microstructure}) \quad (7)$$

### II.1.2. Détermination des vitesses de dissolution

L'étude de la dissolution des matériaux frittés présentés précédemment a été réalisée en conditions statiques. Dans de telles conditions, une pastille de masse connue (comprise entre 150 et 200 mg) est placée au contact d'un volume connu ( $V = 25$  mL) de solution lixivante (solutions d'acide nitrique dans le cadre de ce travail) au sein d'un réacteur de dissolution en téflon. Des prélèvements de la solution de lixiviation sont réalisés à intervalles de temps réguliers afin d'analyser les concentrations élémentaires en solution. L'analyse est réalisée par ICP-AES dont la limite de détection permet d'atteindre de faibles concentrations, typiquement inférieures à  $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$  pour la plupart des éléments. Des prélèvements de 5 mL sont réalisés puis dilués dans de l'acide nitrique  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  lorsque la concentration élémentaire dépasse  $20 \text{ mg.L}^{-1}$ . Le volume de solution prélevé est de suite renouvelé par de l'acide nitrique à température et acidité correspondantes aux conditions de la dissolution considérée. La dissolution est étudiée sous agitation magnétique à 200 tours par minute, à différentes concentrations ( $C_{\text{HNO}_3} = 0,1 - 0,5 - 1 - 2 - 4 \text{ mol.L}^{-1}$ ) et températures (température ambiante,  $40^\circ\text{C}$  et  $60^\circ\text{C}$ ). L'intégrité de la pastille est préservée en la déposant sur une cage de téflon percée placée au-dessus du barreau aimanté, permettant ainsi la circulation de la solution de lixiviation tout en évitant tout contact entre la pastille et l'agitateur, qui pourrait conduire à sa dégradation par chocs mécaniques répétés.

## Chapitre 2. Etude multiparamétrique de la dissolution

A partir des concentrations élémentaires mesurées en solution, la masse de solide dissoute peut être calculée selon l'équation (9), selon :

$$m_i(t) = C_i(t) \times M_i \times V = \frac{C_i(t) \times V}{f_i \times m(t=0)} \quad (8)$$

Où :  $C_i(t)$  est la concentration de l'élément  $i$  au temps  $t$  ;  
 $V$  le volume de solution au contact du solide ;  
 $f_i$  la fraction massique de l'élément  $i$  dans le solide ;  
 $m(t=0)$  la masse initiale de la pastille.

Les mécanismes de dissolution impliquent le plus souvent des réactions siégeant aux interfaces solide/solution. Il apparaît alors essentiel de normaliser les grandeurs caractéristiques de la réaction de dissolution par rapport à la surface réactive du solide en contact avec la solution. En effet, cette normalisation va permettre de comparer les vitesses de dissolution obtenues pour plusieurs matériaux présentant diverses compositions et/ou microstructures. L'évolution de la réaction de dissolution est suivie par le relâchement d'un ou de plusieurs éléments constitutifs du solide au sein du lixiviat au cours de la dissolution. Il semble donc important de procéder à la normalisation des résultats obtenus par rapport à la surface réactive du matériau mais également par rapport à la fraction massique de l'élément considéré au sein du solide. La perte de masse normalisée, notée  $N_L(i)$ , déterminée à partir d'un élément  $i$  constitutif du solide (exprimée en  $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ ), est définie comme suit [34] :

$$N_L(i, t) = \frac{m_i(t)}{f_i \times S(t)} \quad (9)$$

Dans cette expression :

$f_i$  représente la fraction massique de l'élément  $i$  au sein du solide ;  
 $S$  la surface réactive (surface de contact entre le solide et la solution) en  $\text{m}^2$  ;  
 $m_i$  la masse de l'élément  $i$  mesurée en solution, en g.

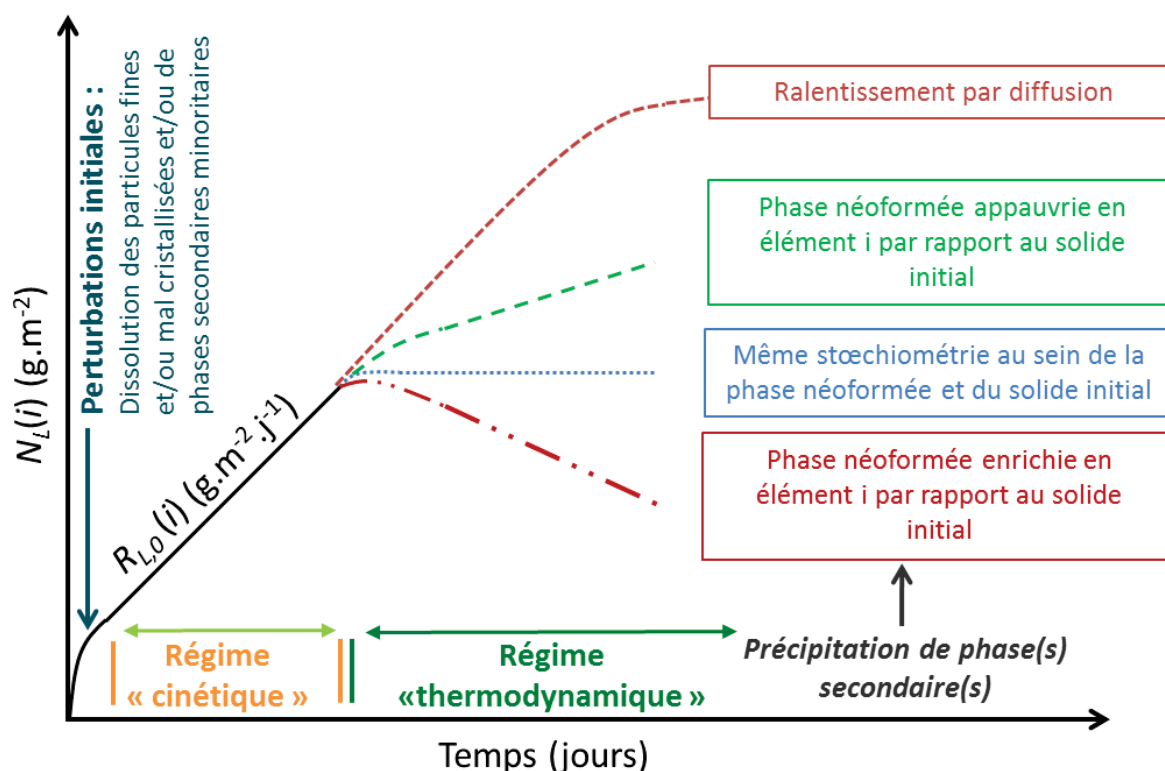
Dans le cadre de ce travail, la valeur de surface réactive a été calculée selon l'équation (10). Elle correspond à la surface du solide en contact de la solution. La surface spécifique ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) des pastilles a été déterminée via la méthode SESAM (Study of Evolving Surface Area by Microscopy, **Annexe G**), dont les principaux résultats ont été reportés dans le Chapitre 1. Pour tous les solides étudiés, la valeur de la surface spécifique a été évaluée préalablement à la mise en place des tests de dissolution.

$$S_{réactive}(t) = S_{spécifique} \times m(t) \quad (10)$$

Claparède *et al.* [3] ont démontré que la surface réactive peut évoluer au cours des expériences de dissolution sur des échantillons frittés, induisant rétroactivement une

augmentation significative de la vitesse de dissolution. Il est donc apparu important de prendre en compte une telle évolution microstructurale lors de la normalisation de la vitesse de dissolution. Or il est très délicat d'extraire la pastille de son réacteur au cours de la dissolution pour évaluer l'évolution de la surface spécifique en raison des perturbations potentielles que cela peut engendrer sur le système solide/solution. Dans un premier temps, la normalisation des vitesses de dissolution par la surface réactive a donc été effectuée en utilisant le produit de la surface spécifique initiale de la pastille par la masse restante de la pastille au temps  $t$  (équation (10)). Toutefois, pour certaines expériences impliquant le suivi de l'interface solide/solution par MEBE, la surface a été évaluée régulièrement par la méthode SESAM à partir des différents clichés enregistrés.

D'après la littérature, l'évolution de la perte de masse normalisée lors de la dissolution d'un solide est linéaire lorsque l'on se place dans des conditions éloignées de l'équilibre. L'allure généralement rencontrée lors d'un tel suivi temporel est représentée sur la **Figure 30** [35].



**Figure 30.** Représentation schématique de la perte normalisée d'un élément  $i$  au cours de la dissolution d'un matériau céramique (d'après Dacheux *et al.* [35]).

L'analyse de cette évolution montre que la perte de masse normalisée augmente très rapidement dans les premiers instants suivant la mise en contact du solide et de la solution.

## Chapitre 2. Etude multiparamétrique de la dissolution

Cette augmentation rapide, appelée aussi « pulse initial », peut résulter de la dissolution plus rapide de phases mal cristallisées à la surface du solide, de la présence de phases secondaires minoritaires plus solubles que le solide initial ou de la dissolution de particules nanométriques à la surface du matériau présentant une plus forte réactivité que le matériau lui-même. Ce « pulse initial » peut être limité par la mise en place d'une étape de lavage préalablement au test de dissolution.

Par la suite, en régime purement cinétique, une augmentation linéaire de la perte de masse normalisée est observée. Dans ce domaine éloigné des conditions de saturation de la solution par rapport aux phases néoformées, la fonction  $f(\Delta_R G)$  tend vers 1 dans l'expression multiparamétrique de la vitesse de dissolution (6). Ainsi, la vitesse de dissolution  $R_{L,0}$  ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ ) correspondant au régime purement cinétique peut être calculée selon :

$$R_L(i, t) = \frac{d N_L(i, t)}{d t} \quad (11)$$

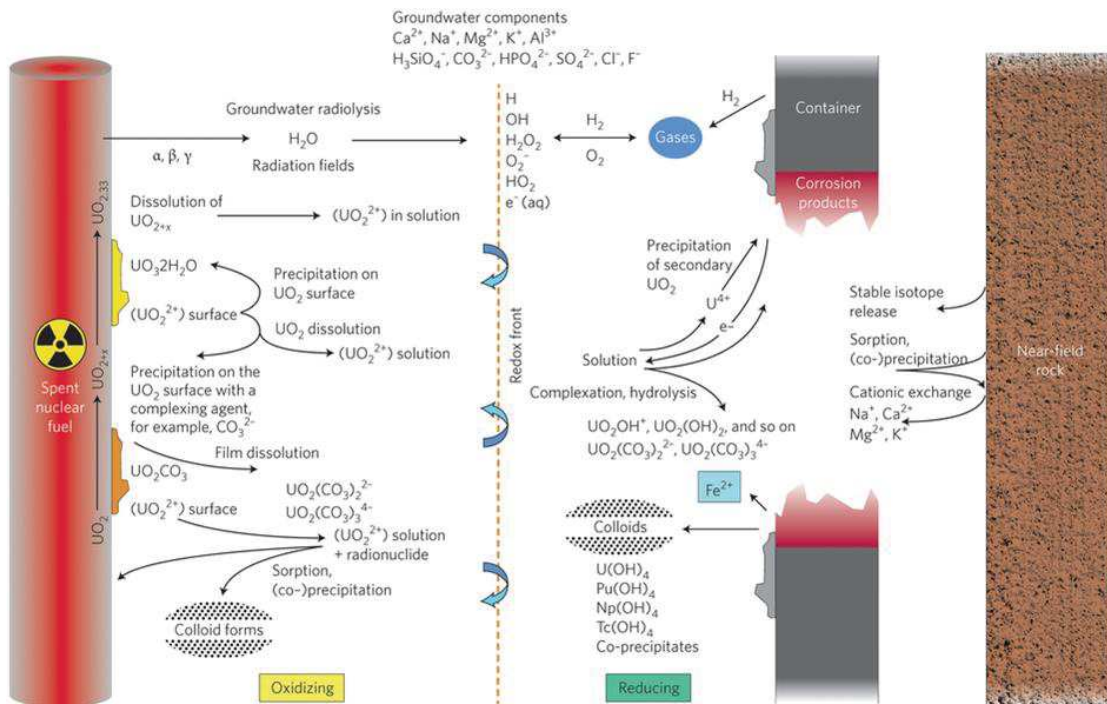
Une réaction de dissolution est généralement qualifiée de congruente lorsque les rapports stœchiométriques élémentaires au sein du matériau sont proches des rapports molaires élémentaires mesurés en solution et dans le matériau initial. Cette situation se traduit typiquement par  $1/3 \leq R_L(i)/R_L(j) \leq 3$  [35]. Dans le cas contraire, elle pourra être qualifiée d'incongruente. Cette notion d'incongruence peut résulter de deux cas principaux. Le premier réside dans la formation de phases secondaires en aval de la réaction de dissolution. Ces dernières présentant très fréquemment des stœchiométries différentes de celle relevée au sein du solide initial, les rapports molaires élémentaires en solution peuvent être alors fortement affectés. Le second cas est rencontré lorsque certains éléments occupent des positions cristallographiques particulières, parfois propices à un relâchement préférentiel. Cela peut conduire au relâchement plus important d'un élément chimique par rapport aux autres. Dans ce second cas, le caractère incongruent de la dissolution est associé à une dissolution sélective au sein du solide (*i.e.* relâchement préférentiel à partir du solide initial d'un élément par rapport aux autres).

Pour de plus longues durées de contact entre le solide et la solution, l'augmentation des concentrations élémentaires en solution associée à la progression de l'avancement de la réaction de dissolution peut entraîner la précipitation de phases néoformées secondaires dès lors que les produits de solubilité associés sont atteints. La réaction de dissolution est alors principalement contrôlée par l'établissement d'équilibres thermodynamiques. Enfin, la formation de ces phases et l'apparition de couches amorphes résultant de phénomènes locaux de saturation peuvent conduire à la formation d'une couche passivante à la surface du

matériau pouvant ralentir considérablement la vitesse de relâchement des éléments constitutifs du solide. Dans de telles conditions, la réaction de dissolution est alors contrôlée par des phénomènes diffusifs susceptibles de perturber la mesure réelle de la vitesse de dissolution normalisée.

### II.1.3. Cas du dioxyde d'uranium : état de l'art

La dissolution du dioxyde d'uranium a déjà été largement étudiée que ce soit en milieu nitrique dans le cadre du retraitement des combustibles nucléaires usés [36-45] ou au contact d'eaux souterraines afin d'évaluer leur comportement à long terme en conditions de stockage direct en formation géologique profonde [46-53]. La **Figure 31** regroupe les mécanismes régnant à l'interface solide/solution conduisant à l'altération du combustible usé. Cette figure montre que des conditions oxydantes règnent à l'interface combustible usé/solution, éventuellement imposées par les phénomènes de radiolyse de l'eau. Plus loin de l'interface, des conditions réductrices peuvent exister principalement en raison de la corrosion des conteneurs métalliques.



**Figure 31.** Mécanismes affectant l'altération du combustible usé en conditions de stockage en formation géologique profonde [52].

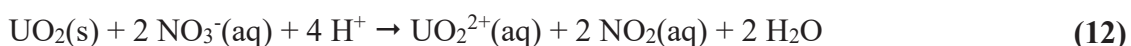
Dans cette représentation, l'oxydation de l'uranium (IV) en surface puis la mise en solution de l'uranium sous le degré d'oxydation (VI) est affectée par la composition de la

## Chapitre 2. Etude multiparamétrique de la dissolution

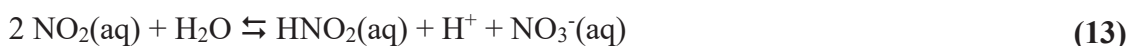
solution par la précipitation de différentes phases néoformées à la surface du combustible, voire par la formation de colloïdes. Le découplage de ces phénomènes et l'évaluation indépendante des cinétiques réactionnelles est complexe.

Dans le cadre du retraitement des combustibles nucléaires, il est admis que le relâchement des actinides et des produits de fission incorporés au sein de la matrice  $\text{UO}_2$  dépend de sa vitesse de dissolution. En effet, le combustible usé est constitué de près de 95 % en masse de  $\text{UO}_2$ , c'est pourquoi la plupart des études multiparamétriques de la dissolution reportées dans la littérature portent sur le pôle pur  $\text{UO}_2$ . L'oxydation en surface du dioxyde d'uranium conduit à la formation d'uranium (VI) bien plus soluble que l'uranium (IV). La cinétique d'oxydation de l'uranium à la surface de  $\text{UO}_2$  (en milieu aqueux) est difficilement dissociable de la vitesse globale de la dissolution. Malgré cela, il est tout de même admis que la réaction d'oxydo-réduction intervenant à l'interface solide/solution entre U(IV) et les espèces présentes en solution, contrôle la cinétique de la réaction globale de dissolution de  $\text{UO}_2$ . Ce phénomène a été mis en évidence par Nicol *et al.* [54,55]. En effet, ces auteurs ont montré, à l'aide de mesures électrochimiques, que l'étape cinétiquement limitante dans le processus de dissolution de  $\text{UO}_2$  est une réaction d'oxydo-réduction à l'interface solide/solution que ce soit en milieu acide ou en présence d'ions carbonate.

La dissolution de  $\text{UO}_2$  en milieu nitrique est également cinétiquement contrôlée par des réactions redox intervenant à l'interface solide/solution. Ikeda *et al.* [38] ont notamment pu démontrer cette affirmation grâce à des analyses par RMN de l'oxygène  $^{17}\text{O}$ . En effet, ils n'ont pas observé de rupture des liaisons  $\text{U}=\text{O}$  lors du passage de  $\text{UO}_2^{2+}$  en solution. Le mécanisme proposé réside dans l'oxydation de l'uranium (IV) à la surface du matériau par les ions nitrate selon l'équation bilan (12) :

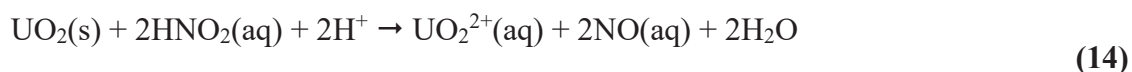


D'après la littérature [38], cette réaction est considérée comme lente. Cependant la production de  $\text{NO}_2$ , en tant que produit de la réaction, conduit à la formation d'acide nitreux  $\text{HNO}_2(\text{aq})$ . Cette espèce est identifiée comme oxydante vis-à-vis de l'uranium (IV), selon les réactions ((13) et (14)) suivantes :

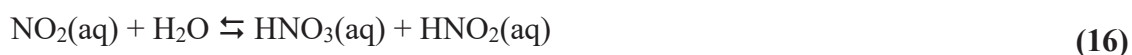
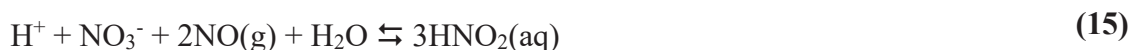




## Chapitre 2. Etude multiparamétrique de la dissolution



La réaction (14) est qualifiée « d'autocatalytique » car sa vitesse est élevée par rapport à celle de la réaction (12) et qu'elle produit du monoxyde d'azote  $\text{NO}(\text{g})$  qui conduit lui-même à la formation de  $\text{HNO}_2(\text{aq})$  dans l'acide nitrique faiblement concentré ( $C_{\text{HNO}_3} > 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) selon la réaction (15) ou concentré selon la réaction (16) [39,40] :



Fukusawa *et al.* [37] ont étudié la formation de l'acide nitreux lors de la dissolution de pastilles de  $\text{UO}_2$  dans l'acide nitrique. Ils ont démontré que la concentration d'uranyle formé au cours de la réaction augmentait proportionnellement avec la quantité d'acide nitreux. De plus, Taylor *et al.* [43] ont observé que la vitesse de dissolution de l'uranium augmentait en présence d'ions nitrite. En revanche, l'utilisation d'agents anti-nitreux, tel que le nitrate d'hydrazinium engendre une diminution de la vitesse de dissolution de l'uranium [41]. L'acide nitreux joue donc un rôle prépondérant sur la vitesse de dissolution de  $\text{UO}_2$  en milieu acide nitrique [37,41,43,56,57].

La plupart des études menées sur les cinétiques de dissolution de  $\text{UO}_2$  ont été réalisées avec des solutions d'acide nitrique concentrées (typiquement entre 4 et 10  $\text{mol.L}^{-1}$ ) et à des températures élevées (entre 60 et 95°C) [58,59]. Ces conditions agressives conduisent à une dissolution rapide et complète des échantillons de  $\text{UO}_2$  (pastilles ou poudres) suivant la réaction (14). Dans ces conditions, le mécanisme de dissolution prépondérant consiste en une réaction catalysée intervenant à l'interface solide/liquide dans un système triphasique mettant également en jeu des espèces gazeuses. Ce phénomène rend difficile la comparaison des données cinétiques déterminées à partir de protocoles expérimentaux tous différents (conditions statiques ou dynamiques, avec ou sans agitation...) impliquant des échantillons de  $\text{UO}_2$  de structures et de microstructures variées. Ainsi, dans une publication récente, Marc *et al.* [58] ont reporté des énergies d'activation (50 à 85,2  $\text{kJ.mol}^{-1}$ ) associées à la réaction de dissolution de  $\text{UO}_2$  dans  $\text{HNO}_3$  8  $\text{mol.L}^{-1}$  pour une gamme de températures comprises entre 60 et 110°C. De plus, l'ordre partiel de la réaction associée à la concentration d'acide nitrique est compris entre 2,3 et 3,3 pour des températures variant de 95 à 100°C. La variation de ces valeurs peut être reliée aux difficultés rencontrées pour mesurer la concentration des espèces

## Chapitre 2. Etude multiparamétrique de la dissolution

mises en jeu dans le mécanisme de dissolution. De plus, la littérature reporte une modification de l'interface solide/liquide en cours de dissolution associée à une attaque hétérogène du solide [36,42,43,60].

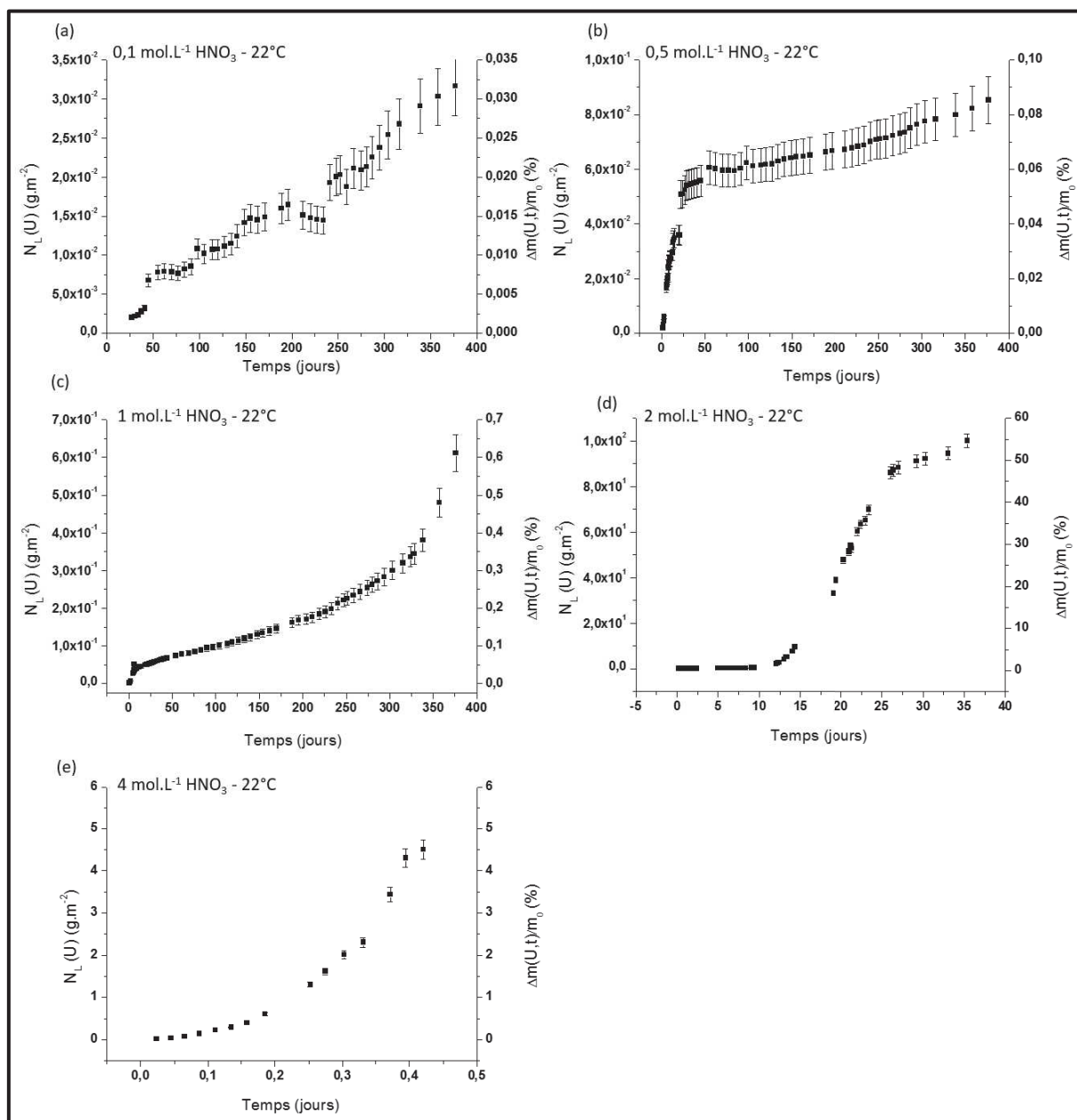
Cette étude bibliographique met en évidence l'absence d'un jeu de données comparables concernant les études de dissolution de  $\text{UO}_2$  dans des conditions de dissolution situées entre des milieux très acides et oxydants, rencontrées dans le cadre du retraitement du combustible usé et des milieux plutôt réducteurs siégeant généralement dans des conditions de stockage direct du combustible usé. En effet, la dissolution de  $\text{UO}_2$  dans des solutions d'acide nitrique faiblement concentrées n'a été que très peu étudiée alors qu'une étude complète permettrait d'améliorer la compréhension des mécanismes de dissolution en se focalisant sur le début du processus de dissolution contrôlé par la réaction (12). C'est pourquoi l'étude multiparamétrique de la dissolution de  $\text{UO}_2$  menée dans le cadre de ce travail a concerné de larges amplitudes de concentrations d'acide nitrique (0,1 à 4 mol.L<sup>-1</sup>) et des températures s'échelonnant de 22 à 60°C. L'accent a porté sur la détermination des vitesses de dissolution normalisées au cours du régime cinétique (vitesse de dissolution constante) afin d'assurer un meilleur contrôle des facteurs présentant un impact sur les mécanismes de dissolution.

### II.2. Etude macroscopique de la dissolution de $\text{UO}_2$

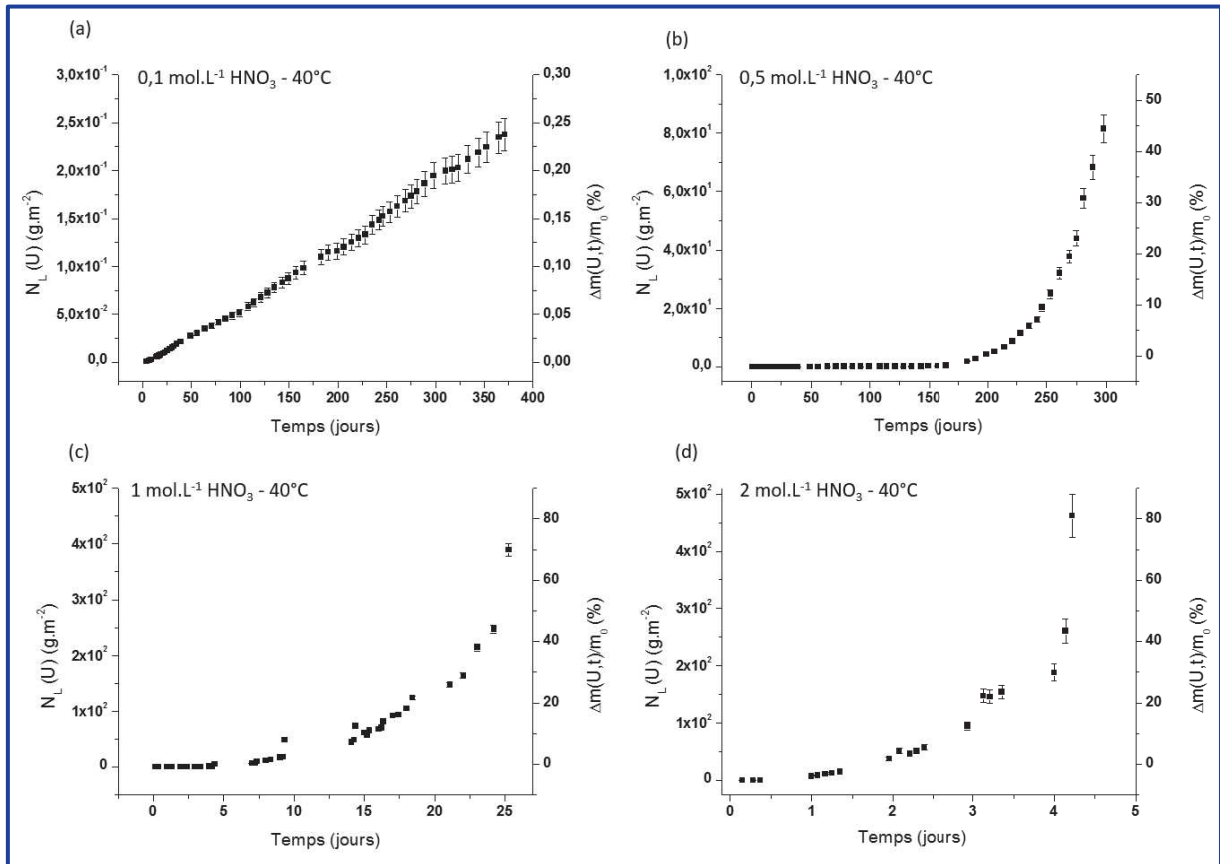
#### II.2.1. Description des différents domaines observés lors de la dissolution de $\text{UO}_2$

Afin d'évaluer l'impact lié à la présence des produits de fission sur les mécanismes et les cinétiques de dissolution de  $\text{UO}_2$ , la vitesse de dissolution des échantillons incorporant les produits de fission a été comparée à celle obtenue dans les mêmes conditions dans le cas du dioxyde d'uranium non dopé ; ce dernier servant de composé de référence lors de cette étude. Les résultats principaux obtenus sur ce système de référence sont présentés ci-dessous.

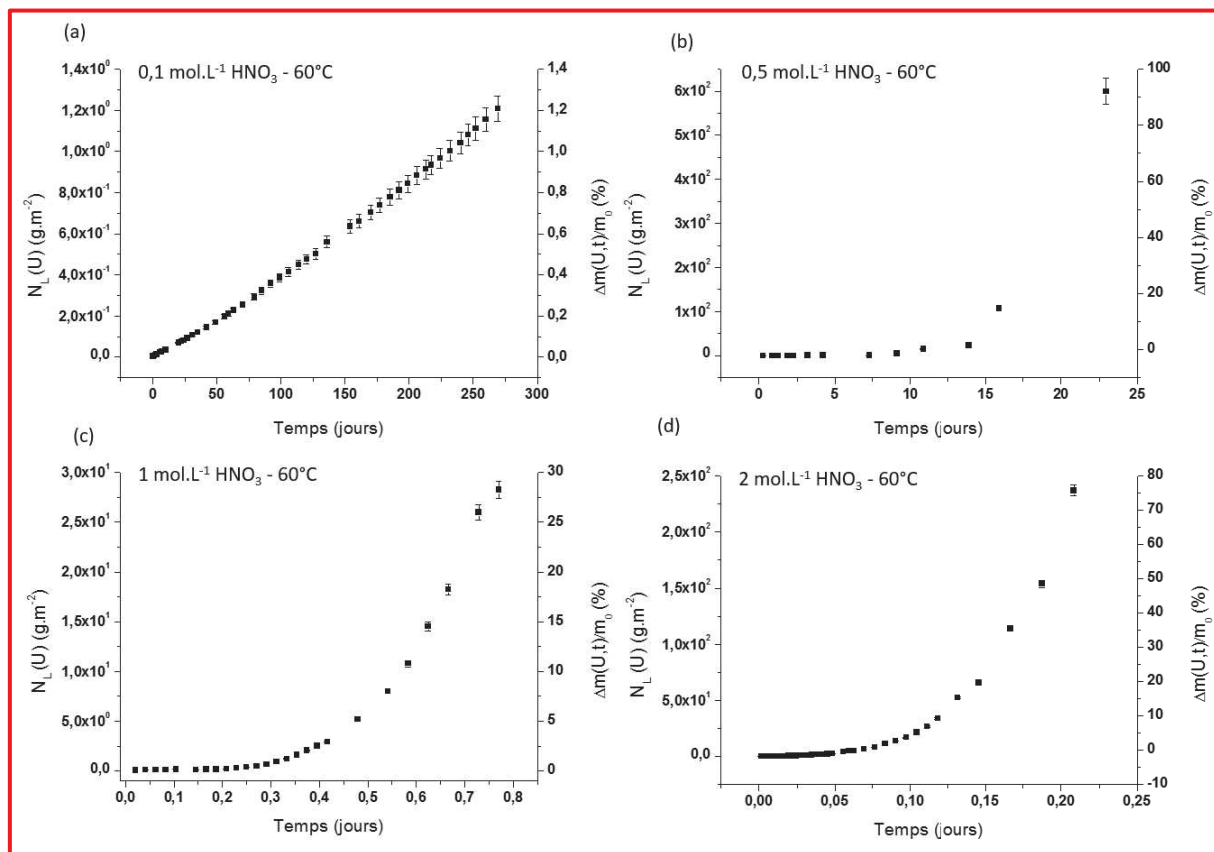
Dans le but de mettre en évidence l'influence de la concentration en acide nitrique et de la température sur l'évolution des pertes de masse normalisées en uranium ( $N_L(\text{U})$ ), divers tests de dissolution ont été menés en conditions statiques à différentes concentrations (0,1 – 0,5 – 1 – 2 – 4 mol.L<sup>-1</sup>) et températures (22 – 40 – 60°C). Les **Figure 32**, **Figure 33** et **Figure 34** représentent les évolutions de la perte de masse normalisée,  $N_L(\text{U})$ , et de la perte de masse relative,  $\Delta m(\text{U},t)/m_0$  (%), relevées lors de la dissolution de pastille de  $\text{UO}_2$  dans les différentes conditions étudiées au cours de ce travail.



**Figure 32.** Evolutions des pertes de masse normalisées  $N_L(U,t)$  (g.m<sup>-2</sup>) (axe de gauche) et des masses relatives de dioxyde d'uranium dissous ( $\Delta m(U,t)/m_0$  en %) (axe de droite) relevées lors de la dissolution d'échantillons frittés de UO<sub>2</sub> à température ambiante pour différentes concentrations d'acide nitrique (0,1 – 0,5 – 1 – 2 – 4 mol.L<sup>-1</sup>).

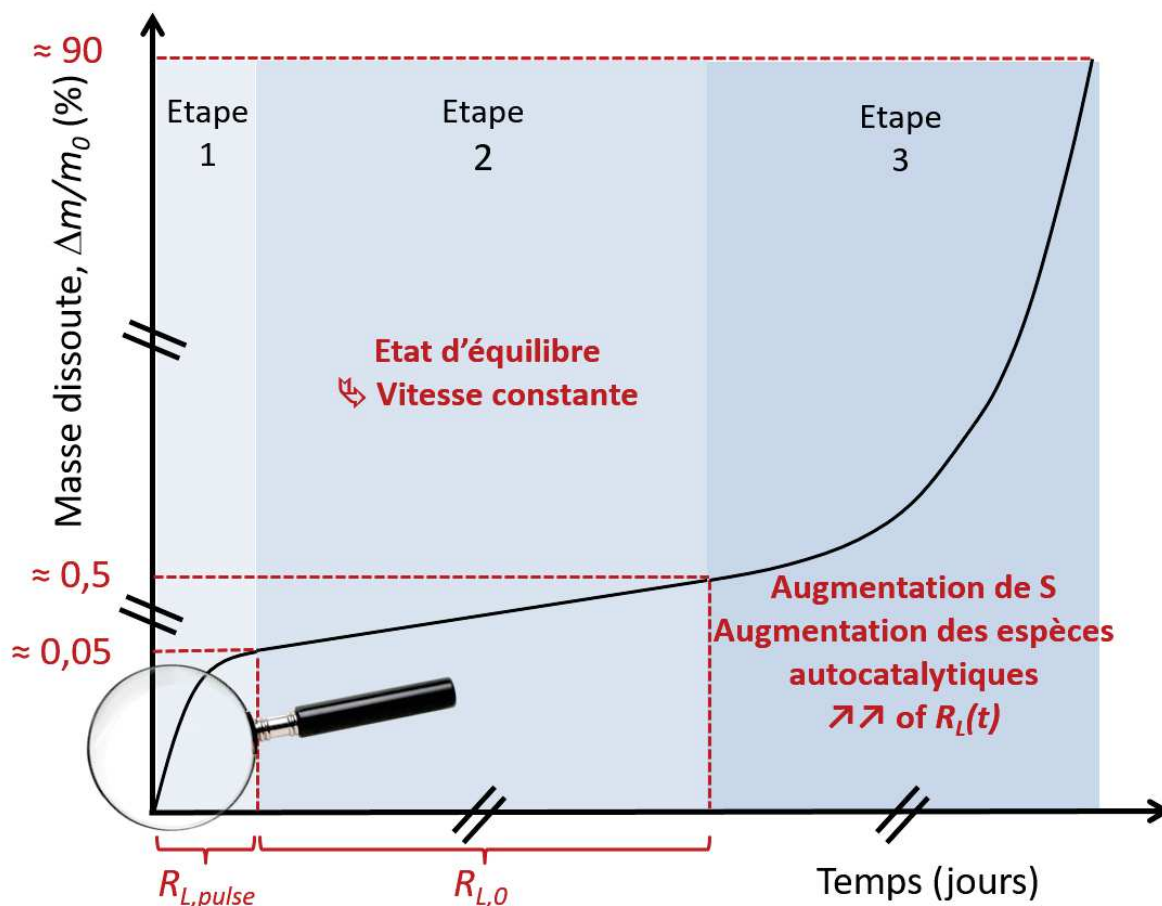


**Figure 33.** Evolutions de la perte de masse normalisée  $N_L(U,t)$  (g.m<sup>-2</sup>) (axe de gauche) et des masses relatives de dioxyde d'uranium dissous ( $\Delta m(U,t)/m_0$  en %) (axe de droite) relevées lors de la dissolution d'échantillons frittés de UO<sub>2</sub> à 40°C pour différentes concentrations d'acide nitrique (0,1 – 0,5 – 1 – 2 mol.L<sup>-1</sup>).



**Figure 34.** Evolutions de la perte de masse normalisée  $N_L(U,t)$  ( $\text{g.m}^{-2}$ ) (axe de gauche) et des masses relatives de dioxyde d'uranium dissous ( $\Delta m(U,t)/m_0$  en %) (axe de droite) relevées lors de la dissolution d'échantillons frittés de  $\text{UO}_2$  à  $60^\circ\text{C}$  pour différentes concentrations d'acide nitrique ( $0,1 - 0,5 - 1 - 2 \text{ mol.L}^{-1}$ ).

L'analyse des différentes courbes obtenues permet de mettre en évidence des similitudes dans le comportement de l'uranium lors de la dissolution des différentes pastilles de  $\text{UO}_2$  en milieu nitrique. En effet, l'évolution de la perte de masse normalisée en uranium suit une tendance constituée de trois étapes (trois régimes cinétiques) schématiquement représentées sur la **Figure 35**.



**Figure 35.** Représentation schématique de l'évolution en trois étapes de la masse d'uranium dissoute en milieu nitrique observée dans le cadre de ce travail.

L'allure des courbes présentées sur les **Figure 32**, **Figure 33** et **Figure 34** varie selon les conditions de dissolution considérées. Cette variabilité de l'allure des courbes peut être expliquée par des différences dans la durée de chaque régime cinétique présenté sur la **Figure 35** mais également par l'état d'avancement de la dissolution au moment où l'expérience a été stoppée. C'est pour cette raison que les trois régimes cinétiques présentés sur la **Figure 35** ne sont pas systématiquement observés sur les courbes de dissolution obtenues sur les **Figure 32**, **Figure 33** et **Figure 34**.

Le premier régime cinétique, correspondant à un pulse initial, observé pour  $\Delta m/m_0 < 0,05$  %, est clairement mis en évidence à température ambiante sur la **Figure 32 (b)** ( $\text{HNO}_3$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ) et dans une moindre mesure sur la **Figure 32 (c)** ( $\text{HNO}_3$   $1 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Cette étape est donc plus facilement observable pour les faibles concentrations et températures du fait d'une contribution plus importante de ce pulse (corrélativement à une vitesse de dissolution plus lente du matériau). Dans le cas de la **Figure 32 (a)**, seulement  $0,04$  % du matériau a été

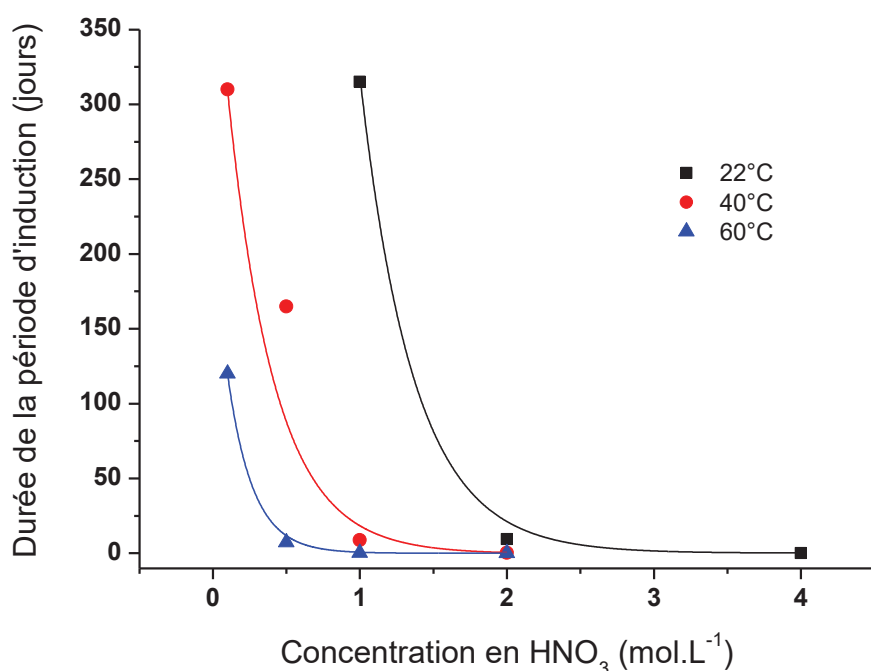
## Chapitre 2. Etude multiparamétrique de la dissolution

dissous dans  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  à température ambiante à l'issue de cette première étape. Dans ces conditions, la dissolution correspond donc à ce régime cinétique, et devrait être nommée  $R_{L,pulse}$  (U) ( $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ). Ce régime cinétique a été peu renseigné dans les études précédentes traitant de la dissolution de  $\text{UO}_2$  en milieu nitrique, notamment parce que de nombreuses expérimentations ont été réalisées dans des solutions d'acide nitrique concentré (entre 2 et  $14 \text{ mol.L}^{-1}$ ) comme l'indiquent Marc *et al.* [58]. A température ambiante, ce régime cinétique a été observé uniquement pour des concentrations d'acide nitrique inférieures ou égales à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Ce phénomène initial représente un très faible relâchement d'uranium en solution. Aussi, des conditions oxydantes et très agressives conduisent à une dissolution rapide de la pastille et ne permettent pas d'observer la contribution liée à la présence d'une surface plus réactive [46]. Cependant, Bruno *et al.* [46] ont observé ce régime cinétique lors de la dissolution de  $\text{UO}_2$  sous atmosphère réductrice. Ce relâchement important d'uranium aux temps courts de dissolution a été imputé à la présence d'une couche d'uranium oxydé du type  $\text{UO}_{2+x}$  à la surface de la pastille ; couche qu'il est impossible d'éviter à la surface des échantillons selon ces auteurs. Dans le cadre de cette étude, les pastilles synthétisées ont été stockées sous air, la présence d'une couche oxydée en surface est donc inévitable. Heisbourg *et al.* [61] ont également souligné la présence de vitesses de dissolution plus élevées pour les temps courts lors de l'étude de la dissolution d'échantillons pulvérulents de  $\text{Th}_{0,76}\text{U}_{0,24}\text{O}_2$ . Les auteurs ont attribué ce relâchement initial préférentiel à la présence potentielle de phases minoritaires à base d'uranium (VI). Au cours de ce travail, ce premier régime cinétique a donc été systématiquement observé lorsque la vitesse de dissolution normalisée de  $\text{UO}_2$  était plus faible que celle des phases minoritaires présentes à la surface de l'échantillon, ce qui était le cas dans les solutions d'acide nitrique les plus faibles et pour de faibles températures.

Le second régime cinétique, présenté sur la **Figure 35**, a été observé pour chaque test de dissolution réalisé. Il est typiquement associé à une perte de masse relative comprise entre 0,05 % et 0,5 %. Cette étape est appelée période d'induction. Il s'agit d'un état quasi stationnaire au cours duquel la vitesse de dissolution normalisée, notée  $R_{L,0}$  (U) ( $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ) est constante. Même si cette période est observée pour toutes les conditions étudiées, sa durée est fortement diminuée pour les conditions les plus agressives. En effet, alors que cette étape est observée à l'issue du pulse initial (50 jours) et jusqu'à la fin de l'expérience dans  $\text{HNO}_3$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  et à température ambiante (**Figure 32 (b)**), elle est réduite à seulement 10 jours dans  $\text{HNO}_3$   $2 \text{ mol.L}^{-1}$  (**Figure 32 (d)**). En résumé, la variation de la durée de cette période d'induction en fonction de la concentration en  $\text{HNO}_3$  est présentée sur la **Figure 36** pour les



différentes températures examinées au cours de ce travail. Il est important de signaler que toutes les vitesses de dissolution normalisées  $R_{L,0}$  (U) ont été déterminées au cours de ce régime cinétique, régime au cours duquel l'évolution de  $N_L$  (U,t) apparaît comme lente par rapport au régime cinétique ultérieur, comme cela peut être observé sur les **Figure 32 (d), (e), Figure 33 (b), (c), (d), Figure 34 (b), (c) et (d)**, respectivement avant 9,4 – 0,2 – 165 – 9 – 0,4 – 7,3 – 0,3 et 0,02 jours de dissolution.



**Figure 36.** Variation de la durée de la période d'induction observée lors de la dissolution de pastilles de UO<sub>2</sub> en fonction de la concentration d'acide nitrique pour différentes températures.

Cette période d'induction a déjà été reportée dans la littérature par différents auteurs [44,62,63] lors de la dissolution de UO<sub>2</sub> ou de carbures d'uranium dans des solutions concentrées d'acide nitrique ( $C_{HNO_3} \geq 2$  mol.L<sup>-1</sup>). En considérant que le mécanisme de dissolution est gouverné par une réaction autocatalytique, comme cela est largement admis dans la littérature [36-39,43,58,62], cette étape correspond à une accumulation en solution des espèces azotées catalysant la réaction de dissolution. Lorsqu'une concentration suffisante de ces espèces est atteinte en solution, la vitesse de dissolution augmente, produisant les espèces catalytiques de plus en plus rapidement. A l'issue de la période d'induction, la vitesse de dissolution augmente de façon continue avec la durée de dissolution. En considérant un mécanisme autocatalytique, la concentration nécessaire en espèces autocatalytiques pour

## Chapitre 2. Etude multiparamétrique de la dissolution

observer ce changement de mécanisme dépend de la quantité d'uranium solubilisé (systématiquement aux alentours de 0,5 % lors de ce travail). Pour toutes les conditions examinées au cours de ce travail, la concentration d'uranium en solution associée à la fin de la période d'induction était systématiquement comprise entre 1 et  $1,6 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>.

Les vitesses de dissolution normalisées,  $R_{L,0}$  (U) déterminées lors des expériences de dissolution de UO<sub>2</sub> menées à différentes températures et concentrations d'acide nitrique sont présentées dans le **Tableau 11**. Y figurent également les pertes de masse relative, les concentrations en uranium  $C_U$  (mol.L<sup>-1</sup>) atteintes à la fin de la période d'induction ainsi que les masses dissoutes à la fin de l'expérience.

**Tableau 11.** Vitesses de dissolution normalisées  $R_{L,0}$  (g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup>) associées à la période d'induction, durées de la période d'induction (jours) et concentration d'uranium  $C_U$  (mol.L<sup>-1</sup>) en solution à l'issue de la période d'induction, pertes de masse relative  $\Delta m(U,t)/m_0$  (%) à l'issue de la période d'induction et à la fin des expériences, mesurées pour différentes températures et concentrations d'acide nitrique.

	0,1 M	0,5 M	1 M	2 M	4 M
<b>22°C</b>					
$R_{L,0}$ (U) (g.m <sup>-2</sup> .j <sup>-1</sup> )	$(6,7 \pm 0,3) \times 10^{-5}$ *	$(8,0 \pm 0,2) \times 10^{-5}$	$(1,3 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$(6,0 \pm 0,2) \times 10^{-2}$	$2,9 \pm 0,2$
$\Delta m(U,t)/m_0$ (%) à la fin du régime permanent	0,04	0,09	0,41	0,47	0,42
Durée (jours)	>> 375	> 375	339	9,36	0,16
$C_U$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$1,0 \times 10^{-5}$	$2,6 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-4}$
$\Delta m(U,t)/m_0$ (%) en fin de dissolution				51,7	4,59
<b>40°C</b>					
$R_{L,0}$ (U) (g.m <sup>-2</sup> .j <sup>-1</sup> )	$(6,5 \pm 0,1) \times 10^{-4}$	$(9,3 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$(1,2 \pm 0,1) \times 10^{-1}$	$1,8 \pm 0,3$	N.D.
$\Delta m(U,t)/m_0$ (%) à la fin du régime permanent	0,25	0,43	0,44	0,52	N.D.
Durée (jours)	> 375	165	8,80	0,37	N.D.
$C_U$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$7,4 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^{-4}$	N.D.
$\Delta m(U,t)/m_0$ (%) en fin de dissolution		46,5	80,6	83,2	N.D.
<b>60°C</b>					
$R_{L,0}$ (U) (g.m <sup>-2</sup> .j <sup>-1</sup> )	$(3,3 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$(5,4 \pm 0,1) \times 10^{-2}$	$(3,2 \pm 0,1) \times 10^{-1}$	$22 \pm 2$	N.D.
$\Delta m(U,t)/m_0$ (%) à la fin du régime permanent	0,51	0,45	0,52	0,42	N.D.
Durée (jours)	120	7,29	0,27	0,02	N.D.
$C_U$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$1,4 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-4}$	N.D.
$\Delta m(U,t)/m_0$ (%) en fin de dissolution	1,3	86,5	23,2	71,8	N.D.
*Valeur correspondant à $R_{L,pulse}$					

## Chapitre 2. Etude multiparamétrique de la dissolution

L'augmentation continue de la vitesse de dissolution observée au cours du troisième régime cinétique (**Figure 35**) peut également être expliquée par une augmentation significative de la surface réactive de la pastille en cours de dissolution. Cet impact a déjà été mis en évidence par Taylor *et al.* [43], Fukasawa et Osawa [36] et Fukasawa *et al.* [37]. Ces auteurs ont démontré que l'augmentation maximale de la surface est atteinte pour une perte de masse relative de solide comprise entre 20 et 40%. Par la suite, la surface réactive du solide en contact avec la solution commence à diminuer du fait de la diminution de la masse du solide restant en contact avec la solution (Equation (10)). Dans ces conditions, l'évolution de la surface de la pastille au cours de la dissolution mérite donc d'être étudiée de manière détaillée. Cette étude sera présentée dans la dernière partie du manuscrit. En revanche, les vitesses de dissolution normalisées,  $R_{L,0}$  (U) présentées dans le **Tableau 11** ont toutes été déterminées au cours du second régime cinétique, donc pour des pertes de masse relatives inférieures à 0,5 %. Elles correspondent donc à un domaine pour lequel la surface réactive de la pastille et les concentrations des espèces présentes dans le milieu réactionnel n'ont que très peu évolué.

### II.2.2. Effet de la concentration d'acide nitrique sur la vitesse de dissolution de $UO_2$

Comme cela a été présenté dans le **Tableau 11**, l'influence de la concentration d'acide nitrique sur la vitesse de dissolution normalisée de  $UO_2$  a été étudiée pour différentes températures (22 – 40 – 60°C). Comme cela était escompté, plus la concentration en acide nitrique augmente, plus la vitesse de dissolution normalisée  $R_{L,0}$  (U) augmente. A titre d'exemple, pour une température de 40°C, cette vitesse atteint  $R_{L,0}$  (U) =  $(9,3 \pm 0,1) \times 10^{-3}$  g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup> dans  $HNO_3$  0,5 mol.L<sup>-1</sup>, valeur 15 fois plus élevée que celle mesurée dans  $HNO_3$  0,1 mol.L<sup>-1</sup> ( $R_{L,0}$  (U) =  $(6,3 \pm 0,1) \times 10^{-4}$  g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup>). Il en est de même lors de la comparaison des résultats obtenus dans  $HNO_3$  2 mol.L<sup>-1</sup> ( $R_{L,0}$  (U) =  $1,8 \pm 0,3$  g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup>) et  $HNO_3$  1 mol.L<sup>-1</sup> ( $R_{L,0}$  (U) =  $(1,2 \pm 0,1) \times 10^{-1}$  g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup>).

Dans le but de comparer les résultats obtenus au cours de cette étude avec ceux reportés dans la littérature, l'équation (17) permettant de décrire l'influence de la concentration d'acide nitrique sur la vitesse de dissolution normalisée a également été utilisée.

## Chapitre 2. Etude multiparamétrique de la dissolution

$$R_{L,0} = k' \times C_N^{n_H} \quad (17)$$

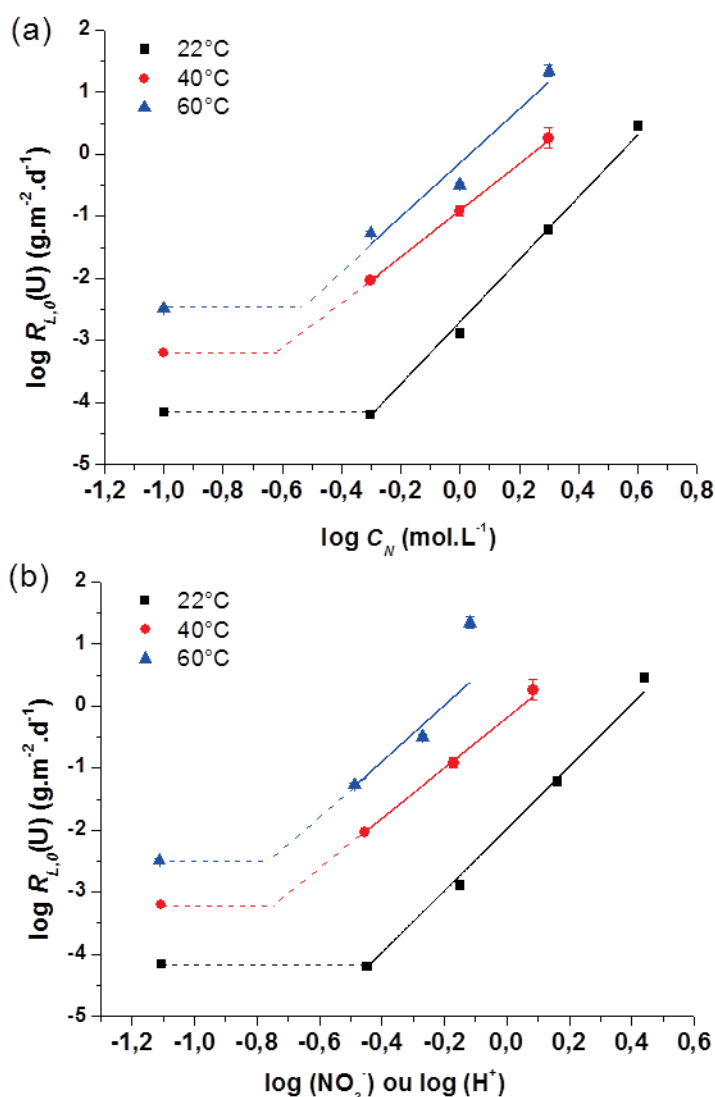
Dans cette expression,  $C_N$  (mol.L<sup>-1</sup>) représente la concentration totale en espèces azotées. Dans ce cas, le paramètre  $n_H$  ne correspond pas à l'ordre partiel de la réaction de dissolution par rapport à une des espèces spécifiques, mais à l'ordre partiel global de la réaction. Les régressions linéaires obtenues à partir des variations de  $\log R_{L,0}$  (U) en fonction du  $\log C_N$  sont présentées sur la **Figure 37 (a)** tandis que les valeurs des paramètres  $k'$  et  $n$  associés sont consignées dans le **Tableau 12**.

De plus, en considérant que les activités en proton et en ion nitrate ne sont pas significativement différentes des activités initiales au cours de la période d'induction, l'influence de la concentration en acide nitrique sur les vitesses de dissolution normalisées peut être décrite par l'équation (18) :

$$R_{L,0} = k \times (H^+)^{n_H} (NO_3^-)^{n_{NO_3}} \quad (18)$$

De plus, afin de respecter l'électroneutralité de la solution d'acide nitrique, l'activité en protons ( $H^+$ ) doit être égale à celle en ions nitrate ( $NO_3^-$ ). Ainsi, la régression linéaire obtenue lors du tracé de la variation de  $\log (R_{L,0})$  en fonction de  $\log (H^+)$  ou de  $\log (NO_3^-)$  permet de déterminer la valeur de  $k$  et la somme des deux ordres partiels  $n_H + n_{NO_3}$ . Les régressions linéaires obtenues à partir des variations de  $\log R_{L,0}$  (U) en fonction de  $\log (H^+)$  (numériquement égal à  $\log (NO_3^-)$ ) sont reportées sur la **Figure 37 (b)** tandis que les sommes des ordres partiels  $n_H + n_{NO_3}$  ainsi que les constantes de vitesse,  $k$  (g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup>) associées sont fournies dans le **Tableau 12**.

Pour cette étude, les molarités des espèces  $HNO_3$ ,  $NO_3^-$  et  $H^+$  ont été calculées à différentes températures à partir de la concentration initiale d'acide nitrique en utilisant le logiciel de spéciation PHREEQC-2 [64] associé à la base de données LLNL-TDB [65]. Dans cette base de données, la valeur de  $\log K^\circ$  (298 K) associée à l'équilibre de protonation  $H^+ + NO_3^- \rightleftharpoons HNO_3$  atteint -1,3025 tandis que l'enthalpie de réaction est de 16,8155 kJ.mol<sup>-1</sup>. La conversion molarité/molalité a été réalisée en utilisant la densité des solutions de  $HNO_3$  à 0,1 – 0,5 – 1 – 2 et 4 mol.L<sup>-1</sup> à la température correspondante calculée selon Novotny et Söhnel [66]. Les corrections des activités ont été réalisées en utilisant la théorie de l'interaction spécifique implémentée (SIT) dans PHREEQC-2 et  $\epsilon(H^+, NO_3^-) = 0,07 \pm 0,01$  kg.mol<sup>-1</sup>.



**Figure 37.** (a) Variations de  $\log R_{L,0}(U)$  en fonction de  $\log C_N$  (concentration totale d'azote en solution, exprimée en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) et en fonction de  $\log(H^+)$  ou  $\log(\text{NO}_3^-)$  (b) obtenues lors de tests de dissolution d'échantillons frittés de  $\text{UO}_2$  réalisés dans  $\text{HNO}_3$  0,1 – 0,5 – 1 – 2 et 4  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  pour différentes températures. Les lignes en pointillées correspondent à l'extrapolation de la régression linéaire aux faibles acidités.

Les résultats présentés en **Figure 37** montrent que variation de  $\log R_{L,0}(U)$  en fonction du  $\log C_N$  ou en fonction de  $\log(\text{NO}_3^-)$  ou  $\log(H^+)$ , n'est pas linéaire sur la totalité du domaine examiné. En effet, un domaine linéaire est observé lors du tracé de la variation de  $\log R_{L,0}(U)$  en fonction du  $\log C_N$  à température ambiante pour des concentrations d'acide nitrique comprises entre 0,5 et 4  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Par ailleurs, les valeurs de  $R_{L,0}(U)$  déterminées à 22°C dans  $\text{HNO}_3$  0,1 et 0,5  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ne sont pas significativement différentes (**Tableau 11**). Il est à noter que la valeur de  $R_{L,0}(U)$  déterminée dans  $\text{HNO}_3$  0,1  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  correspond à la valeur de  $R_{L,pulse}$ , ce qui est de nature à surestimer très probablement la vitesse de dissolution

## Chapitre 2. Etude multiparamétrique de la dissolution

normalisée  $R_{L,0}$  (U) et à fausser la comparaison entre les deux milieux. A 40°C, une variation linéaire de  $\log R_{L,0}$  (U) en fonction du  $\log C_N$  est observée pour des concentrations d'acide nitrique comprises entre 0,5 et 2 mol.L<sup>-1</sup>. En effet, le point d'intersection de la ligne horizontale en pointillés rouges et la régression linéaire des données obtenues à 40°C correspond à  $\log C_N = 0,24$  mol.L<sup>-1</sup>. A 60°C, il est difficile d'identifier une évolution linéaire de  $\log R_{L,0}$  (U) en fonction du  $\log C_N$  à cause du nombre limité de données obtenues. La régression linéaire des trois valeurs obtenues à 60°C à 0,5 – 1 et 2 mol.L<sup>-1</sup> présente un coefficient de corrélation de  $R^2 = 0,75$  ce qui suggère que les valeurs de  $n_H$  et  $k'$  obtenues dans ces milieux sont entachées d'une forte incertitude. De plus, il semblerait que le troisième régime cinétique ait débuté plus tôt qu'initialement prévu lors du test de dissolution réalisé dans HNO<sub>3</sub> 2 mol.L<sup>-1</sup> à 60°C. En suivant la même hypothèse pour les tests de dissolutions réalisés dans HNO<sub>3</sub> 2 mol.L<sup>-1</sup> à 60, 40 et 22°C, la concentration limite d'acide nitrique correspondant au domaine de validité de l'équation (17) semble correspondre à  $\log C_N = 0,30$ , soit HNO<sub>3</sub> 0,5 mol.L<sup>-1</sup>.

**Tableau 12.** Valeurs des paramètres cinétiques déterminés par régression linéaire en utilisant les équations (18), (17) et (19) pour différentes concentrations en acide nitrique (HNO<sub>3</sub> 0,1 – 0,5 – 1 – 2 – 4 mol.L<sup>-1</sup>) et plusieurs températures (22 – 40 – 60°C).

$T$ (°C)	$k'$ (g.m <sup>-2</sup> .j <sup>-1</sup> .mol <sup>-n</sup> .L <sup>n</sup> )	$n_H$	$R^2$	Domaine de validité
22	$(1,99 \pm 0,03) \times 10^{-3}$	$5,01 \pm 0,12$	0,998	$C_N = 0,5 \rightarrow 4$ mol.L <sup>-1</sup>
40	$(1,26 \pm 0,11) \times 10^{-1}$	$3,74 \pm 0,04$	0,996	$C_N = 0,24 \rightarrow 2$ mol.L <sup>-1</sup>
60	$0,72 \pm 0,08$	$4,3 \pm 1,0$	0,895	$C_N = 0,30 \rightarrow 4$ mol.L <sup>-1</sup>
$T$ (°C)	$k$ (g.m <sup>-2</sup> .j <sup>-1</sup> )	$n_H + n_{NO_3}$	$R^2$	Domaine de validité
22	$(1,07 \pm 0,03) \times 10^{-2}$	$5,00 \pm 0,15$	0,997	$(NO_3^-) = -0,45 \rightarrow 0,44$
40	$0,65 \pm 0,02$	$4,05 \pm 0,18$	0,996	$(NO_3^-) = -0,75 \rightarrow 0,08$
60	$8,3 \pm 2,8$	$4,5 \pm 1,8$	0,734	$(NO_3^-) = -0,77 \rightarrow 1,34$

Il est important de rappeler que même si la valeur de l'ordre partiel  $n_H$  n'a pas de sens physique, les valeurs obtenues dans le cadre de ce travail de thèse pourront toutefois être facilement comparées avec celles reportées dans la littérature. Taylor *et al.* [43] ont montré que les vitesses de dissolution de pastilles de UO<sub>2</sub> obtenues dans HNO<sub>3</sub> 2 à 10 mol.L<sup>-1</sup> et entre 20 et 95°C étaient proportionnelles à  $C_N$  à la puissance comprise entre 2,3 et 3,3. Zhao et Chen [45] ont obtenu un ordre partiel  $n_H = 1,58$  lors de l'étude de la dissolution de microsphères de UO<sub>2</sub> dans HNO<sub>3</sub> 4 à 8 mol.L<sup>-1</sup>, à la température de 90°C et en utilisant un réacteur à microondes. Uriarte et Rainey [60] ont, quant à eux, déterminé une valeur de  $n_H = 2,03$  lors de la dissolution de UO<sub>2</sub> dans HNO<sub>3</sub> bouillant 2 à 15,6 mol.L<sup>-1</sup>. Les valeurs de  $n_H$

reportées dans la littérature semblent donc être significativement plus faibles que celles reportées dans le **Tableau 12**. Toutes ces valeurs de  $n_H$  reportées ont cependant été déterminées dans des solutions d'acide nitrique plus concentrées pour lesquelles la durée de la période d'induction était très limitée. Il est donc fortement possible que ces auteurs aient déterminé les vitesses de dissolution au cours de la troisième étape lors de laquelle le mécanisme de dissolution est fortement influencé par la présence d'espèces catalytiques. Le mécanisme de dissolution rencontré durant de ce troisième régime conduit à la formation d'espèces azotées qui ne sont pas (ou peu) présentes au cours de la période d'induction. L'ordre partiel  $n_H$  constitue un paramètre global décrivant l'impact de la concentration en acide nitrique. De ce fait quelle que soit sa spéciation, il devrait être modifié par la présence d'espèces azotées.

L'équation (18), permet de déterminer la valeur  $n_H + n_{NO_3}$ . D'après les résultats de la **Figure 37 (b)**, il apparaît que cette valeur de  $n_H + n_{NO_3}$  diminue fortement passant d'une valeur comprise entre 4 et 5 à une valeur inférieure à 1 pour  $\log(H^+) = \log(NO_3^-) = -0,45$  ( $C_N = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ) à 22°C, pour  $\log(H^+) = \log(NO_3^-) = -0,75$  ( $C_N = 0,24 \text{ mol.L}^{-1}$ ) à 40°C et pour  $\log(H^+) = \log(NO_3^-) = 0,77$  ( $C_N = 0,30 \text{ mol.L}^{-1}$ ) à 60°C. Comme cela a déjà été décrit, un changement de la valeur de l'ordre partiel relatif à l'activité de l'une des espèces traduit une modification du mécanisme de dissolution. Ici la difficulté est liée au fait que les deux espèces (protons et ions nitrate) sont connus pour influencer la vitesse de dissolution de  $UO_2$ .

D'après les résultats reportés dans la littérature, on s'attend à ce que  $n_H \ll n_{NO_3}$ . Ikeda *et al.* [39] ont déterminé  $n_{NO_3} = 2,3$  lors de la dissolution de  $UO_2$  sous forme de poudre à 80°C en ajoutant différentes quantités de  $NaNO_3$  à une solution de  $HNO_3$  4 mol.L<sup>-1</sup>. Ces auteurs ont également souligné que la vitesse de dissolution normalisée était peu influencée par l'activité du proton. Ils ont pu observer ce phénomène grâce à l'étude de la dissolution de poudres de  $UO_2$  en milieu chlorhydrique concentré (8 mol.L<sup>-1</sup>) et en l'absence d'espèce oxydante. Cette dissolution est alors très difficile et lente. Bruno *et al.* [48] ont étudié la dissolution de poudres de  $UO_{2+x}$  en conditions fortement réductrices dans l'acide perchlorique  $HClO_4$  à température ambiante. Ils ont obtenu une valeur de  $n_H = -0,30 \pm 0,02$  pour une gamme de pH allant de 3 à 9. Au cours d'une autre étude [46], les mêmes auteurs ont reporté une valeur de  $n_H = 0,53 \pm 0,02$  lors de la dissolution de poudres de  $UO_2$  prétraitées en conditions réductrices et pour une gamme de pH allant de 3 à 7. Dans ces deux cas, les auteurs ont conclu à l'existence d'un mécanisme de dissolution contrôlé par des réactions de surface. Heisbourg *et al.* [67] ont déterminé l'ordre partiel de la réaction de dissolution de  $UO_2$  dans une solution de

$\text{HNO}_3$   $10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> à 0,1 mol.L<sup>-1</sup> en présence de  $\text{KNO}_3$  0,1 mol.L<sup>-1</sup> pour maintenir la force ionique constante au sein de la solution. Dans ces conditions, ils ont obtenu valeur de  $n_H$  égale à  $0,91 \pm 0,09$ . Lorsque l'influence des protons et des ions nitrate a été étudiée séparément, que ce soit en évitant l'oxydation de  $\text{UO}_2$  ou en contrôlant la concentration des ions nitrate, l'ordre partiel de la réaction de dissolution de  $\text{UO}_2$  relative au proton est systématiquement inférieur à 1 et proche des valeurs de  $n_H$  reportées dans le cadre de la dissolution de  $\text{ThO}_2$ . En effet, pour ce matériau, la valeur de  $n_H$  a été déterminée en milieu nitrique ( $0,50 \pm 0,05$ ) mais également chlorhydrique ( $0,30 \pm 0,05$ ) [61,67]. Les données reportées dans la littérature décrivent alors une valeur de  $n_H$  caractéristique de mécanismes de dissolution contrôlés par des réactions de surface. Ce mécanisme semble être prépondérant lorsque la dissolution des échantillons frittés de  $\text{UO}_2$  est menée pour des concentrations d'acide nitrique inférieures à 0,5 mol.L<sup>-1</sup> à 22°C, et à 0,24 mol.L<sup>-1</sup> à 40°C. En considérant que la valeur de  $n_H$  est constante sur toute la gamme de concentration en acide nitrique, comme cela a été observé lors de la dissolution de  $\text{ThO}_2$  (et  $\text{UO}_2$  en conditions réductrices), l'augmentation de la somme  $n_H + n_{\text{NO}_3}$  avec la concentration en acide nitrique révèle que l'oxydation de l'uranium (IV) en uranium (VI) par  $\text{NO}_3^-$  (suivant l'équation (12) mentionnée précédemment) devient le mécanisme prépondérant contrôlant la vitesse de la réaction de dissolution.

### II.2.3. Effet de la température sur la vitesse de dissolution de $\text{UO}_2$

La température constitue également un paramètre clé sur la cinétique de dissolution des matériaux. Comme le suggère l'équation (19) représentant la dépendance de la vitesse de dissolution avec la température, la vitesse de dissolution normalisée augmente fortement avec la température (Figure 38).

$$R_{L,0} = k'' \times e^{-E_{app}/RT} \quad (19)$$

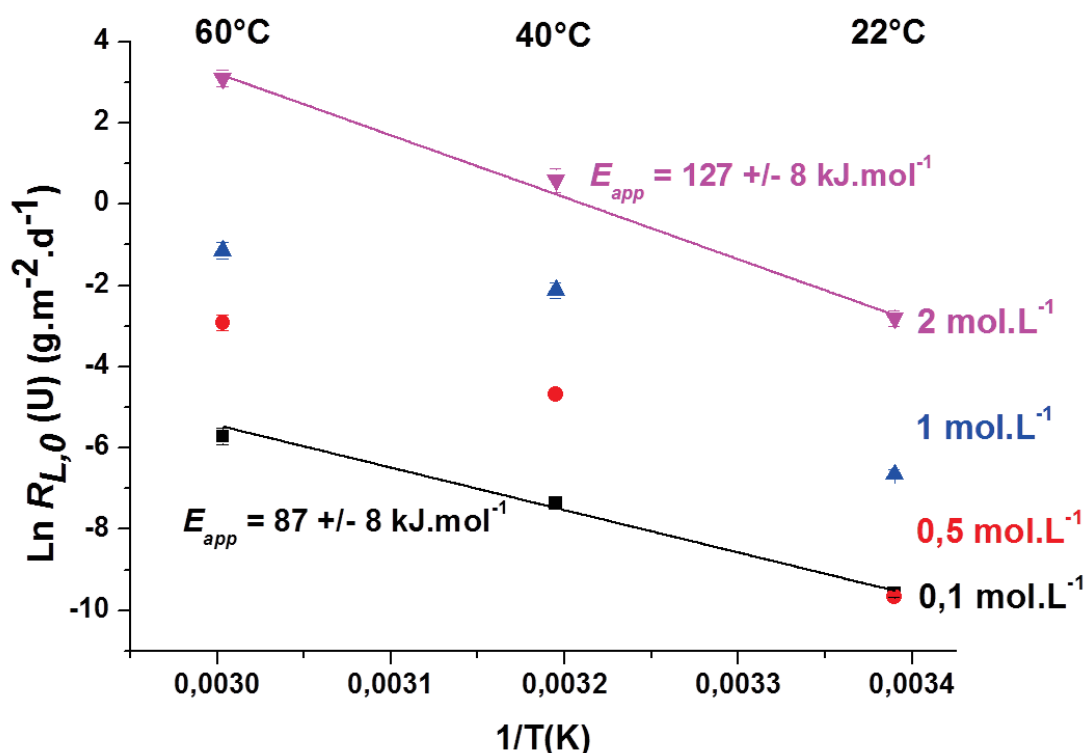
A titre d'exemple, la vitesse de dissolution normalisée d'échantillons frittés de  $\text{UO}_2$  dans  $\text{HNO}_3$  2 mol.L<sup>-1</sup> augmente d'un facteur 30 entre 22°C ( $R_{L,0}(\text{U}) = (6,0 \pm 0,2) \times 10^{-2}$  g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup>) et 40°C ( $R_{L,0}(\text{U}) = 1,8 \pm 0,3$  g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup>) puis à nouveau d'un ordre de grandeur entre 40°C et 60°C ( $R_{L,0}(\text{U}) = 22 \pm 2$  g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup>).

L'énergie d'activation apparente de la réaction de dissolution des matériaux peut être obtenue par régression linéaire, à partir de la variation de  $\ln R_{L,0}(\text{U})$  en fonction de l'inverse de la température. Dans le cas des études menées dans  $\text{HNO}_3$  0,1 et dans  $\text{HNO}_3$  2 mol.L<sup>-1</sup>, cette variation est linéaire sur toute la gamme de températures considérées (Figure 38) ce qui



## Chapitre 2. Etude multiparamétrique de la dissolution

permet d'évaluer aisément l'énergie d'activation associée à la réaction de dissolution des échantillons frittés de  $\text{UO}_2$ . Celle-ci atteint  $E_{app} = 87 \pm 8 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et  $E_{app} = 127 \pm 8 \text{ kJ.mol}^{-1}$  respectivement dans  $\text{HNO}_3$  0,1 et  $\text{HNO}_3$  2 mol.L<sup>-1</sup>. Cette augmentation significative de l'énergie d'activation entre les deux milieux peut être attribuée à un changement significatif du mécanisme prépondérant contrôlant la réaction dissolution. En effet, l'ordre de grandeur de  $E_{app}$  constitue un indicateur important du mécanisme réactionnel mis en jeu au cours de la réaction de dissolution. Lasaga [18] a montré que les réactions engendrant le moins de ruptures de liaisons fortes sont associés aux énergies d'activation faibles. Des réactions cinétiquement contrôlées par une étape de transport diffusif sont généralement associées à des valeurs de  $E_{app}$  inférieures à 20 kJ.mol<sup>-1</sup> tandis que des mécanismes de dissolution principalement contrôlés par des réactions de surface présentent des énergies d'activation comprises entre 40 et 90 kJ.mol<sup>-1</sup>. L'énergie nécessaire pour entraîner la rupture de liaisons covalentes est habituellement située au-delà de 160 kJ.mol<sup>-1</sup>. D'après les résultats présentés sur la **Figure 38** et dans le **Tableau 13**, il apparaît que le mécanisme contrôlant la cinétique de la réaction globale de dissolution est modifié lorsque la concentration de la solution d'acide nitrique augmente. En associant ce résultat avec le changement observé pour les ordres partiels de réaction  $n_H + n_{NO_3}$ , il semble que le mécanisme prédominant passe d'une réaction de dissolution contrôlée par des réactions de surface impliquant l'adsorption de protons pour les solutions d'acide nitrique les moins concentrées, à un mécanisme de dissolution gouverné par l'oxydation de l'uranium (IV) en uranium (VI) à l'interface solide/solution pour les solutions d'acide nitrique les plus concentrées.



**Figure 38.** Variations de  $\ln R_{L,0}$  (U) en fonction de l'inverse de la température relevées lors de la dissolution d'échantillons frittés de  $\text{UO}_2$  pour plusieurs concentrations d'acide nitrique. Les lignes continues correspondent à la régression linéaire des données obtenues.

Contrairement à ce qui est observé dans  $\text{HNO}_3$  0,1 et  $\text{HNO}_3$  2 mol.L<sup>-1</sup>, l'analyse des résultats obtenus dans  $\text{HNO}_3$  0,5 mol.L<sup>-1</sup> et dans  $\text{HNO}_3$  1 mol.L<sup>-1</sup> (**Figure 38**) montre que la variation de  $\ln R_{L,0}$  (U) en fonction de l'inverse de la température n'est pas linéaire sur la totalité de la gamme de températures étudiées. En effet, deux droites de pente différentes semblent être observées entre 60 et 40°C puis 40 et 22°C, suggérant une modification du mécanisme de dissolution en fonction de la température pour ces deux concentrations d'acide nitrique intermédiaires.

**Tableau 13.** Valeurs des paramètres cinétiques déterminés par régression linéaire pour différentes concentrations en acide nitrique ( $\text{HNO}_3$  0,1 et 2 mol.L<sup>-1</sup>) et plusieurs températures (22 – 40 – 60°C).

$C_N$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$k''$ (g.m <sup>-2</sup> .j <sup>-1</sup> )	$E_{app}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$R^2$	Domaine de validité
0,1	$1,80 \times 10^{11}$	$86,9 \pm 8$	0,985	$T$ (°C) = 22 °C → 60°C
2	$1,94 \times 10^{21}$	$126,9 \pm 8$	0,993	$T$ (°C) = 22°C → 60°C

Les valeurs de  $E_{app}$  associées à la dissolution de  $\text{UO}_2$  en milieu nitrique et reportées dans la littérature sont très disparates et il est délicat de les comparer aux données fournies au cours de cette étude du fait de gammes de températures et les concentrations d'acide nitrique différentes. En effet, la plupart des valeurs reportées dans la littérature ont été obtenues pour des concentrations d'acide nitrique comprises entre 2 et 10 mol.L<sup>-1</sup> et des températures s'étalant de 40 à 110°C. Dans de telles conditions pour lesquelles la réaction de dissolution est généralement catalysée par les espèces azotées présentes en solution, les valeurs de  $E_{app}$  varient entre 8 et 97,5 kJ.mol<sup>-1</sup> [58], ce qui n'a pas été le cas au cours de ce travail puisque les valeurs de  $R_{L,0}$  ont été systématiquement relevées au cours de la période d'induction.

### II.2.4. Conclusion

L'étude multiparamétrique menée au cours de ce travail a porté sur la dissolution d'échantillons frittés de  $\text{UO}_2$  dans plusieurs solutions d'acide nitrique. Elle a permis de mettre en évidence plusieurs résultats significatifs.

En premier lieu, l'évolution de la perte de masse normalisée a suggéré l'existence de trois régimes cinétiques distincts dans la majorité des dissolutions réalisées. L'existence d'un pulse initial, particulièrement visible pour les concentrations d'acide nitrique et les températures les plus faibles, a été clairement démontrée. Ce pulse initial, dont la durée dépend fortement des conditions dans lesquelles sont réalisés les tests de dissolution, est suivi par un second régime cinétique au cours duquel la vitesse de dissolution demeure constante. Le troisième régime cinétique débute pour une perte de masse relative de solide voisine de 0,5 % et une concentration d'uranium en solution proche de  $1,5 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>. Au cours de ce dernier régime, une augmentation significative et continue de la vitesse de dissolution est observée. Cette augmentation peut être imputée à deux raisons principales : la première réside dans l'augmentation de la surface spécifique de la pastille au cours de la dissolution tandis que la seconde est due à l'accumulation en solution d'espèces catalytiques provenant de la réaction de dissolution de  $\text{UO}_2$ . C'est donc au cours du second régime, appelé « période d'induction », que toutes les vitesses de dissolution normalisées ont été déterminées, c'est-à-

## Chapitre 2. Etude multiparamétrique de la dissolution

dire lorsque la surface de la pastille et la concentration des espèces en solution présentes dans le milieu réactionnel n'ont que très peu varié.

Au cours de cette période d'induction, l'effet de l'acidité du milieu sur la vitesse de dissolution a été examinée. Des modifications significatives dans la variation de  $\log R_{L,0}$  (U) en fonction de  $\log C_N$  ou de  $\log (H^+)$ , donc dans les valeurs de  $n_H$ , ont suggéré des modifications importantes dans le mécanisme de dissolution prépondérant. La concentration d'acide pour laquelle intervient ces modifications, dépend de la température utilisée (*de*  $C_N = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $22^\circ\text{C}$ , elle atteint  $C_N = 0,3 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$ ). La réaction de dissolution principalement gouvernée par des phénomènes de surface pour les faibles concentrations d'acide nitrique, laisse la place à un mécanisme prépondérant impliquant l'oxydation de l'uranium (IV) en uranium (VI) lorsque  $C_N$  est supérieure à  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ .

L'effet de la température sur la dissolution a confirmé cette observation. En effet, une forte modification de la valeur de l'énergie d'activation de la réaction de dissolution a été mise en évidence en fonction de la concentration d'acide nitrique, passant de  $87 \text{ kJ.mol}^{-1}$  dans  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $127 \text{ kJ.mol}^{-1}$  dans  $\text{HNO}_3$   $2 \text{ mol.L}^{-1}$ . Celle-ci traduit, de nouveau, le passage d'une réaction de dissolution contrôlée par des phénomènes de surface à un mécanisme prépondérant lié à l'oxydation de l'uranium (IV) en uranium (VI).

## II.3. Dissolution des échantillons de dioxyde d'uranium incorporant des éléments lanthanide trivalents

### II.3.1. Etat de l'art

La dissolution d'oxydes d'éléments lanthanide trivalents de type  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  est extrêmement rapide en milieu acide. En effet, certains auteurs ont reporté des dissolutions quantitatives après seulement quelques minutes pour plusieurs sesquioxydes d'éléments lanthanide ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ ) lors de tests menés dans  $\text{HCl}$   $1 \text{ mol.L}^{-1}$  à température ambiante [68,69]. Dans de telles conditions, les vitesses de dissolution atteignent ainsi des valeurs supérieures à  $100 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ , soit de 9 ordres de grandeur supérieures à celles déterminées pour  $\text{ThO}_2$  dans les mêmes conditions expérimentales [67].

L'étude de la cinétique de dissolution des solutions solides de formule générale  $\text{M}^{\text{IV}}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x\text{O}_{2-z}$  a été abordée dans la littérature. Ces solutions solides sont obtenues pour  $x < 0,39$ . En effet, au-delà de cette valeur, Horlait *et al.* [4] ont mis en évidence l'apparition d'une surstructure appelée bixbyite. Ainsi, Horlait *et al.* ont réalisé la dissolution d'échantillons pulvérulents de formule  $\text{Th}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$  dans  $\text{HNO}_3$   $4 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$ . Ils ont démontré l'existence d'une dissolution congruente, caractérisée par des vitesses de dissolution normalisées  $R_{L,0}(\text{Th}) = (3,9 \pm 0,4) \times 10^{-3} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  et  $R_{L,0}(\text{Nd}) = (7,0 \pm 0,7) \times 10^{-3} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ . Ces valeurs demeurent largement inférieures à celles relevées lors de la dissolution d'échantillons pulvérulents de  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  dans des conditions pourtant moins agressives (e.g.  $R_L \approx 100 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  dans  $\text{HCl}$   $1 \text{ mol.L}^{-1}$ , à température ambiante) [68,69], mais sont nettement supérieures à celles obtenues pour l'oxyde de thorium (environ  $8.10^{-6} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  dans  $\text{HNO}_3$  à  $60^\circ\text{C}$ ) [6]. Il apparaît donc que, dans de telles conditions, l'incorporation d'éléments lanthanide trivalents dégrade de manière significative la durabilité chimique des solides. En effet, la vitesse de dissolution normalisée augmente d'un ordre de grandeur à chaque ajout de 9 mol.% de néodyme au sein de la structure [6] ce qui conduit à une augmentation de la vitesse de dissolution normalisée d'un facteur  $6 \times 10^7$  entre  $\text{ThO}_2$  et  $\text{Th}_{0,3}\text{Ln}_{0,7}\text{O}_{1,65}$ . De manière similaire, Horlait *et al.* [5] ont également observé une augmentation des vitesses de dissolution normalisées avec le taux d'incorporation du néodyme au sein de solutions solides  $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-x/2}$  lors de tests de dissolution entrepris dans  $\text{HNO}_3$   $4 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$ .

A la lueur de ces résultats, il apparaît donc que l'incorporation d'éléments lanthanide trivalents au sein de la structure fluorine impacte très fortement la durabilité chimique de matériaux très réfractaires tels que  $\text{ThO}_2$  ou  $\text{CeO}_2$ . Compte tenu des fortes variations relevées, la teneur en élément trivalent présente une influence prépondérante sur la vitesse de

## Chapitre 2. Etude multiparamétrique de la dissolution

dissolution, et doit être prise en compte au même titre que des paramètres usuellement significatifs tels que la température ou l'acidité du milieu. Selon les mêmes auteurs, un tel effet est attribuable à la fragilisation du réseau cristallin en raison de la présence concomitante de lacunes d'oxygène au sein de la structure fluorine [70]. En effet, Conesa [71] a calculé que la présence de cérium (III) au sein de la structure fluorine de  $\text{CeO}_2$  abaisse considérablement l'énergie réticulaire du réseau cristallin, de  $10200 \text{ kJ.mol}^{-1}$  pour  $\text{CeO}_2$  à  $6200 \text{ kJ.mol}^{-1}$  pour  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ .

Par ailleurs, la comparaison de plusieurs systèmes,  $\text{Ce}_{0,7}\text{Ln}_{0,3}\text{O}_{1,85}$  [72] et  $\text{Th}_{0,7}\text{Ln}_{0,3}\text{O}_{1,85}$  [6] (avec  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}$  ou  $\text{Yb}$ ) a démontré un très faible effet de la nature de l'élément lanthanide incorporé et de la nature de l'élément tétravalent sur la durabilité chimique des solides.

Malgré la congruence de la dissolution, Horlait a également mis en évidence des vitesses de dissolution normalisées initiales du néodyme systématiquement supérieures à celles du thorium [6], phénomène résultant d'une légère ségrégation de cet élément à la surface des grains [73] au cours du traitement thermique (couche pouvant atteindre quelques nanomètres d'épaisseur). Compte tenu du fort impact de la teneur en élément trivalent sur la durabilité chimique du matériau, cette légère différence de composition est susceptible de générer de fortes différences dans les relâchements élémentaires du thorium et du néodyme.

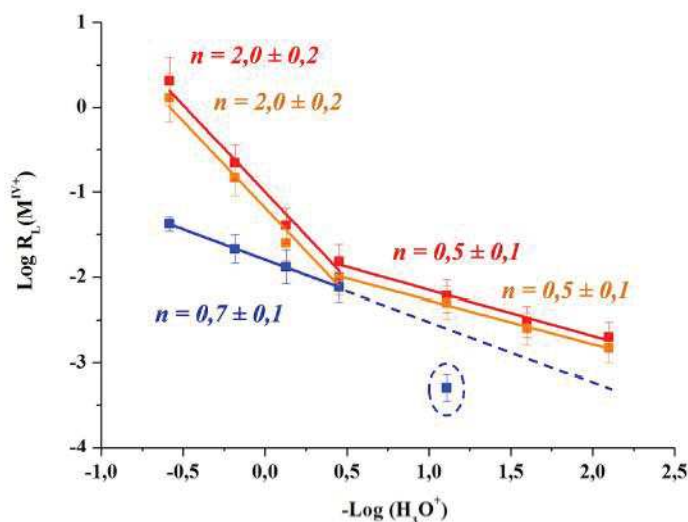
La température constitue un paramètre influant sur la vitesse de dissolution. En effet, pour tous les solides étudiés, les énergies d'activation atteignent  $90$  à  $100 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (contre seulement  $20 \text{ kJ.mol}^{-1}$  dans le cas  $\text{ThO}_2$  [61]) [6]. D'après la littérature, ces valeurs suggèrent une dissolution contrôlée par des mécanismes de surface engageant la formation d'un complexe intermédiaire sur des sites actifs de surface [16].

L'acidité du milieu est bien évidemment un paramètre d'influence. Ainsi, la dissolution de  $\text{Th}_{0,71}\text{Nd}_{0,29}\text{O}_{1,855}$  entreprise par Horlait *et al.* dans plusieurs solutions d'acide nitrique de concentration variable (de  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  à  $4 \text{ mol.L}^{-1}$ ) à  $90^\circ\text{C}$  [6] a révélé une augmentation de la vitesse de dissolution d'un facteur 100 entre  $\text{HNO}_3$   $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $\text{HNO}_3$   $4 \text{ mol.L}^{-1}$ . Dans ces conditions, l'ordre partiel de la réaction de dissolution par rapport à l'activité en protons atteint  $0,74 \pm 0,05$  ce qui confirme que le mécanisme de dissolution est cinétiquement contrôlé par l'adsorption de protons au niveau de sites actifs à la surface du matériau et la désorption d'un complexe activé.

Plus récemment, Tocino [57] a confirmé l'existence d'un mécanisme contrôlé par des réactions de surface lors de la dissolution de  $\text{Th}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$  pour l'ensemble des milieux étudiés. En revanche, cet auteur a suggéré un comportement sensiblement différent des

## Chapitre 2. Etude multiparamétrique de la dissolution

solutions solides de formule  $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  et  $U_{0,75}Gd_{0,25}O_{1,875}$  par rapport à  $Th_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$ . En effet, l'existence d'une rupture de pente sur la courbe représentant la variation de  $\log(R_{L,0})$  en fonction de  $\log(H_3O^+)$  traduit un changement de mécanisme de dissolution prépondérant dans les milieux acides moins concentrés que  $HNO_3$  0,5 mol.L<sup>-1</sup> par rapport aux milieux plus concentrés (**Figure 39**).



**Figure 39.** Variation de  $\log(R_{L,0} (M(IV)))$  en fonction de  $-\log(H_3O^+)$  relevée lors de la dissolution d'échantillons frittés de  $Th_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  (■), de  $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  (■) et de  $U_{0,75}Gd_{0,25}O_{1,875}$  (■) en milieu nitrique, en conditions dynamiques et à 22°C [57].

D'après ces résultats, il apparaît que l'ordre partiel de la réaction par rapport à l'activité en protons s'établit à 0,7 pour  $Th_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$ , valeur caractéristique d'un mécanisme global de dissolution cinétiquement contrôlé par des phénomènes de surface sur l'ensemble du domaine d'acidité considéré [6,72]. Par ailleurs, la présence simultanée d'uranium (IV) et de lacunes en oxygène au sein des solutions solides de formules  $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  et  $U_{0,75}Gd_{0,25}O_{1,875}$  conduit à des vitesses de dissolution normalisées supérieures à celles relevées pour  $Th_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  quel que soit le milieu considéré. En outre, ces solutions solides présentent un comportement assez singulier puisque l'ordre partiel par rapport à l'activité en protons, proche de 2 dans les milieux acides concentrés ( $HNO_3$  4 à 0,5 mol.L<sup>-1</sup>), décroît jusqu'à 0,5 pour les milieux acides les moins concentrés ( $HNO_3$  0,5 à 0,01 mol.L<sup>-1</sup>). Ainsi, pour les plus fortes acidités, la présence d'uranium dans les composés  $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  et  $U_{0,75}Gd_{0,25}O_{1,875}$  a une influence prépondérante sur la vitesse de dissolution dans l'acide nitrique du fait de l'oxydation de l'uranium (IV) en uranium (VI). A plus faibles acidités, bien que les vitesses de dissolution des composés à base d'uranium demeurent supérieures à celles relevées dans les mêmes conditions pour  $Th_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$ , leur

## Chapitre 2. Etude multiparamétrique de la dissolution

comportement s'en rapproche. En conséquence, l'oxydation de l'uranium (IV) par les espèces présentes en milieu nitrique paraît gouverner la vitesse de dissolution des solutions fortement chargées en uranium dans les solutions concentrées d'acide nitrique alors que l'influence des défauts structuraux liés à l'incorporation d'éléments trivalents au sein de la structure fluorine devient sensible dans les solutions d'acide nitrique les moins concentrées. Cette observation est en bon accord avec les résultats obtenus sur les différents échantillons de dioxyde d'uranium présentés précédemment, pour lesquels une modification du mécanisme prépondérant contrôlant la dissolution a été relevée pour une concentration en acide nitrique d'environ 0,3 mol.L<sup>-1</sup>.

Une réaction de dissolution est généralement qualifiée de congruente lorsque les rapports stœchiométriques élémentaires au sein du matériau sont proches des rapports molaires élémentaires mesurés au sein de la solution et dans le matériau initial [35]. Dans le cas contraire, l'incongruence de la dissolution s'explique soit par le relâchement préférentiel de l'un des éléments constitutifs du solide (dissolution non stœchiométrique), soit par la formation de phases secondaires en aval du processus initial de dissolution. Cette congruence a été très souvent reportée dans la littérature pour les oxydes mixtes à base d'actinides et de lanthanides ou de lanthanides au début des tests de dissolution entrepris en milieu nitrique et à différentes températures (*i.e.* lorsque la dissolution est contrôlée par des phénomènes d'origine cinétique). Cela a notamment été souligné par Horlait *et al.* [5] lors de l'étude de la dissolution des solutions solides Ce<sub>0,9</sub>Nd<sub>0,1</sub>O<sub>1,95</sub> et Ce<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub> (x variant de 0,1 à 0,77). De plus, les mêmes auteurs ont également démontré la congruence lors de la dissolution des solutions solides Ce<sub>0,7</sub>Ln<sub>0,3</sub>O<sub>1,85</sub> et Ce<sub>0,4</sub>Ln<sub>0,6</sub>O<sub>1,7</sub> (avec Ln = La, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb) dans HNO<sub>3</sub> 4 mol.L<sup>-1</sup> à 60°C pour tous les éléments lanthanide considérés.

Les conclusions de Tocino *et al.* [7] se sont avérées similaires lors de la dissolution, à température ambiante, des solutions solides de formule U<sub>0,75</sub>Ln<sub>0,25</sub>O<sub>1,875</sub> (avec Ln = Nd, Gd, Ce) (HNO<sub>3</sub> 2 mol.L<sup>-1</sup>) et U<sub>0,75</sub>Ce<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> (HNO<sub>3</sub> 0,01 à 4 mol.L<sup>-1</sup>). Pour chacun des oxydes mixtes considérés, une dissolution congruente des éléments lanthanide et de l'uranium a été démontrée. Cette congruence est conservée lors de la dissolution de U<sub>0,75</sub>Ce<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> dans HNO<sub>3</sub> 2 mol.L<sup>-1</sup> pour des températures comprises entre 22 et 90°C [57].

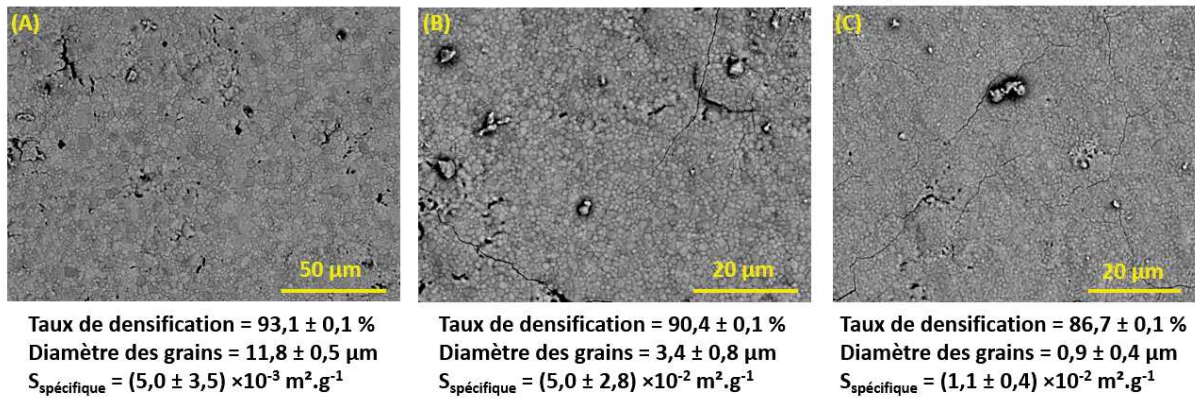


### II.3.2. Mise en évidence de l'impact des éléments lanthanide trivalents incorporés au sein de $\text{UO}_2$

#### II.3.2.1. Matériel et méthodes

L'étude multiparamétrique de la dissolution en milieu nitrique d'échantillons de dioxyde d'uranium incorporant des éléments lanthanide trivalents a été réalisée suivant le même protocole que celui décrit précédemment lors de l'étude de la dissolution des échantillons de  $\text{UO}_2$  de référence. Ainsi, les tests de dissolution ont été menés en conditions statiques en plaçant une pastille (150 à 200 mg) dans un réacteur de dissolution de volume connu (25 mL) sous agitation. Des prélèvements (5 mL) ont été réalisés à intervalles de temps réguliers puis analysés par ICP-AES afin de déterminer les concentrations élémentaires en solution des différents éléments constitutifs de l'échantillon.

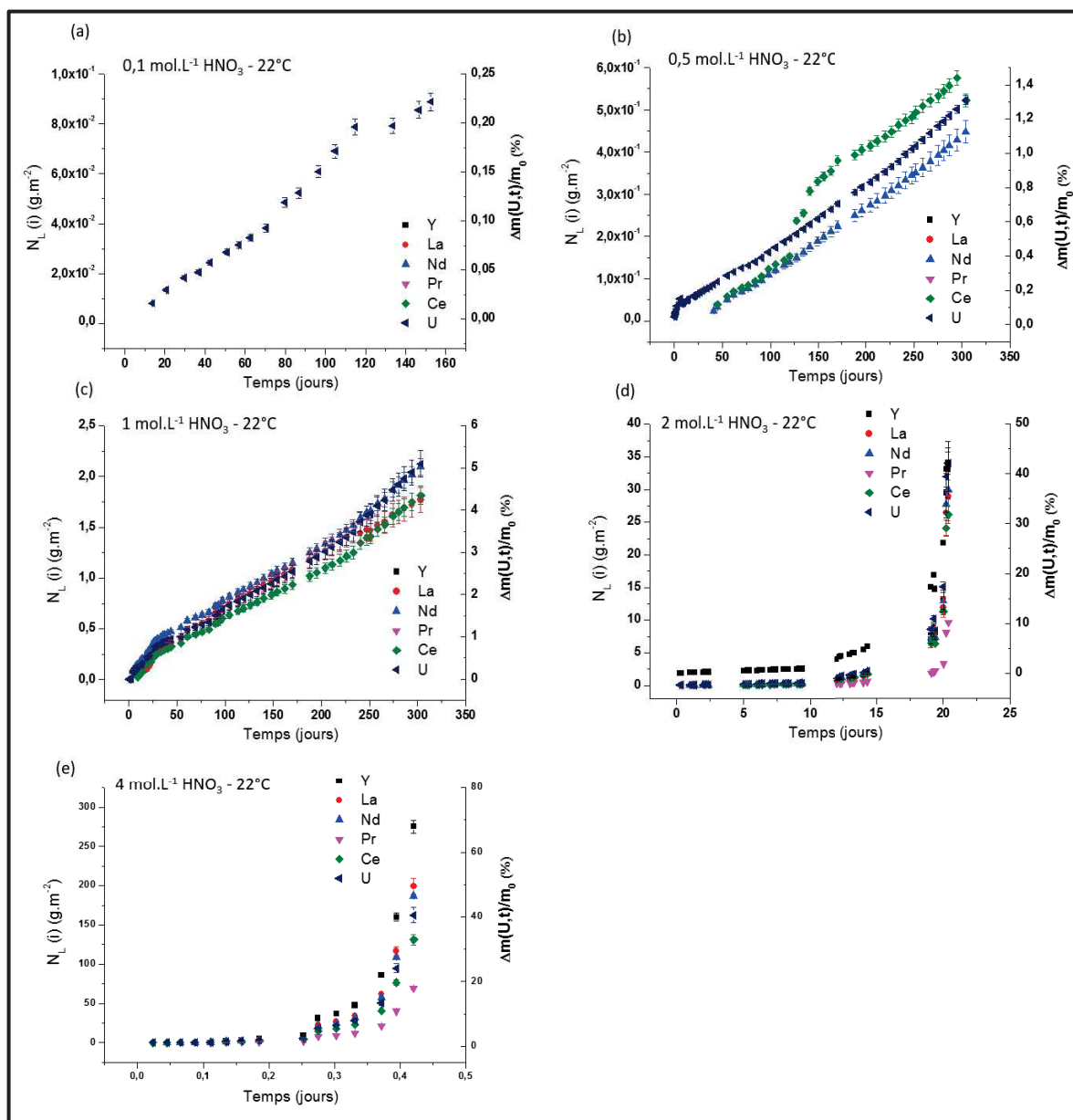
Le calcul des pertes de masse normalisées par la surface réactive ( $N_L(i)$  exprimées en  $\text{g.m}^{-2}$ ) a permis d'établir l'évolution de  $N_L(i)$  puis de déterminer les vitesses de dissolution normalisées  $R_{L,0}(i)$  ( $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ). Les tests de dissolution ont été réalisés sur des échantillons de dioxyde d'uranium dopés avec des taux d'incorporation molaires en éléments lanthanide de 10 mol.% et de 20 mol.% en tenant compte de la répartition suivante : Y = 7 % ; Pr = 12 % ; La = 13 % ; Ce = 26% et Nd = 42 %. Les conditions de dissolution considérée sont identiques à celles précédemment décrites pour  $\text{UO}_2$ , à savoir dans des solutions d'acide nitrique 0,1 – 0,5 – 1 – 2 et 4  $\text{mol.L}^{-1}$  et pour des températures de 22, 40 et 60°C. L'utilisation d'un protocole et de conditions de dissolution identiques et le recours à la normalisation par la surface réactive déterminée par la méthode SESAM dans les deux cas, devraient autoriser une comparaison directe des résultats obtenus avec ceux concernant le matériau de référence  $\text{UO}_2$ . Pour rappel, la **Figure 40** présente la microstructure de pastilles de  $\text{UO}_2$ ,  $\text{U}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}\text{O}_{1,95}$  et  $\text{U}_{0,8}\text{Ln}_{0,2}\text{O}_{1,9}$  et des données liées à la caractérisation microstructurale de ces pastilles.



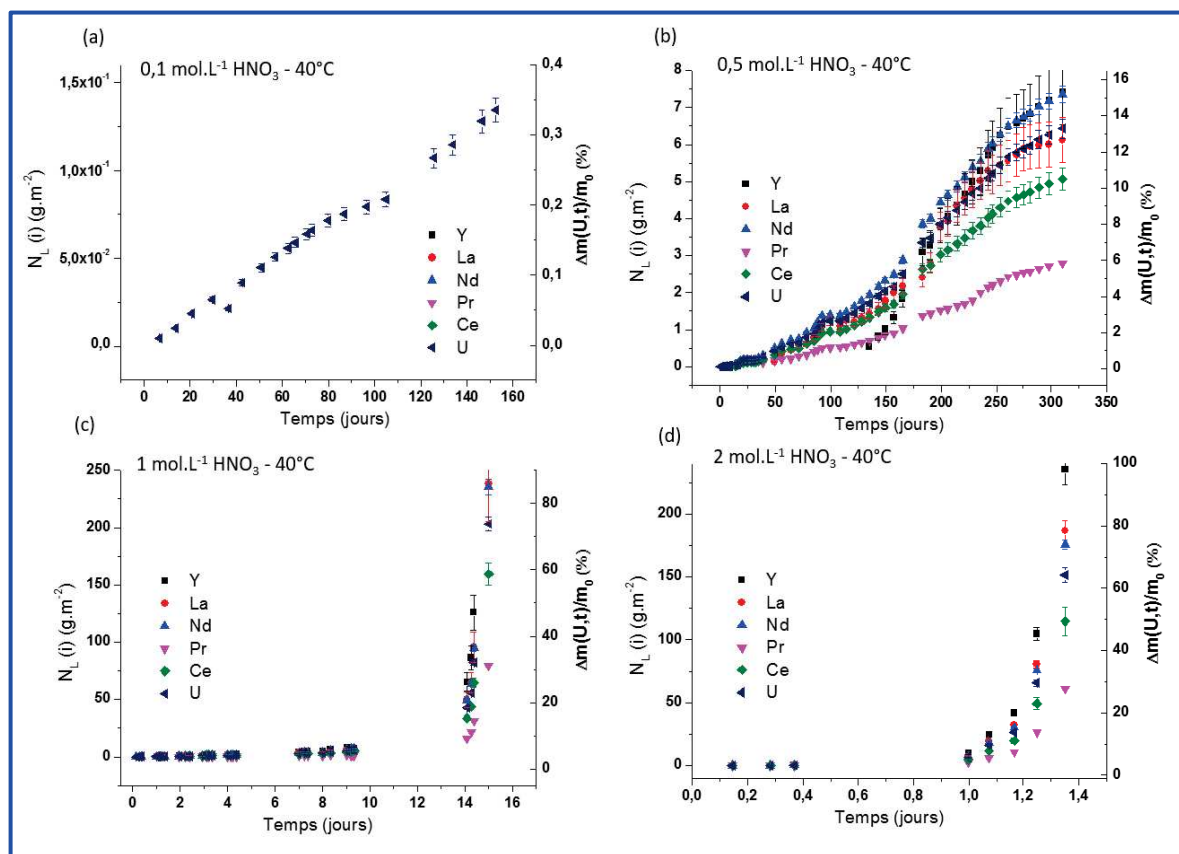
**Figure 40.** Observations par MEB de pastilles densifiées de  $\text{UO}_2$  (A), de  $\text{U}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}\text{O}_{1,95}$  (B) et de  $\text{U}_{0,8}\text{Ln}_{0,2}\text{O}_{1,9}$  (C) et valeurs des taux de densification, diamètres des grains et surfaces spécifiques associées à chacune des pastilles.

### II.3.2.2. Comportement général lors de la dissolution

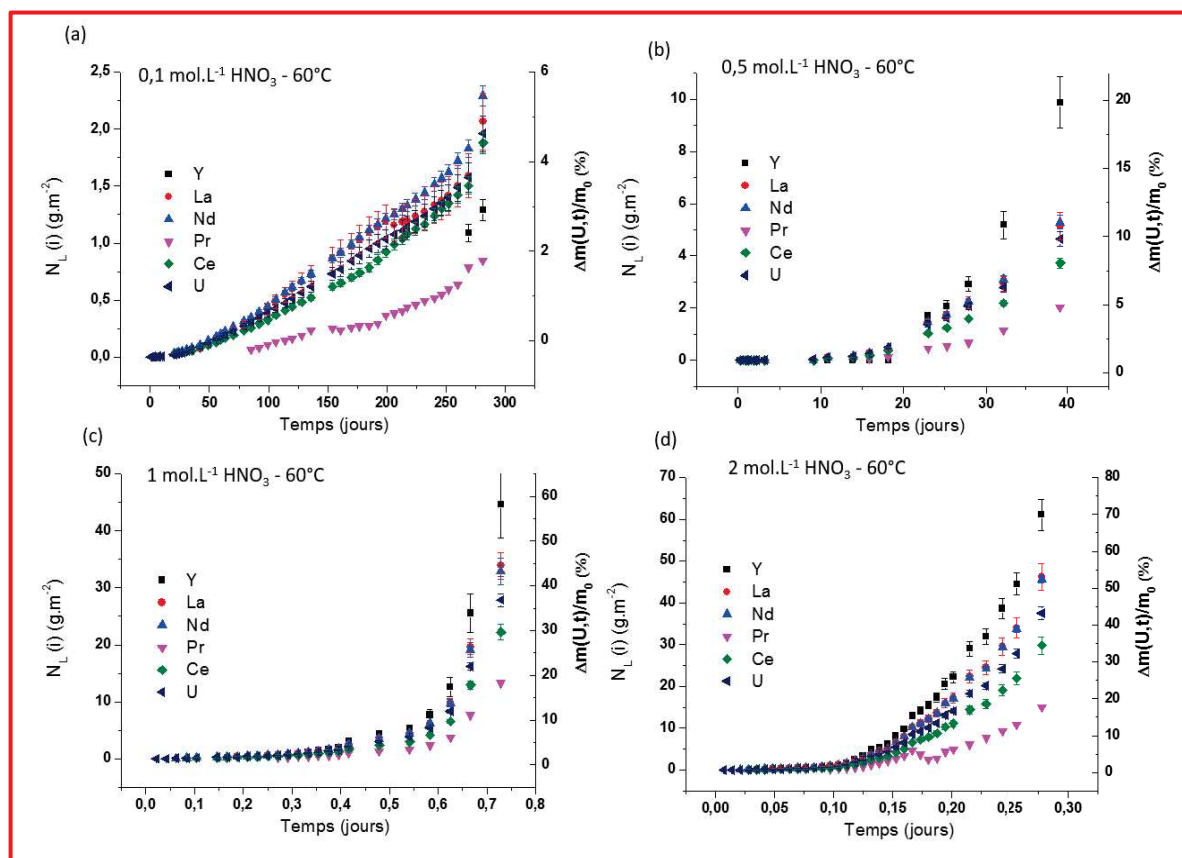
Les évolutions des pertes de masse normalisées  $N_L(i)$  ( $i$  correspondant à Y, Pr, La, Ce, Nd) et de  $\Delta m(U,t)/m_0$  (%) relevées lors de la dissolution de pastilles de  $\text{U}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}\text{O}_{1,95}$  sont présentées sur les **Figure 41**, **Figure 42** et **Figure 43** pour l'ensemble des conditions expérimentales retenues au cours de ce travail.



**Figure 41.** Evolutions des pertes de masse normalisées  $N_L(i)$  (g.m<sup>-2</sup>) (axe de gauche) et des masses relatives de UO<sub>2</sub> dissous ( $\Delta m(U,t)/m_0$  en %) relevées lors de la dissolution d'échantillons frittés de formule U<sub>0,9</sub>Ln<sub>0,1</sub>O<sub>1,95</sub> à 22°C pour différentes concentrations d'acide nitrique (HNO<sub>3</sub> 0,1 – 0,5 – 1 – 2 – 4 mol.L<sup>-1</sup>).

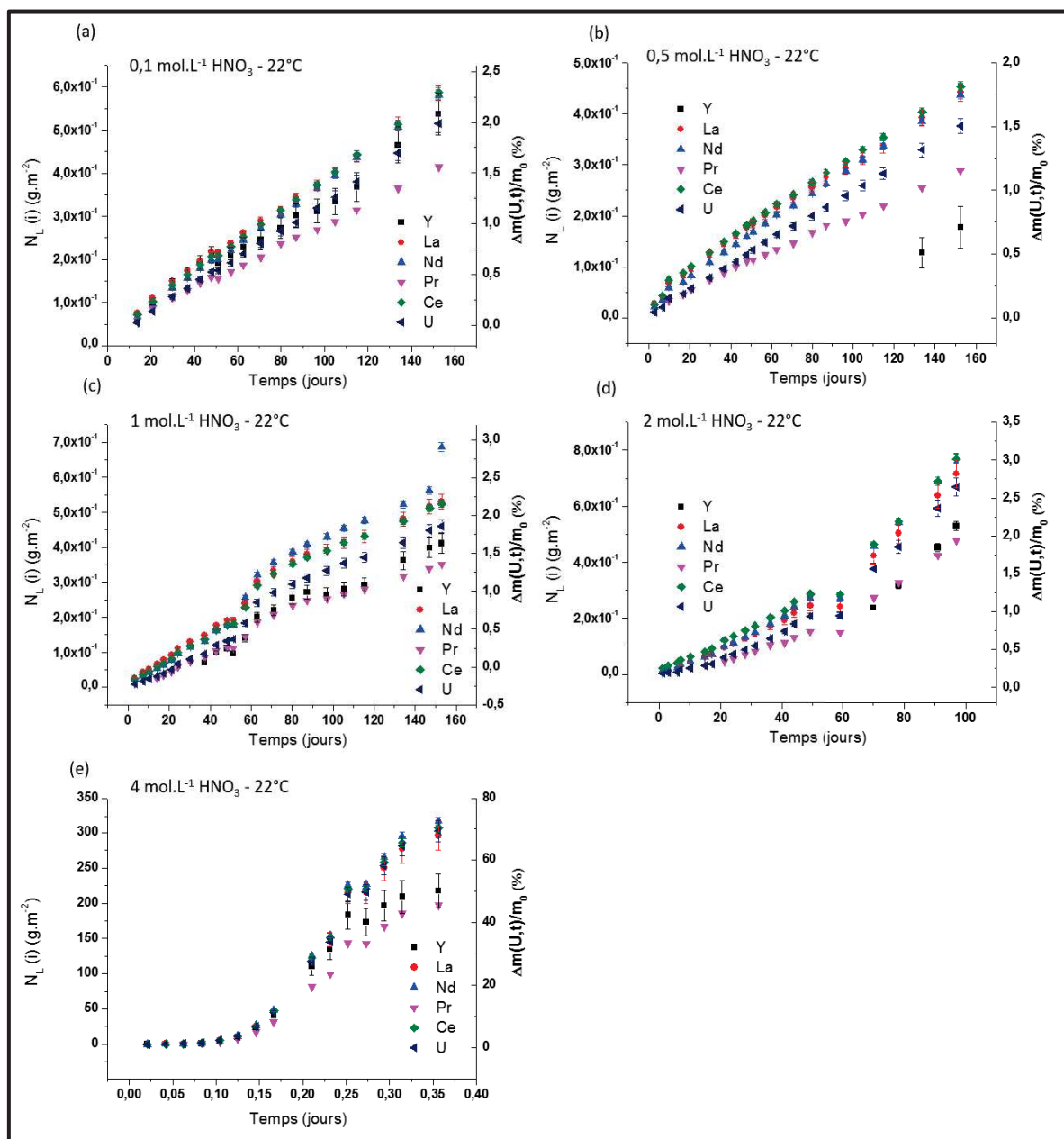


**Figure 42.** Evolutions des pertes de masse normalisées  $N_L(i)$  (g.m<sup>-2</sup>) (axe de gauche) et des masses relatives de UO<sub>2</sub> dissous ( $\Delta m(U,t)/m_0$  en %) (axe de droite) relevées lors de la dissolution d'échantillons frittés de formule U<sub>0,9</sub>Ln<sub>0,1</sub>O<sub>1,95</sub> à 40°C pour différentes concentrations d'acide nitrique (HNO<sub>3</sub> 0,1 – 0,5 – 1 – 2 mol.L<sup>-1</sup>).

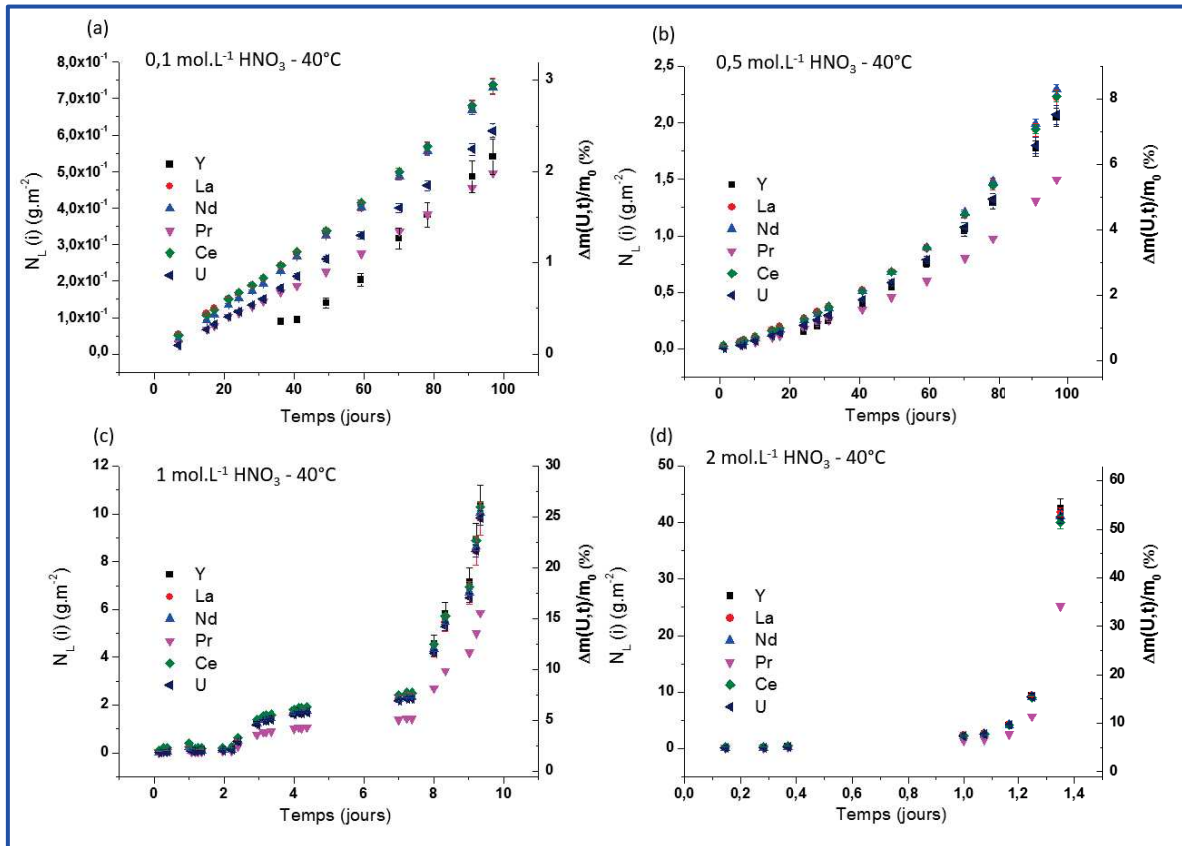


**Figure 43.** Evolutions des pertes de masse normalisées  $N_L(i)$  ( $\text{g.m}^{-2}$ ) (axe de gauche) et des masses relatives de  $\text{UO}_2$  dissous ( $\Delta m(\text{U},t)/m_0$  en %) (axe de droite) relevées lors de la dissolution d'échantillons frittés de formule  $\text{U}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}\text{O}_{1,95}$  à  $60^\circ\text{C}$  pour différentes concentrations d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$  0,1 – 0,5 – 1 – 2  $\text{mol.L}^{-1}$ ).

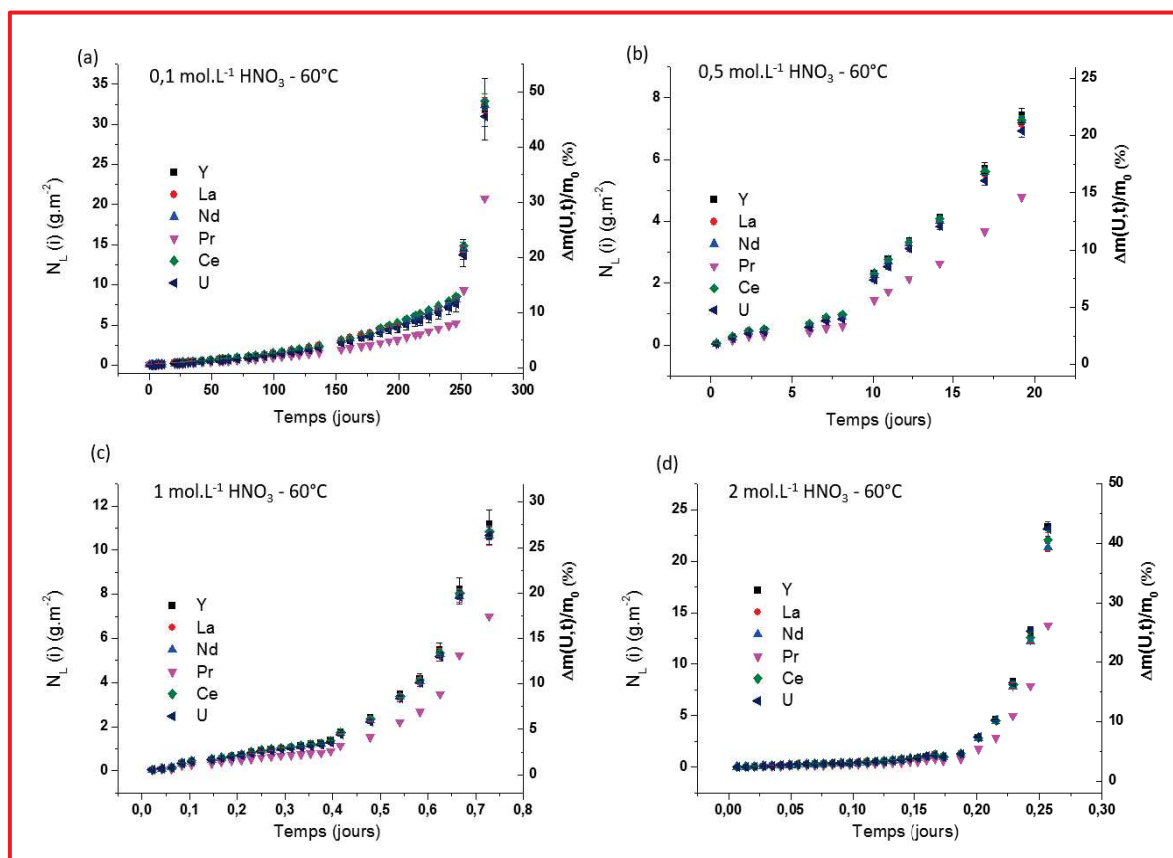
Les évolutions des pertes de masse normalisées  $N_L(i)$  ( $i$  correspondant à Y, Pr, La, Ce, Nd) et de  $\Delta m(\text{U},t)/m_0$  (%) relevées lors de la dissolution de pastilles de  $\text{U}_{0,8}\text{Ln}_{0,2}\text{O}_{1,9}$  sont présentées sur les **Figure 44**, **Figure 45** et **Figure 46** pour l'ensemble des conditions expérimentales retenues au cours de ce travail.



**Figure 44.** Evolutions des pertes de masse normalisées  $N_L(i)$  (g.m<sup>-2</sup>) (axe de gauche) et des masses relatives de UO<sub>2</sub> dissous ( $\Delta m(U,t)/m_0$  en %) relevées lors de la dissolution d'échantillons frittés de formule U<sub>0,8</sub>Ln<sub>0,2</sub>O<sub>1,9</sub> à 22°C pour différentes concentrations d'acide nitrique (HNO<sub>3</sub> 0,1 – 0,5 – 1 – 2 – 4 mol.L<sup>-1</sup>).



**Figure 45.** Evolutions des pertes de masse normalisées  $N_L(i)$  (g.m<sup>-2</sup>) (axe de gauche) et des masses relatives de UO<sub>2</sub> dissous ( $\Delta m(U,t)/m_0$  en %) (axe de droite) relevées lors de la dissolution d'échantillons frittés de formule U<sub>0,8</sub>Ln<sub>0,2</sub>O<sub>1,9</sub> à 40°C pour différentes concentrations d'acide nitrique (HNO<sub>3</sub> 0,1 – 0,5 – 1 – 2 mol.L<sup>-1</sup>).



**Figure 46.** Evolutions des pertes de masse normalisées  $N_L(i)$  ( $\text{g.m}^{-2}$ ) (axe de gauche) et des masses relatives de  $\text{UO}_2$  dissous ( $\Delta m(\text{U},t)/m_0$  en %) (axe de droite) relevées lors de la dissolution d'échantillons frittés de formule  $\text{U}_{0,8}\text{Ln}_{0,2}\text{O}_{1,9}$  à  $60^\circ\text{C}$  pour différentes concentrations d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$  0,1 – 0,5 – 1 – 2  $\text{mol.L}^{-1}$ ).

L'évolution des pertes de masse normalisées  $N_L(\text{U},t)$  présentées sur les **Figure 41 – 46** est modifiée en fonction des conditions de dissolution considérées mais s'apparente à celle observée lors de la dissolution des échantillons de  $\text{UO}_2$  de référence. La variabilité observée dans l'allure des courbes est principalement liée à la différence de durée de chacun des régimes cinétiques présentés sur la **Figure 35** mais aussi à l'avancement de la réaction de dissolution au moment où l'expérience a été stoppée. C'est pourquoi les trois régimes cinétiques, suggérés lors de l'étude multiparamétrique de la dissolution de  $\text{UO}_2$ , ne sont pas systématiquement observés sur les courbes de dissolution présentées sur les **Figure 41 – 46**.

Le premier régime cinétique, correspondant à un pulse initial a été clairement observé sur les **Figure 41 (b) et (c)** lors des tests menés respectivement dans  $\text{HNO}_3$  0,5  $\text{mol.L}^{-1}$  et 1  $\text{HNO}_3$   $\text{mol.L}^{-1}$  à température ambiante. Comme cela a été mentionné lors de l'étude des échantillons de  $\text{UO}_2$  de référence, cette étape est plus facilement observable à température ambiante pour les solutions d'acide nitrique faiblement concentrées. En effet, ce régime



## Chapitre 2. Etude multiparamétrique de la dissolution

cinétique a été systématiquement observé lorsque la vitesse de dissolution normalisée de  $\text{UO}_2$  était faible par rapport à celle des phases minoritaires présentes à la surface de l'échantillon.

Comme précédemment mentionné, le second régime cinétique présenté sur la **Figure 35** correspond à l'établissement d'une vitesse de dissolution normalisée constante,  $R_{L,0}(i)$  ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ ). Ce régime permanent est observé pour tous les tests de dissolutions réalisés (**Figure 41 – 46**). Toutefois, sa durée varie fortement selon les conditions. En effet, comme cela a été mentionné pour  $\text{UO}_2$ , la durée de cette période diminue significativement lorsque les conditions sont de plus en plus agressives. A titre d'exemple, lors de la dissolution des échantillons de dioxyde d'uranium incorporant 10 mol.% d'éléments lanthanide à  $40^\circ\text{C}$  (**Figure 42**), la fin de la période d'induction est observée après plus de 150 jours, entre 16 et 27 jours, entre 1,4 et 2,0 jours, et vers 0,4 jour, respectivement en milieu  $\text{HNO}_3$  0,1 - 0,5 - 1 et 2  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . La même observation peut être réalisée sur la **Figure 46**. En effet, la durée de la période d'induction est respectivement comprise entre 35 et 42 jours, 2,3 jours, 0,4 jour et de 0,1 jour pour les échantillons de  $\text{UO}_2$  incorporant 20 mol.% d'éléments lanthanide dissous lors des tests menés à  $60^\circ\text{C}$  respectivement en dans  $\text{HNO}_3$  0,1 - 0,5 - 1 - 2 et 4  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . En revanche, la diminution de la durée de la période d'induction en fonction des conditions de dissolution n'est pas observée à température ambiante dans le cas des échantillons incorporant 10 mol.% et 20 mol.% d'éléments trivalents au cours des tests de dissolution entrepris dans  $\text{HNO}_3$  0,1 – 0,5 et 1  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Les vitesses de dissolution normalisées  $R_{L,0}(\text{U})$ , les pertes de masse relatives, les concentrations en uranium  $C_{\text{U}}$  atteintes à la fin de la période d'induction ainsi que les masses dissoutes en fin d'expérience sont regroupées dans le **Tableau 14** pour l'ensemble des tests de dissolution réalisés sur la solution solide  $\text{U}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}\text{O}_{1,95}$  et dans le **Tableau 15** pour la solution solide  $\text{U}_{0,8}\text{Ln}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ . Afin d'aider à la comparaison des différents systèmes, les vitesses de dissolution normalisées en uranium ainsi que les durées des périodes d'induction associées relevées lors des tests de dissolution de  $\text{UO}_2$ , de  $\text{U}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}\text{O}_{1,95}$  et de  $\text{U}_{0,8}\text{Ln}_{0,2}\text{O}_{1,9}$  pour plusieurs milieux ( $\text{HNO}_3$  0,1 – 0,5 – 1 – 2 – 4  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) et à différentes températures (22 – 40 –  $60^\circ\text{C}$ ) sont également compilées dans le **Tableau 16**.

Les pertes de masse relatives, les concentrations en uranium et les durées correspondant à la fin du régime permanent sont ici données sous forme d'intervalle. En effet, compte tenu des intervalles de temps parfois irréguliers entre les prélèvements de solution réalisés, la durée exacte du régime permanent n'est pas établie avec précision. La valeur basse

## Chapitre 2. Etude multiparamétrique de la dissolution

des intervalles fournis dans les **Tableau 14**, **Tableau 15** et **Tableau 16** correspond à la perte de masse relative, à la concentration en uranium ou à la durée de dissolution enregistrées lors du dernier prélèvement utilisé pour la détermination de vitesse de dissolution normalisée  $R_{L,0}$  (U). La valeur haute correspond à la perte de masse relative, à la concentration en uranium ou à la durée de dissolution déterminées au moment du prélèvement suivant. Le choix du dernier point de mesure appartenant au régime permanent se base sur la qualité de la régression linéaire des données  $N_L(U,t)$ . Pour estimer le caractère linéaire de l'évolution de  $N_L(U,t)$ , un critère arbitraire basé sur la valeur du coefficient de régression linéaire :  $R^2 > 0,95$ , a été retenu.

**Tableau 14.** Vitesses de dissolution normalisées  $R_{L,0}$  (U) ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ ) déterminées au cours de la période d'induction ; durées de la période d'induction (jours) ; concentrations élémentaires en uranium dans la solution,  $C_U$  ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) ; pertes de masse relatives  $\Delta m(U,t)/m_0$  (%) à la fin de la période d'induction et valeurs de  $\Delta m(U,t)/m_0$  (% massique) en fin d'expériences obtenues lors de la dissolution d'échantillons frittés de  $\text{U}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}\text{O}_{1,95}$  pour différentes concentrations d'acide nitrique (0,1 – 0,5 – 1 – 2 – 4  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) et températures (22 – 40 – 60°C).

	0,1 mol.L <sup>-1</sup>	0,5 mol.L <sup>-1</sup>	1 mol.L <sup>-1</sup>	2 mol.L <sup>-1</sup>	4 mol.L <sup>-1</sup>
<b>22°C</b>					
$R_{L,0}$ (U) ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ )	$(6,1 \pm 0,3) \times 10^{-4}$	$(1,4 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$(5,6 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$(3,7 \pm 0,1) \times 10^{-2}$	$2,3 \pm 0,2$
$\Delta m(U,t)/m_0$ (%) à la fin de la période d'induction	> 0,28	0,83	3,79	0,93 - 2,73	0,29 - 0,62
Durée (jours)	> 150	205	240	9,4 - 12,0	0,07 - 0,09
$C_U$ ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$> 6,9 \times 10^{-5}$	$2,5 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-3}$	$(2,8 - 8,2) \times 10^{-4}$	$(9,0 - 2,0) \times 10^{-4}$
$\Delta m(U,t)/m_0$ (%) en fin de dissolution		1,3	5,1	42,2	69,0
<b>40°C</b>					
$R_{L,0}$ (U) ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ )	$(8,6 \pm 0,2) \times 10^{-4}$	$(6,0 \pm 0,2) \times 10^{-3}$	$(1,8 \pm 0,1) \times 10^{-1}$	$1,0 \pm 0,2$	N.D.
$\Delta m(U,t)/m_0$ (%) à la fin de la période d'induction	> 0,35	0,2 – 0,3	0,6 – 1,1	0,8	N.D.
Durée (jours)	> 150	16 – 27	1,5 – 2,0	0,4	N.D.
$C_U$ ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$> 1,1 \times 10^{-4}$	$(4,6 - 4,9) \times 10^{-5}$	$(1,9 - 3,5) \times 10^{-4}$	$2,5 \times 10^{-4}$	N.D.
$\Delta m(U,t)/m_0$ (%) en fin de dissolution		13,9	71,4	68,2	N.D.
<b>60°C</b>					
$R_{L,0}$ (U) ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ )		$(1,1 \pm 0,1) \times 10^{-2}$	$(6,2 \pm 0,6) \times 10^{-1}$	$5,4 \pm 0,2$	N.D.
$\Delta m(U,t)/m_0$ (%) à la fin de la période d'induction		0,4 – 0,7	0,1 – 0,3	0,55	N.D.
Durée (jours)		14 – 16	0,06 – 0,08	0,05	N.D.
$C_U$ ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )		$(1,1 - 1,9) \times 10^{-4}$	$(3,6 - 8,7) \times 10^{-5}$	$1,7 \times 10^{-4}$	N.D.
$\Delta m(U,t)/m_0$ (%) en fin de dissolution		10,5	38,1	44,2	N.D.

## Chapitre 2. Etude multiparamétrique de la dissolution

**Tableau 15.** Vitesses de dissolution normalisées  $R_{L,0}$  (U) ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ ) déterminées au cours de la période d'induction ; durées de la période d'induction (jours) ; concentrations élémentaires en uranium dans la solution,  $C_U$  ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) ; pertes de masse relatives  $\Delta m(U,t)/m_0$  (%) à la fin de la période d'induction et valeurs de  $\Delta m(U,t)/m_0$  (% massique) en fin d'expériences relevées lors de la dissolution d'échantillons frittés de  $\text{U}_{0,8}\text{Ln}_{0,2}\text{O}_{1,9}$  pour différentes concentrations d'acide nitrique (0,1 – 0,5 – 1 – 2 – 4  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) et températures (22 – 40 – 60°C).

	0,1 mol.L <sup>-1</sup>	0,5 mol.L <sup>-1</sup>	1 mol.L <sup>-1</sup>	2 mol.L <sup>-1</sup>	4 mol.L <sup>-1</sup>
<b>22°C</b>					
$R_{L,0}$ (U) ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ )	$(3,2 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$(2,4 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$(3,3 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$(2,2 \pm 0,2) \times 10^{-3}$	$6,1 \pm 1,7$
$\Delta m(U,t)/m_0$ (%) à la fin de la période d'induction	> 2	> 1,5	> 1,5	0,2 – 0,3	0,7 – 2,5
Durée (jours)	> 150	> 150	> 150	17 – 22	0,04 – 0,06
$C_U$ ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$> 6,5 \times 10^{-4}$	$> 4,9 \times 10^{-4}$	$> 5,9 \times 10^{-4}$	$(3,2 - 5,3) \times 10^{-5}$	$(1,5 - 5,3) \times 10^{-4}$
$\Delta m(U,t)/m_0$ (%) en fin de dissolution				2,7	73,3
<b>40°C</b>					
$R_{L,0}$ (U) ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ )	$(5,7 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$(9,9 \pm 0,4) \times 10^{-3}$	$(2,5 \pm 0,5) \times 10^{-2}$	$(3,0 \pm 0,1) \times 10^{-1}$	N.D.
$\Delta m(U,t)/m_0$ (%) à la fin de la période d'induction	1,3 – 1,6	1,2 – 1,7	0,3 – 1,7	0,4 – 1,1	N.D.
Durée (jours)	59 – 70	31 – 41	2,2 – 2,4	0,3 – 0,4	N.D.
$C_U$ ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$(3,5 - 4,2) \times 10^{-4}$	$(3,0 - 4,3) \times 10^{-4}$	$(1,0 - 5,2) \times 10^{-4}$	$(1,3 - 3,4) \times 10^{-4}$	N.D.
$\Delta m(U,t)/m_0$ (%) en fin de dissolution	2,4	7,7	26,7	53,3	N.D.
<b>60°C</b>					
$R_{L,0}$ (U) ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ )	$(8,9 \pm 0,2) \times 10^{-3}$	$(1,7 \pm 0,1) \times 10^{-1}$	$3,3 \pm 0,1$	$4,4 \pm 0,1$	N.D.
$\Delta m(U,t)/m_0$ (%) à la fin de la période d'induction	1,3 – 1,6	1,5	5	1,7	N.D.
Durée (jours)	35 - 42	2,3	0,4	0,10	N.D.
$C_U$ ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$(3,9 - 4,9) \times 10^{-4}$	$4,8 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-3}$	$5,5 \times 10^{-4}$	N.D.
$\Delta m(U,t)/m_0$ (%) en fin de dissolution	48,4	20,8	27,9	42,7	N.D.

Comme cela a été évoqué précédemment pour le matériau de référence  $\text{UO}_2$ , une diminution significative de la durée de la période d'induction est observée pour tous les échantillons de formule  $\text{U}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}\text{O}_{1,95}$  et  $\text{U}_{0,8}\text{Ln}_{0,2}\text{O}_{1,9}$  lorsque les conditions de dissolution deviennent plus agressives. Cette diminution de la durée de la période d'induction est systématiquement associée à une augmentation de la vitesse de dissolution normalisée en uranium,  $R_{L,0}$ (U) (Tableau 14 et Tableau 15).

## Chapitre 2. Etude multiparamétrique de la dissolution

**Tableau 16.** Vitesses de dissolution normalisées en uranium,  $R_{L,0}(U)$  ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ ), déterminées lors de la dissolution d'échantillons frittés de  $\text{UO}_2$ , de  $\text{U}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}\text{O}_{1,95}$  et de  $\text{U}_{0,8}\text{Ln}_{0,2}\text{O}_{1,9}$  dans plusieurs solutions d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$  0,1 – 0,5 – 1 – 2 – 4  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) et à différentes températures (22 – 40 – 60°C). La durée de la période d'induction (en jours) est également reportée pour chacune des conditions testées.

	0,1 mol.L <sup>-1</sup>	0,5 mol.L <sup>-1</sup>	1 mol.L <sup>-1</sup>	2 mol.L <sup>-1</sup>	4 mol.L <sup>-1</sup>
<b>22°C</b>					
<b>UO<sub>2</sub></b>					
$R_{L,0}(U)$ ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ )	$(6,7 \pm 0,3) \times 10^{-5*}$	$(8,0 \pm 0,2) \times 10^{-5}$	$(1,3 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$(6,0 \pm 0,2) \times 10^{-2}$	$2,9 \pm 0,2$
Durée (jours)	> 375	> 375	340	9,4	0,2
<b>U<sub>0,9</sub>Ln<sub>0,1</sub>O<sub>1,95</sub></b>					
$R_{L,0}(U)$ ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ )	$(6,1 \pm 0,3) \times 10^{-4*}$	$(1,4 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$(5,6 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$(3,7 \pm 0,1) \times 10^{-2}$	$2,3 \pm 0,2$
Durée (jours)	> 150	205	240	9,4 - 12,0	0,07 - 0,09
<b>U<sub>0,8</sub>Ln<sub>0,2</sub>O<sub>1,9</sub></b>					
$R_{L,0}(U)$ ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ )	$(3,2 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$(2,4 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$(3,3 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$(2,2 \pm 0,2) \times 10^{-3}$	$6,1 \pm 1,7$
Durée (jours)	> 150	> 150	> 150	17 – 22	0,04 – 0,06
<b>40°C</b>					
<b>UO<sub>2</sub></b>					
$R_{L,0}(U)$ ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ )	$(6,5 \pm 0,1) \times 10^{-4}$	$(9,3 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$(1,2 \pm 0,1) \times 10^{-1}$	$1,8 \pm 0,3$	N.D.
Durée (jours)	> 375	165	9	0,4	
<b>U<sub>0,9</sub>Ln<sub>0,1</sub>O<sub>1,95</sub></b>					
$R_{L,0}(U)$ ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ )	$(8,6 \pm 0,2) \times 10^{-4}$	$(6,0 \pm 0,2) \times 10^{-3}$	$(1,8 \pm 0,1) \times 10^{-1}$	$1,0 \pm 0,2$	N.D.
Durée (jours)	> 153	16 – 17	1,4 – 2,0	0,4	
<b>U<sub>0,8</sub>Ln<sub>0,2</sub>O<sub>1,9</sub></b>					
$R_{L,0}(U)$ ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ )	$(5,7 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$(9,9 \pm 0,4) \times 10^{-3}$	$(2,5 \pm 0,5) \times 10^{-2}$	$(3,0 \pm 0,1) \times 10^{-1}$	N.D.
Durée (jours)	59 – 70	31 – 41	2,2 – 2,4	0,3 – 0,4	
<b>60°C</b>					
<b>UO<sub>2</sub></b>					
$R_{L,0}(U)$ ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ )	$(3,3 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$(5,4 \pm 0,1) \times 10^{-2}$	$(3,2 \pm 0,1) \times 10^{-1}$	$22 \pm 2$	N.D.
Durée (jours)	120	7,3	0,3	0,02	
<b>U<sub>0,9</sub>Ln<sub>0,1</sub>O<sub>1,95</sub></b>					
$R_{L,0}(U)$ ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ )		$(1,1 \pm 0,1) \times 10^{-2}$	$(6,2 \pm 0,6) \times 10^{-1}$	$5,4 \pm 0,2$	N.D.
Durée (jours)		14 – 16	0,06 - 0,08	0,05	
<b>U<sub>0,8</sub>Ln<sub>0,2</sub>O<sub>1,9</sub></b>					
$R_{L,0}(U)$ ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ )	$(8,9 \pm 0,2) \times 10^{-3}$	$(1,7 \pm 0,1) \times 10^{-1}$	$3,3 \pm 0,1$	$4,4 \pm 0,1$	N.D.
Durée (jours)	35 - 42	2,3	0,4	0,1	

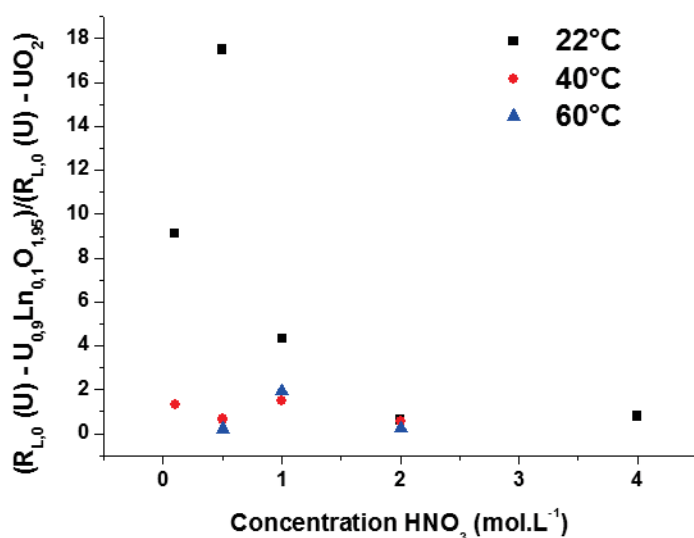
\*Valeur correspondant à  $R_{L,pulse}$

La comparaison des vitesses de dissolution normalisées  $R_{L,0}(U)$  obtenues pour les solutions solides  $\text{U}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-x/2}$  avec celles relevées pour les échantillons de  $\text{UO}_2$  de référence (**Tableau 16**) permet de souligner l'impact lié à la présence des éléments lanthanide sur la durabilité chimique des solides. La principale tendance issue de cette comparaison est une forte diminution de la durée de la période d'induction en présence d'éléments lanthanide. A titre d'exemple, dans  $\text{HNO}_3$  0,1  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et à 40°C, celle-ci décroît de 375 jours pour  $\text{UO}_2$ , à environ 150 jours pour  $\text{U}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}\text{O}_{1,95}$  et 60 jours pour  $\text{U}_{0,8}\text{Ln}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ . Comme souligné

## Chapitre 2. Etude multiparamétrique de la dissolution

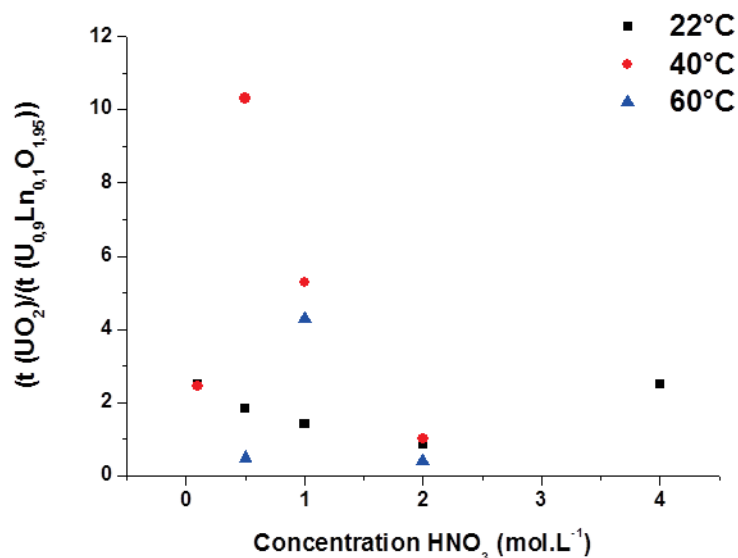
précédemment, cette diminution de la durée de la période d'induction est associée à une augmentation de la vitesse de dissolution normalisée  $R_{L,0}$  (U) : *i.e.*  $(6,5 \pm 0,1) \times 10^{-4} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  pour  $\text{UO}_2$ ,  $(8,6 \pm 0,2) \times 10^{-4} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  pour  $\text{U}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}\text{O}_{1,95}$  et  $(5,7 \pm 0,1) \times 10^{-3} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  pour  $\text{U}_{0,8}\text{Ln}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ . Une augmentation de la vitesse de dissolution consécutive à l'incorporation d'un élément trivalent en place d'un élément tétravalent au sein de la structure fluorine a déjà été reportée récemment par Horlait *et al.* puis par Tocino *et al.* [5,6,57,74] lors de l'étude des solutions solides à base de cérium ou de thorium. L'hypothèse émise pour expliquer cette diminution de la durabilité chimique réside dans la fragilisation du réseau cristallin du matériau induit par la présence concomitante de lacunes d'oxygène. Toutefois, il est important de signaler que l'augmentation relevée dans le cas des solutions solides uranifères est nettement plus mesurée que celle observée pour les solutions solides thorifères ou cérifères. En effet, Horlait [76] a pu mettre en évidence une augmentation d'un facteur de  $6 \times 10^7$  entre les vitesses de dissolution normalisées de  $\text{ThO}_2$  et  $\text{Th}_{0,3}\text{Nd}_{0,7}\text{O}_{1,65}$  dans  $\text{HNO}_3$  4 mol.L<sup>-1</sup> à 60°C. Ce même auteur a également obtenu une augmentation d'un facteur de  $6 \times 10^6$  entre les vitesses de dissolution normalisées de  $\text{CeO}_2$  et  $\text{Ce}_{0,23}\text{Nd}_{0,77}\text{O}_{1,62}$  dans  $\text{HNO}_3$  4 mol.L<sup>-1</sup> à 60°C.

Par ailleurs, on peut noter d'après les résultats reportés dans le **Tableau 16** que l'augmentation de la vitesse de dissolution normalisée  $R_{L,0}$  (U) et donc la diminution de la durée de la période d'induction sont d'autant moins marquées que l'acidité du milieu est forte et que la température est élevée. Les variations de  $R_{L,0}$  (U) et de la durée de la période d'induction obtenues pour  $\text{U}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}\text{O}_{1,95}$  sont représentées dans les **Figure 47** et **Figure 48** par comparaison à celles déterminées pour  $\text{UO}_2$  de référence.



**Figure 47.** Rapports entre les vitesses de dissolution normalisées en uranium  $R_{L,0}(U)$  ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ ) déterminées lors des tests de dissolution de  $\text{UO}_2$  et de  $\text{U}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}\text{O}_{1,95}$  réalisés à différentes températures (22 – 40 – 60°C) et concentrations (0,1 – 0,5 – 1 – 2 – 4  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

Aux faibles concentrations, les rapports des vitesses de dissolution normalisées de  $\text{U}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}\text{O}_{1,95}$  et  $\text{UO}_2$  sont élevés, démontrant bien l'existence d'un effet lié à la présence des éléments lanthanide trivalents sur les vitesses de dissolution de l'uranium. En revanche, dans  $\text{HNO}_3$  2 ou 4  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , les vitesses de dissolution normalisées de l'uranium sont sensiblement les mêmes, les rapports des vitesses des deux échantillons sont dès lors proches de 1. Pour ces milieux l'augmentation des valeurs de  $R_{L,0}(U)$  s'accompagne logiquement d'une forte diminution de la durée du régime permanent en présence des éléments lanthanide notamment pour des concentrations en  $\text{HNO}_3$  inférieures ou égales à 1  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Cette diminution de la durée du régime permanent (**Figure 48**) est plus sensible aux faibles acidités. Ce phénomène traduit le fait qu'à forte concentration en acide nitrique (typiquement  $C_{\text{HNO}_3} > 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), la vitesse de dissolution de  $\text{UO}_2$  est contrôlée par la vitesse d'oxydation de l'uranium (IV) en uranium (VI) par les espèces azotées présentes en quantité importante à l'interface solide/solution ce qui occulte les effets liés à la présence des produits de fission.



**Figure 48.** Rapports entre les durées des périodes d'induction déterminées lors des tests de dissolution de UO<sub>2</sub> et U<sub>0,9</sub>Ln<sub>0,1</sub>O<sub>1,95</sub> réalisés à différentes températures (22 – 40 – 60 °C) et concentrations (0,1 – 0,5 – 1 – 2 – 4 mol.L<sup>-1</sup>).

En résumé, il apparaît qu'un effet lié à l'incorporation des éléments lanthanide est observé pour les faibles acidités puis semble progressivement masqué pour des concentrations en acide nitrique supérieures à 1 mol.L<sup>-1</sup>.

Le troisième régime cinétique est caractérisé par une augmentation continue de la vitesse de dissolution consécutive à une augmentation significative de la surface réactive de la pastille au cours de la dissolution. Elle est également associée à l'augmentation de la concentration d'espèces (auto)catalytiques en solution conduisant à une oxydation plus rapide de l'uranium (IV) à l'interface solide/solution. Ce régime cinétique déjà mis en évidence lors de l'étude de la dissolution de UO<sub>2</sub>, est également rencontré au cours des tests de dissolution menés sur les solutions solides U<sub>1-x</sub>Ln<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub>. Toutefois, il est important de signaler que les vitesses de dissolution normalisées reportées dans les **Tableau 14**, **Tableau 15** et **Tableau 16** ont été déterminées au cours de la période d'induction afin de s'affranchir de ces deux effets (augmentation de la surface réactive liée à la modification de certains paramètres microstructuraux et augmentation de la concentration en espèces autocatalytiques en solution) qui empêchent de déterminer la vitesse de dissolution normalisée.

### II.3.2.3. Congruence

Comme cela a déjà été mentionné, une réaction de dissolution sera qualifiée de congruente lorsque les rapports stœchiométriques élémentaires au sein du matériau sont proches des rapports molaires élémentaires mesurés en solution. Dans le cadre de cette étude multiparamétrique menée sur les solutions solides homogènes de formule  $U_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ , l'ensemble des tests de dissolution entrepris a démontré le caractère congruent de la réaction de dissolution. En effet, les évolutions des pertes de masse, calculées d'une part à partir du relâchement de l'uranium et d'autre part, à partir des relâchements des cinq éléments lanthanides incorporés se sont avérées identiques (**Figure 41 – 46**). Afin d'étayer cette conclusion, les vitesses de dissolution normalisées déterminées lors de la dissolution de  $U_{0,9}Ln_{0,1}O_{1,95}$  dans  $HNO_3$  2 mol.L<sup>-1</sup> et à 60°C (**Figure 43 (d)**) ou lors de la dissolution de  $U_{0,8}Ln_{0,2}O_{1,9}$  dans  $HNO_3$  0,5 mol.L<sup>-1</sup> et à 40°C (**Figure 45 (b)**) sont reportées, à titre d'exemples dans le **Tableau 17**. Y figurent également les rapports de congruence relevés entre les relâchements de l'uranium et de chacun des éléments lanthanide considéré.

**Tableau 17.** Vitesses de dissolution normalisées et rapport de congruence  $R_{L,0}(U)/R_{L,0}(Ln)$  mesurés lors de la dissolution d'échantillons frittés de  $U_{0,9}Ln_{0,1}O_{1,95}$  dans  $HNO_3$  2 mol.L<sup>-1</sup> et à 60°C et de  $U_{0,8}Ln_{0,2}O_{1,9}$  dans  $HNO_3$  0,5 mol.L<sup>-1</sup> et à 40°C.

	$U_{0,9}Ln_{0,1}O_{1,95}$		$U_{0,8}Ln_{0,2}O_{1,9}$	
	$R_{L,0}(U)$ (g.m <sup>-2</sup> .j <sup>-1</sup> )	$R_{L,0}(U)/R_{L,0}(Ln)$	$R_{L,0}(U)$ (g.m <sup>-2</sup> .j <sup>-1</sup> )	$R_{L,0}(U)/R_{L,0}(Ln)$
U	5,4 ± 0,2	--	(9,9 ± 0,4) × 10 <sup>-3</sup>	--
Y	< L.Q.	--	< L.Q.	--
La	7,8 ± 0,1	<b>1,4</b>	(1,2 ± 0,3) × 10 <sup>-2</sup>	<b>1,2</b>
Pr	< L.Q.	--	(8,6 ± 0,3) × 10 <sup>-3</sup>	<b>0,9</b>
Nd	6,8 ± 0,2	<b>1,3</b>	(1,2 ± 0,1) × 10 <sup>-2</sup>	<b>1,2</b>
Ce	4,9 ± 0,2	<b>0,9</b>	(1,2 ± 0,1) × 10 <sup>-2</sup>	<b>1,2</b>

En premier lieu, les valeurs regroupées dans le **Tableau 17** démontrent clairement le caractère congruent de la dissolution entre l'uranium et les éléments lanthanide incorporés au sein des deux solutions solides. En effet, tous les rapports de congruence déterminés sont voisins de l'unité ce qui confirme que les vitesses de relâchement des éléments constitutifs du solide sont similaires. Ce résultat est en parfait accord avec ceux reportés par Horlait *et al.* et Tocino *et al.* lors de la dissolution de solutions solides  $Th_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ ,  $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$  et  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{1,875}$  en milieu nitrique pour plusieurs températures [5,7,57].



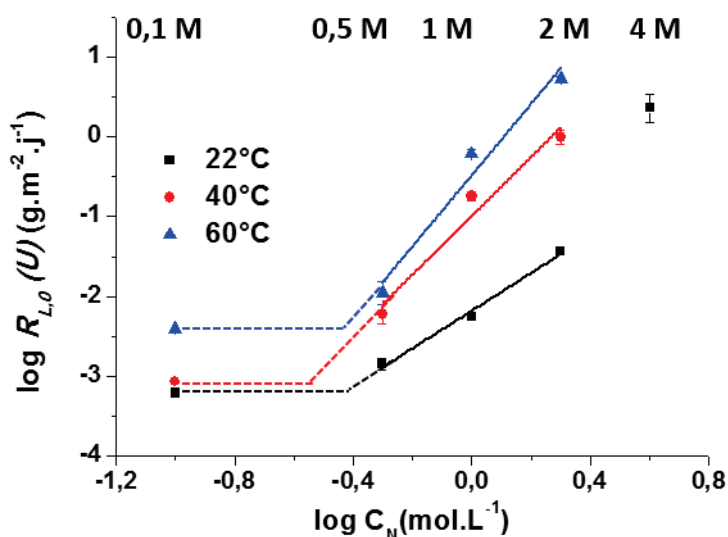
Par ailleurs, il est important de signaler que les vitesses de dissolution normalisées calculées à partir du relâchement de l'yttrium n'ont pas pu être déterminées car les concentrations élémentaires mesurées en solution par ICP-AES conduisaient à des valeurs inférieures à la limite de quantification de l'appareil pour cet élément. Il en est de même pour le praséodyme dans le cas de la solution solide  $U_{0,9}Ln_{0,1}O_{1,95}$ . Ces faibles valeurs peuvent notamment s'expliquer par les faibles taux d'incorporation au sein des solides préparés : respectivement 0,7 mol.% et 1,2 mol.% pour l'yttrium et le praséodyme dans  $U_{0,9}Ln_{0,1}O_{1,95}$ . En revanche lorsque la dissolution progresse, les concentrations élémentaires en solution augmentent ce qui peut rendre leur détermination possible en cours de dissolution. Ainsi, lors de la dissolution de  $U_{0,9}Ln_{0,1}O_{1,95}$ , les concentrations en yttrium et en praséodyme sont devenues mesurables après un peu plus de 2 heures, soit après la période d'induction. Il est important de signaler qu'une fois leur quantification rendue possible, ces deux éléments ont suivi le même comportement en dissolution que l'uranium et les autres éléments lanthanide (**Figure 43 (d)** et **Figure 45 (b)**).

En résumé, ces résultats montrent d'une part que les solutions solides préparées sont homogènes en terme de composition et, d'autre part, qu'aucune phase secondaire ne semble précipiter lors de la dissolution. Il faut toutefois préciser que lorsque les conditions sont les moins agressives, et donc les plus favorables à la formation de phases hydroxydes par exemple, la faible teneur en éléments lanthanide en solution rend l'analyse difficile. Toutefois, si l'on ne peut pas totalement exclure la précipitation de phases secondaires, ce phénomène n'a aucune influence sur la vitesse de relâchement de l'uranium.

### II.3.2.4. Effet de la concentration d'acide nitrique sur la vitesse de dissolution du système U/Ln

L'influence de la concentration d'acide nitrique sur la vitesse de dissolution normalisée des solutions solides  $U_{0,9}Ln_{0,1}O_{1,95}$  et  $U_{0,8}Ln_{0,2}O_{1,9}$  a été étudiée à différentes températures (22 – 40 – 60°C). Comme cela a été démontré lors de l'étude de la dissolution de  $UO_2$ , les vitesses de dissolution normalisées augmentent lorsque la concentration de la solution d'acide nitrique augmente (**Tableau 14**, **Tableau 15** et **Tableau 16**). A titre d'exemple, la vitesse de dissolution de la solution solide  $U_{0,9}Ln_{0,1}O_{1,95}$  déterminée à température ambiante atteint  $(3,7 \pm 0,1) \times 10^{-2} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  dans  $\text{HNO}_3$  2 mol.L<sup>-1</sup>, valeur 7 fois supérieure à celle déterminée dans  $\text{HNO}_3$  1 mol.L<sup>-1</sup> ( $R_{L,0}(U) = (5,6 \pm 0,1) \times 10^{-3} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ), elle-même 9 fois plus élevée à celle mesurée dans  $\text{HNO}_3$  0,1 mol.L<sup>-1</sup> ( $R_{L,0}(U) = (6,1 \pm 0,3) \times 10^{-4} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ). De manière à souligner cet effet, la variation de  $\log R_{L,0}(U)$  en fonction du  $\log$

$C_N$  (concentration totale d'azote en solution, exprimée en mol.L<sup>-1</sup>) est représentée sur la **Figure 49** pour la solution solide U<sub>0,9</sub>Ln<sub>0,1</sub>O<sub>1,95</sub>.



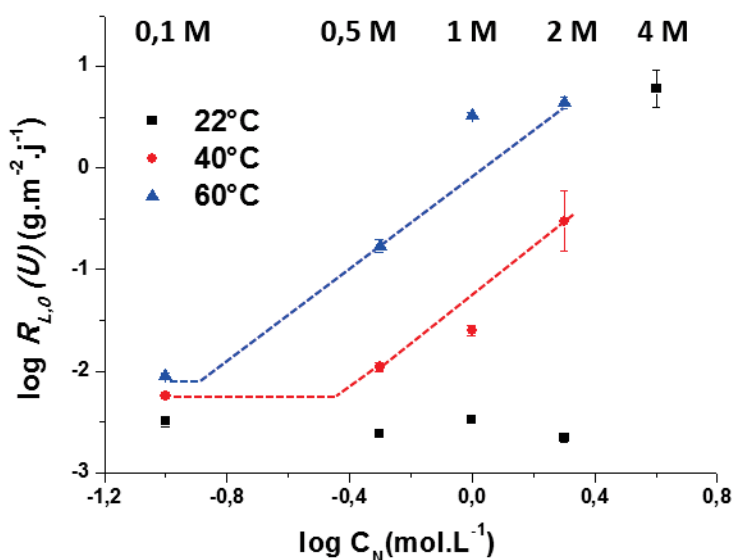
**Figure 49.** Variation de  $\log R_{L,0}(U)$  en fonction de  $\log C_N$  (concentration totale d'azote en solution, exprimée en mol.L<sup>-1</sup>) obtenue lors de la dissolution d'échantillons frittés de U<sub>0,9</sub>Ln<sub>0,1</sub>O<sub>1,95</sub> dans plusieurs solutions d'acide nitrique (HNO<sub>3</sub> 0,1 – 0,5 – 1 – 2 – 4 mol.L<sup>-1</sup>) et pour plusieurs températures (22 – 40 – 60°C). Les lignes en pointillées correspondent à l'extrapolation de la régression linéaire aux faibles acidités.

Comme cela a été démontré pour le matériau de référence UO<sub>2</sub>, les variations de  $\log R_{L,0}(U)$  en fonction du  $\log C_N$  ne sont pas linéaires sur l'ensemble du domaine étudié, et ce quel que soit le taux d'incorporation en éléments lanthanide (**Figure 49** et **Figure 50**). Par ailleurs, la gamme de concentrations en espèces azotées pour lesquelles ce domaine linéaire est observé dépend de la température à laquelle est réalisé le test de dissolution ainsi que du taux d'incorporation en éléments lanthanide. En effet, pour les tests de dissolution menés à température ambiante sur U<sub>0,9</sub>Ln<sub>0,1</sub>O<sub>1,95</sub> ce domaine de linéarité s'étend de 0,39 à 2 mol.L<sup>-1</sup> tandis qu'il semble valide de 0,28 à 2 mol.L<sup>-1</sup> à 40°C (**Tableau 18**). En prenant en compte les résultats obtenus pour les trois températures étudiées, la concentration limite d'acide nitrique associée au domaine de validité de l'équation (18) correspond à une valeur de  $\log C_N$  compris entre 0,41 et 0,55 soit  $0,28 < C_N < 0,39$  mol.L<sup>-1</sup>. Cette valeur est proche de celle déterminée pour UO<sub>2</sub> ( $C_N = 0,50$  mol.L<sup>-1</sup>). Sur ce domaine de validité, les résultats des régressions linéaires ont permis de déterminer les valeurs des paramètres  $k'$  et  $n$  reportées dans le **Tableau 18** pour la solution solide U<sub>0,9</sub>Ln<sub>0,1</sub>O<sub>1,95</sub>.

**Tableau 18.** Constantes de vitesse de dissolution normalisées et ordres partiels par rapport à la concentration totale en espèces azotées obtenus par régression linéaire lors de la dissolution de  $U_{0,9}Ln_{0,1}O_{1,95}$  dans plusieurs solutions d'acide nitrique et pour différentes températures.

$T$ (°C)	$k'$ ( $g.m^{-2}.j^{-1}.mol^{-n}.L^n$ )	$n$	$R^2$	Domaine de validité
22	$(6,62 \pm 1,02) \times 10^{-3}$	$2,36 \pm 0,21$	0,984	$C_N = 0,39 \rightarrow 2 \text{ mol.L}^{-1}$
40	$(1,03 \pm 0,17) \times 10^{-1}$	$3,69 \pm 0,70$	0,930	$C_N = 0,28 \rightarrow 2 \text{ mol.L}^{-1}$
60	$0,33 \pm 0,19$	$4,47 \pm 0,78$	0,941	$C_N = 0,39 \rightarrow 2 \text{ mol.L}^{-1}$

La **Figure 50** représente la variation de  $\log R_{L,0}(U)$  en fonction du  $\log C_N$  obtenue pour les échantillons frittés de  $U_{0,8}Ln_{0,2}O_{1,9}$ .



**Figure 50.** Variation de  $\log R_{L,0}(U)$  en fonction de  $\log C_N$  (concentration totale d'azote en solution, exprimée en  $mol.L^{-1}$ ) obtenue lors de la dissolution d'échantillons frittés de  $U_{0,8}Ln_{0,2}O_{1,9}$  dans plusieurs solutions d'acide nitrique ( $HNO_3$  0,1 – 0,5 – 1 – 2 – 4  $mol.L^{-1}$ ) et pour plusieurs températures (22 – 40 – 60°C). Les lignes en pointillées correspondent à l'extrapolation de la régression linéaire aux faibles acidités.

Les résultats présentés sur la **Figure 50** obtenus à 22, 40 et 60°C, n'ont pas permis de tracer de régression linéaire. En effet, pour ces solutions solides, les résultats sont apparus très disparates pour en tirer des paramètres cinétiques. Ils sont entachés d'une incertitude importante notamment en raison d'un écart significatif obtenu dans  $HNO_3$  1  $mol.L^{-1}$  par rapport aux tendances dégagées dans  $HNO_3$  0,5 et 2  $mol.L^{-1}$ . Les tentatives de régressions linéaires à 40 et 60°C entre les points obtenus entre ces deux concentrations ont tout de même été tracées à titre indicatif ne permettant donc pas de déterminer de paramètres cinétiques. Il

## Chapitre 2. Etude multiparamétrique de la dissolution

conviendra, pour régler le problème, de réitérer certains tests de dissolution et de réaliser des expériences complémentaires afin d'affiner ces premiers résultats.

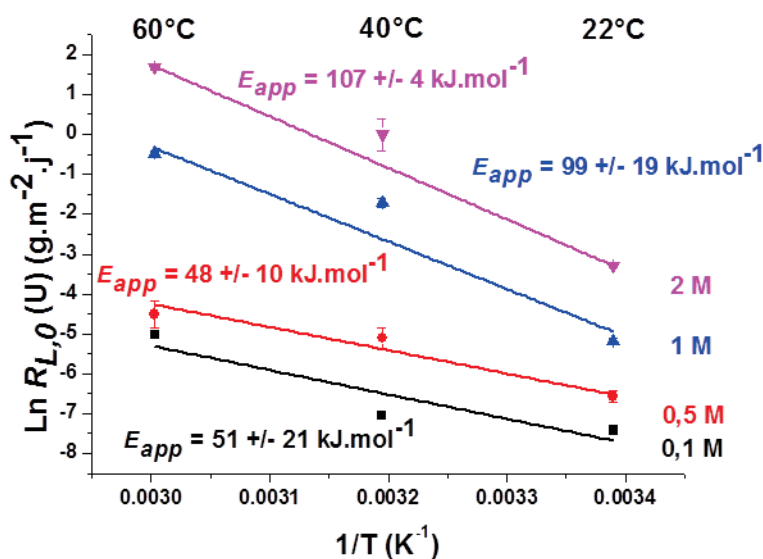
Cette évolution non linéaire de  $\log R_{L,0}(U)$  en fonction du  $\log C_N$  a déjà été reportée pour les échantillons de  $UO_2$  de référence. Par ailleurs, elle a également été reportée dans la littérature par Tocino *et al.* lors de la dissolution de  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$ , de  $U_{0,75}Gd_{0,25}O_{1,875}$  et de  $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$ . En effet, Tocino [57] a reporté une rupture dans la variation du logarithme de la vitesse de dissolution normalisée en fonction du logarithme de l'activité en proton pour les trois solutions solides en milieu nitrique et à température ambiante. Pour  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$ , cet auteur a observé deux variations linéaires. La première, observée pour des concentrations comprises entre 0,01 et 0,5 mol.L<sup>-1</sup> a conduit à une valeur de  $n_H$  égale à  $0,3 \pm 0,1$  tandis que la seconde mise en évidence pour  $0,5 \text{ mol.L}^{-1} < C_N < 4 \text{ mol.L}^{-1}$  était associée à  $n_H = 3,1 \pm 0,3$ . Les valeurs obtenues dans le cadre de ce travail pour  $U_{0,9}Ln_{0,1}O_{1,95}$  à température ambiante sont en très bon accord avec ceux reportés par Tocino aussi bien pour ce qui concerne l'ordre partiel ( $n = 2,36 \pm 0,21$ ) que pour l'acidité correspondant à la rupture de pente ( $C_N = 0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ ).

Ces ruptures de pente traduisent l'existence d'un changement de mécanisme de dissolution prépondérant lorsque la concentration d'acide nitrique augmente. A l'instar de ce qui a été décrit lors de la dissolution de  $UO_2$ , le mécanisme prépondérant contrôlant la dissolution des solutions solides  $U_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$  est associé à des réactions de surface pour les faibles acidités. Pour les solutions plus concentrées d'acide nitrique (supérieures à 0,45 mol.L<sup>-1</sup>), le mécanisme paraît contrôlé par l'oxydation de l'uranium (IV) en uranium (VI). Cette hypothèse a été étayée par Tocino en réalisant des tests de dissolution de  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$  en milieux nitrique, chlorhydrique et sulfurique à température ambiante. La rupture de pente n'ayant été observée qu'en milieu nitrique, cette comparaison suggère le rôle très important d'espèces azotées oxydantes vis-à-vis de l'uranium (IV).

### II.3.2.5. Effet de la température sur la vitesse de dissolution du système U/Ln

Comme le suggère l'équation (4), la température constitue un paramètre important affectant la vitesse de dissolution normalisée des matériaux. Ce fort impact a été observé lors de la dissolution de la solution solide  $U_{0,9}Ln_{0,1}O_{1,95}$ . Ainsi, les résultats des tests de dissolution entrepris dans  $HNO_3$  1 mol.L<sup>-1</sup> ont révélé une augmentation d'un facteur 32 entre 22°C ( $R_{L,0}(U) = (5,6 \pm 0,1) \times 10^{-3} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ) et 40°C ( $R_{L,0}(U) = (1,8 \pm 0,1) \times 10^{-1} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ) puis d'un facteur 3 entre 40 et 60°C ( $R_{L,0}(U) = (6,2 \pm 0,6) \times 10^{-1} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ). De manière à souligner la

dépendance de la vitesse de dissolution avec la température, l'évolution du logarithme  $\ln R_{L,0}(U)$  en fonction de l'inverse de la température est présenté sur la **Figure 51** pour  $U_{0,9}Ln_{0,1}O_{1,95}$ . Comme cela était attendu d'après les résultats reportés dans la littérature sur d'autres oxydes d'actinides et/ou de lanthanides, cette variation du  $\ln R_{L,0}(U)$  apparaît linéaire sur l'ensemble de la gamme de températures considérées au cours de ce travail ce qui a permis d'évaluer l'énergie d'activation associée à la réaction de dissolution des échantillons frittés des solutions solides  $U_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ .



**Figure 51.** Variation de  $\ln R_{L,0}(U)$  en fonction de l'inverse de la température obtenue lors de la dissolution d'échantillons frittés de  $U_{0,9}Ln_{0,1}O_{1,95}$  dans  $HNO_3$  0,1 – 0,5 – 1 – 2 et 4 mol.L<sup>-1</sup>. Les lignes continues correspondent à la régression linéaire des données obtenues.

Pour la solution solide  $U_{0,9}Ln_{0,1}O_{1,95}$ , les énergies d'activation apparentes s'établissent à  $E_{app} = 99 \pm 19$  kJ.mol<sup>-1</sup> dans  $HNO_3$  1 mol.L<sup>-1</sup> et à  $E_{app} = 107 \pm 4$  kJ.mol<sup>-1</sup> dans  $HNO_3$  2 mol.L<sup>-1</sup> alors qu'elle atteint seulement  $E_{app} = 48 \pm 10$  kJ.mol<sup>-1</sup> dans  $HNO_3$  0,5 mol.L<sup>-1</sup> et  $E_{app} = 51 \pm 21$  kJ.mol<sup>-1</sup> dans  $HNO_3$  0,1 mol.L<sup>-1</sup>. D'après la littérature [18], ces valeurs obtenues dans  $HNO_3$  0,1 et 0,5 mol.L<sup>-1</sup> sont caractéristiques de réactions de dissolution contrôlées par des réactions de surface. Ainsi, l'augmentation significative de cette énergie d'activation dans les solutions plus concentrées d'acide nitrique (d'environ un facteur 2) résulte très probablement de la contribution des réactions d'oxydation de l'uranium (IV) en uranium (VI) à l'interface solide/solution comme cela a été évoqué lors de l'étude menée sur l'échantillon  $UO_2$  de référence.

En outre, ces valeurs d'énergie d'activation paraissent en très bon accord avec celle déterminées par F. Tocino lors de la dissolution de la solution solide  $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  dans

## Chapitre 2. Etude multiparamétrique de la dissolution

$\text{HNO}_3$  2 mol.L<sup>-1</sup>. En effet, à partir d'expériences menées dans ce milieu à plusieurs températures (22 – 40 – 60 – 75 – 90°C), cet auteur a proposé une valeur de  $E_{app}$  voisine de 70 kJ.mol<sup>-1</sup> [57].

Ainsi, il apparaît que la variation importante de l'énergie d'activation relevée entre  $\text{HNO}_3$  0,5 mol.L<sup>-1</sup> et  $\text{HNO}_3$  1 mol.L<sup>-1</sup> semble confirmer un changement de réaction contrôlant la cinétique de dissolution de la solution solide  $\text{U}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ , passant ainsi d'un mécanisme prédominant lié à des réactions de surface aux faibles acidités à une dissolution dominée par l'oxydation de l'uranium (IV) en uranium (VI) pour les fortes acidités. Ces résultats apparaissent en accord avec ceux obtenus lors de l'étude de l'influence de l'acidité sur la vitesse de dissolution de tels échantillons puisqu'une telle modification de réaction prépondérante a été suggérée pour  $C_N > 0,45$  mol.L<sup>-1</sup>.

L'évolution du logarithme  $\ln R_{L,0}$  (U) en fonction de l'inverse de la température n'a pas pu être présenté dans le cas des échantillons  $\text{U}_{0,8}\text{Ln}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ . En effet, comme cela a été décrit lors de l'étude de l'influence de la concentration d'acide nitrique, les résultats obtenus à 22°C sont disparates et impactent forcément la détermination des énergies d'activation. Dès lors, ces énergies d'activation peuvent être déterminées à partir de seulement deux points, à 40 et à 60°C. Les tests de dissolution menés à 22°C sont donc à reprendre tandis que d'autres tests complémentaires réalisés à d'autres températures et/ou acidités sont également nécessaires. Cependant les résultats préliminaires obtenus pour la solution solide  $\text{U}_{0,8}\text{Ln}_{0,2}\text{O}_{1,9}$  suggèrent également l'existence d'un changement de mécanisme de dissolution prépondérant lorsque la concentration d'acide nitrique augmente. Ce changement de mécanisme semble s'opérer pour des concentrations en acide nitrique comprises entre 0,1 et 0,5 mol.L<sup>-1</sup>.

### II.3.3. Conclusion

L'étude de la dissolution en milieu nitrique des échantillons de  $\text{UO}_2$  incorporant des éléments lanthanide trivalents a permis de mettre en évidence une dissolution congruente entre les cinq éléments lanthanide trivalents d'intérêt (Y, La, Pr, Nd, Ce) et l'uranium. De plus, une augmentation de la vitesse de dissolution normalisée en uranium associée à une diminution de la durée de la période d'induction ont été observées en présence de ces éléments lanthanide par rapport à  $\text{UO}_2$ . Cette augmentation de la vitesse de dissolution a été attribuée à une diminution de l'énergie de cohésion au sein du solide liée, soit, à la présence de lacunes induites par l'incorporation des éléments lanthanide dans la structure fluorine du

## Chapitre 2. Etude multiparamétrique de la dissolution

dioxyde d'uranium, soit, à la présence d'une fraction d'uranium au degré d'oxydation (V) pour compenser le déficit de charge positive généré par l'incorporation d'élément trivalent.

L'effet de l'acidité du milieu sur la vitesse de dissolution a été examiné. Dans le cas des échantillons du type  $U_{0,9}Ln_{0,1}O_{1,95}$  des modifications significatives dans la variation de  $\log R_{L,0}$  (U) en fonction de  $\log C_N$ , donc dans les valeurs de  $n$ , ont suggéré des modifications importantes dans le mécanisme de dissolution. La concentration d'acide pour laquelle intervient ce changement de mécanisme prépondérant, dépend de la température utilisée (de  $C_N = 0,39 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $22^\circ\text{C}$ , il atteint  $C_N = 0,28 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $40^\circ\text{C}$ ). La réaction de dissolution principalement gouvernée par des phénomènes de surface pour les faibles concentrations d'acide nitrique, laisse place à un mécanisme prépondérant impliquant l'oxydation de l'uranium (IV) en uranium (VI) lorsque  $C_N$  est supérieure à  $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$ . L'effet de la température sur la dissolution a confirmé cette observation. En effet, une forte modification de la valeur de l'énergie d'activation de la réaction de dissolution a été souligné en fonction de la concentration d'acide nitrique, passant de près de  $50 \text{ kJ.mol}^{-1}$  dans  $\text{HNO}_3$   $0,1$  et  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  à des valeurs de l'ordre de  $100 \text{ kJ.mol}^{-1}$  dans  $\text{HNO}_3$   $1$  et  $2 \text{ mol.L}^{-1}$ . Cette importante modification traduit, de nouveau, le passage d'une réaction de dissolution contrôlée par des phénomènes de surface à un mécanisme prépondérant lié à l'oxydation de l'uranium (IV) en uranium (VI).

Dans le cas des solutions solides  $U_{0,8}Ln_{0,2}O_{1,9}$ , l'obtention de résultats disparates n'a pas permis de tirer des données cinétiques et d'énergie d'activation apparentes suffisamment précises. Certains tests de dissolution sont donc à reproduire et d'autres complémentaires seraient à réaliser afin d'affiner ces résultats.

Par ailleurs, une étude comparative à l'échelle microscopique de l'évolution de l'interface solide/solution intervenant au cours de la dissolution de  $\text{UO}_2$  et de  $\text{UO}_2$  dopé avec  $10 \text{ mol.}\%$  d'éléments lanthanide a été réalisée de façon à mettre en évidence un éventuel impact supplémentaire, à l'échelle locale, de la présence de ces éléments sur la dissolution de  $\text{UO}_2$ . Les résultats de cette étude sont présentés dans le chapitre suivant.

## II.4. Cas des échantillons de dioxyde d'uranium dopés avec des éléments platinoïde

### II.4.1. Etat de l'art

Très peu de données sont reportées dans la littérature concernant la dissolution en milieu nitrique d'échantillons de dioxyde d'uranium dopés avec des éléments platinoïde présents sous forme de particules métalliques. L'une des rares études consacrées à ce sujet a été réalisée par Ikeda *et al.* [75] sur la dissolution de poudres de dioxyde d'uranium seules et en présence de 0,09 % massique de rhodium, de palladium et de ruthénium dans  $\text{HNO}_3$  8 mol.L<sup>-1</sup> à 60°C (Figure 52). Ces échantillons ont été obtenus à partir d'oxydes de la forme  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  et  $\text{PdO}$ , ajoutés à hauteur de 1 % massique à  $\text{UO}_2$  sous forme de poudres puis broyés. Le mélange de poudres, contenant  $\text{UO}_2$  et les trois éléments platinoïde a ensuite été pastillé puis fritté à 1750°C sous atmosphère réductrice pendant 4h. Ce traitement thermique a permis de réduire les oxydes d'éléments platinoïdes qui sont finalement présents sous forme métallique. Les pastilles obtenues ont été de nouveau broyées puis tamisées afin d'obtenir trois fractions de granulométries différentes : 90 – 150, 300 – 355 et 850 – 1000  $\mu\text{m}$ . La poudre présentant une taille intermédiaire (300 – 355  $\mu\text{m}$ ) a été utilisée pour cette étude de la dissolution.

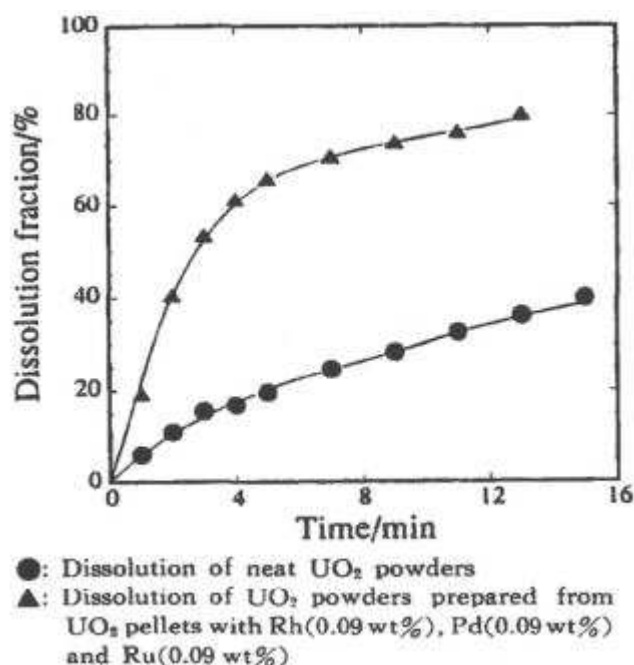


Figure 52. Influence de la présence d'éléments platinoïde sur la vitesse de dissolution d'une poudre  $\text{UO}_2$  dans  $\text{HNO}_3$  8 mol.L<sup>-1</sup> à 60°C [75].



## Chapitre 2. Etude multiparamétrique de la dissolution

Selon cette étude, la présence du rhodium, du palladium et du ruthénium entraîne une augmentation de la vitesse de dissolution de  $\text{UO}_2$ . En effet, alors que 20 % de la masse initiale de la poudre de dioxyde d'uranium non dopé est dissoute après 5 minutes au contact de  $\text{HNO}_3$  8 mol.L<sup>-1</sup>, le taux de dissolution atteint 65 % en présence d'éléments platinoïde métalliques dans les mêmes conditions expérimentales. La présence des éléments platinoïde métalliques conduit donc à une forte augmentation de la vitesse de dissolution de  $\text{UO}_2$ .

Au cours de cette étude, Ikeda *et al.* [75] se sont également spécifiquement intéressés à l'influence de la quantité de rhodium sur les vitesses de dissolution de l'uranium. Pour ce faire, ces auteurs ont réalisé la dissolution de poudres de dioxyde d'uranium en présence de rhodium à hauteur de 0,09, de 0,5 et de 0,9 % massique. Les résultats de cette étude ont démontré que la concentration massique de rhodium ajouté sous forme métallique à la poudre de  $\text{UO}_2$  n'a pas d'effet sur la vitesse de dissolution de l'uranium.

L'une des hypothèses permettant d'expliquer la forte augmentation de la vitesse de dissolution de  $\text{UO}_2$  en présence d'éléments platinoïde réside dans la réduction de l'acide nitrique par les éléments introduits sous forme métallique. En effet, comme cela a été détaillé dans le Chapitre II.A., le mécanisme de dissolution de  $\text{UO}_2$  dans l'acide nitrique est gouverné par l'oxydation de l'uranium (IV) en uranium (VI) à l'interface solide/solution. Le mécanisme proposé implique l'oxydation de U(IV) à la surface par les ions nitrate suivant un double transfert électronique,  $\text{NO}_2$  étant l'un des produits de cette réaction. En milieu acide, la présence de  $\text{NO}_2$  conduit à la formation d'acide nitreux  $\text{HNO}_2$ , espèce également identifiée comme oxydante de U(IV) à la surface de  $\text{UO}_2$ . La réaction de dissolution de  $\text{UO}_2$  en présence de  $\text{HNO}_2$  a pu être qualifiée d'autocatalytique car sa vitesse est élevée par rapport à celle impliquant les ions nitrate et en raison de la présence de NO et  $\text{NO}_2$  comme produits de réaction qui en milieu acide nitrique conduisent de nouveau à la formation de  $\text{HNO}_2$  [36-39,43,58,62]. En supposant que les éléments platinoïdes sous forme métallique réduisent l'acide nitrique pour former de l'acide nitreux, la réaction rapide de dissolution de  $\text{UO}_2$  par  $\text{HNO}_2$  devient donc directement possible. La période d'induction observée en début de dissolution (Chapitre II.2.) correspondant à la dissolution lente de  $\text{UO}_2$  par oxydation de U(IV) par les ions nitrate et produisant la quantité suffisante d'acide nitreux en solution pour initier la réaction autocatalytique serait donc extrêmement réduite, voire quasi inexistante.

Cette hypothèse est étayée par des travaux menés dans le domaine de l'électrochimie. En effet, Souza-Garcia *et al.* [76] ont étudié la réduction de  $\text{NO}_3^-$  par des électrodes de

## Chapitre 2. Etude multiparamétrique de la dissolution

platine/palladium modifiées (une couche de palladium est déposée sur une électrode de platine) dans H<sub>2</sub>O et D<sub>2</sub>O en présence ou non de KNO<sub>3</sub>. Cette réduction a été suivie par voltamétrie et FTIR (Fourier Transform InfraRed spectroscopy). Dans l'eau, ces auteurs ont observé la réduction de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> en différentes espèces. En effet, cette réduction va entraîner la formation de NO, N<sub>2</sub>O, NH<sub>2</sub>OH, N<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub>. La formation de ces espèces pourrait alors conduire en milieu nitrique à celle d'autres espèces telles que NO<sub>2</sub> ou HNO<sub>2</sub>. La production de NO<sub>2</sub> et HNO<sub>2</sub> suite à la réduction des ions nitrate ou par recombinaison avec d'autres espèces en solution, va alors entraîner une augmentation de leur concentration en solution.

De plus, Balbaud *et al.* [77] ont réalisé la réduction de l'acide nitrique sur une électrode de platine pour différentes acidités et il apparaît que cette réduction conduit à la formation de NO pour des concentrations d'acide nitrique inférieures à 8 mol.L<sup>-1</sup> et de NO<sub>2</sub> pour des concentrations supérieures à cette valeur. Pour expliquer la formation de ces espèces, ces auteurs ont proposé un mécanisme faisant intervenir en premier lieu la réduction de HNO<sub>3</sub> en HNO<sub>2</sub>. En effet, la réduction de HNO<sub>3</sub> en HNO<sub>2</sub> sur une électrode de platine a déjà été démontrée depuis de nombreuses années [78-86]. L'acide nitreux ainsi formé, serait donc bien présent en solution et conduirait à la formation de NO et de NO<sub>2</sub> lors de sa propre réduction par le platine. Les éléments platinoïde, tels que Ru, Rh et Pd possèdent des propriétés physico-chimiques proches du platine et donc un comportement similaire vis-à-vis de l'acide nitrique est susceptible de se produire, conduisant à la réduction de HNO<sub>3</sub> en HNO<sub>2</sub> comme mentionné dans le cas du platine.

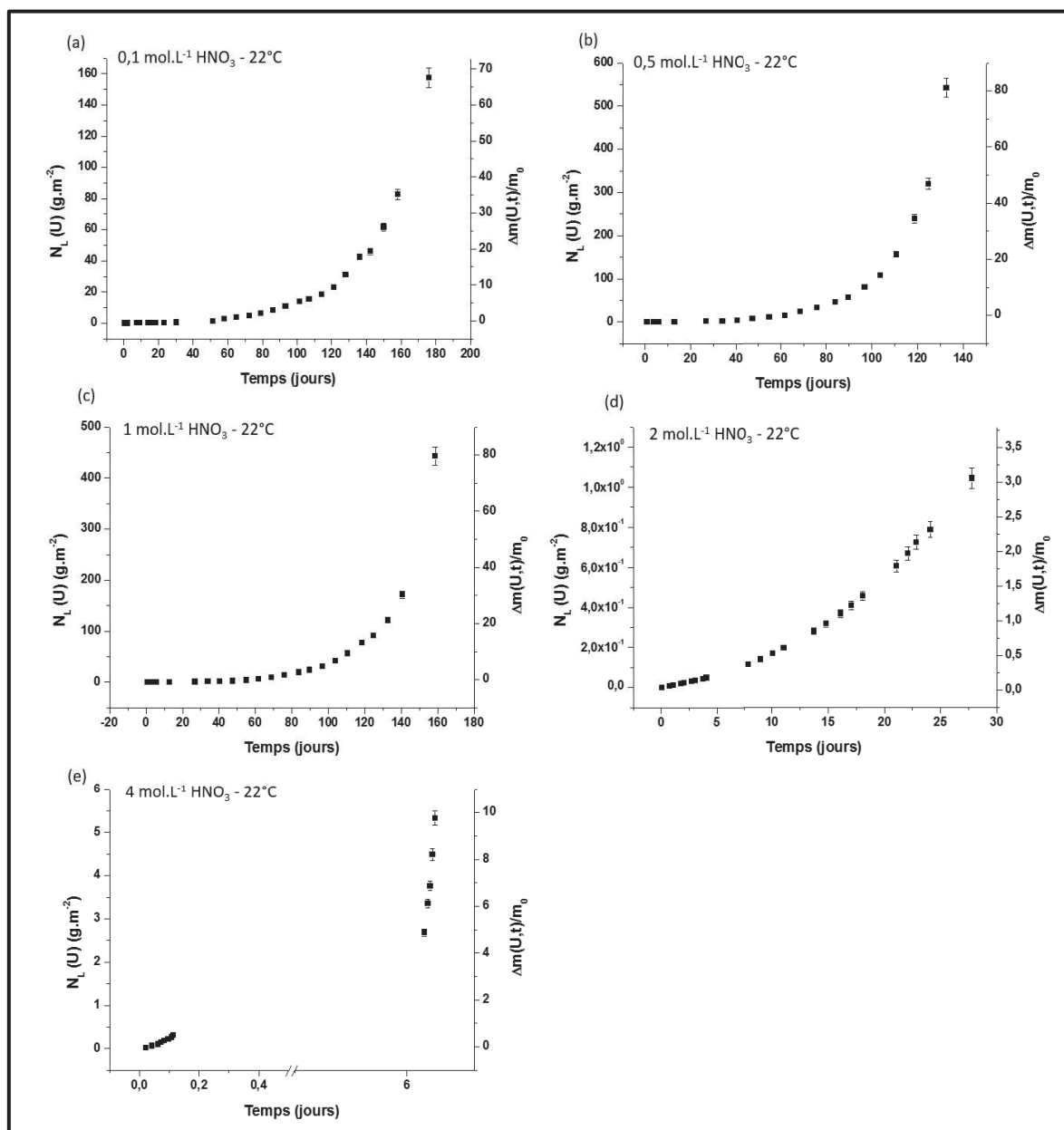
### II.4.2. Mise en évidence de l'impact des éléments platinoïde métalliques

#### II.4.2.1. Eléments platinoïde métalliques en mélange

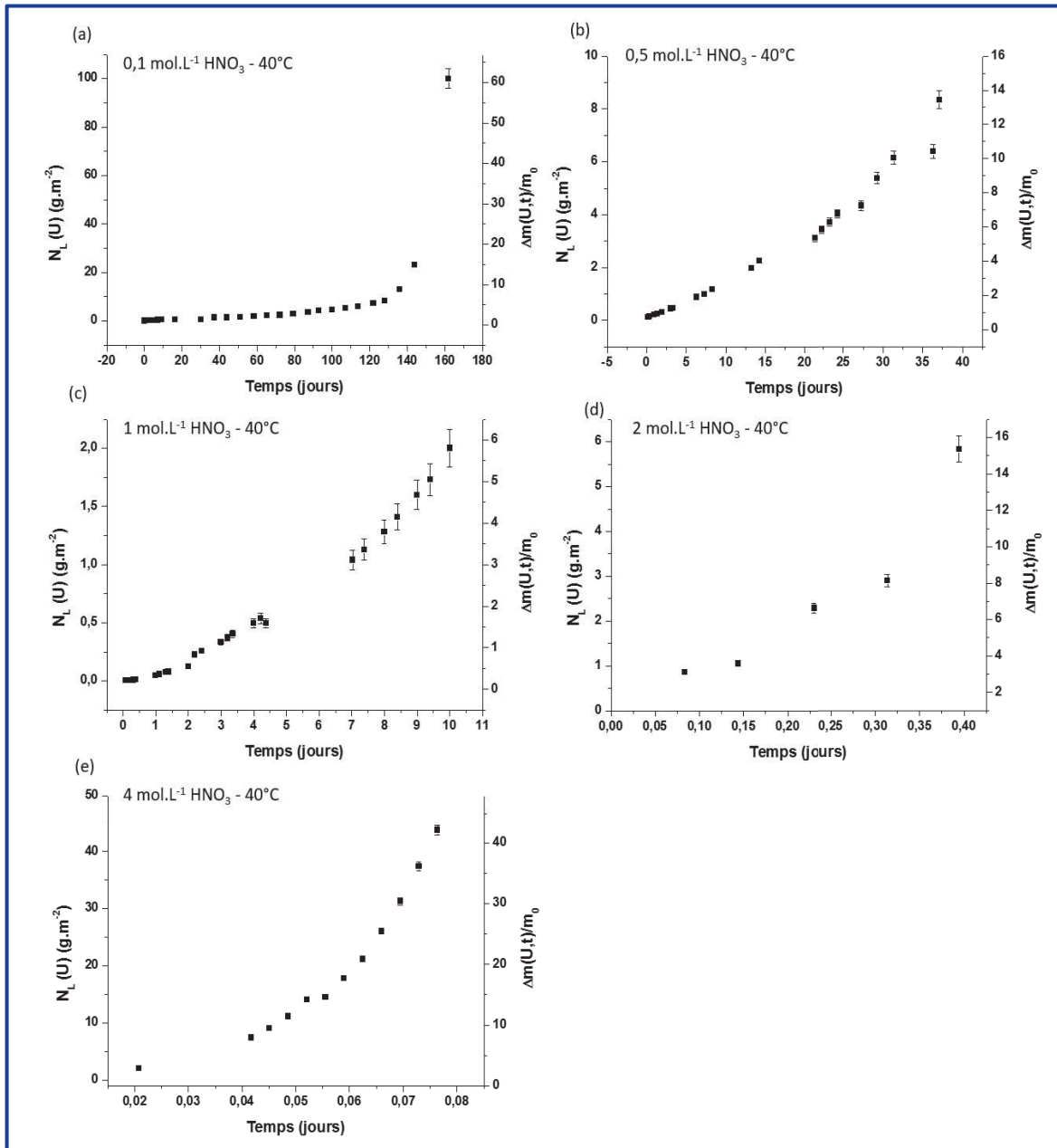
L'étude multiparamétrique de la dissolution en milieu nitrique d'échantillons de dioxyde d'uranium dopés avec des éléments platinoïde, présents sous forme de précipités métalliques au sein du combustible usé, a été réalisée suivant un protocole similaire à celui décrit précédemment pour les échantillons de UO<sub>2</sub> et de UO<sub>2</sub> dopés avec des éléments lanthanide trivalents. Ainsi, les tests de dissolution ont été menés en conditions statiques en plaçant une pastille (pesant 150 à 200 mg) dans un réacteur de dissolution de 25 mL sous agitation. Des prélèvements (5 mL) ont été réalisés à intervalles de temps réguliers puis analysés par ICP-AES afin de déterminer les concentrations élémentaires en solution des différents éléments constitutifs de l'échantillon. Le calcul des pertes de masse normalisées par la surface réactive ( $N_L(i,t)$  exprimées en g.m<sup>-2</sup>) a permis d'estimer les vitesses de dissolution

## Chapitre 2. Etude multiparamétrique de la dissolution

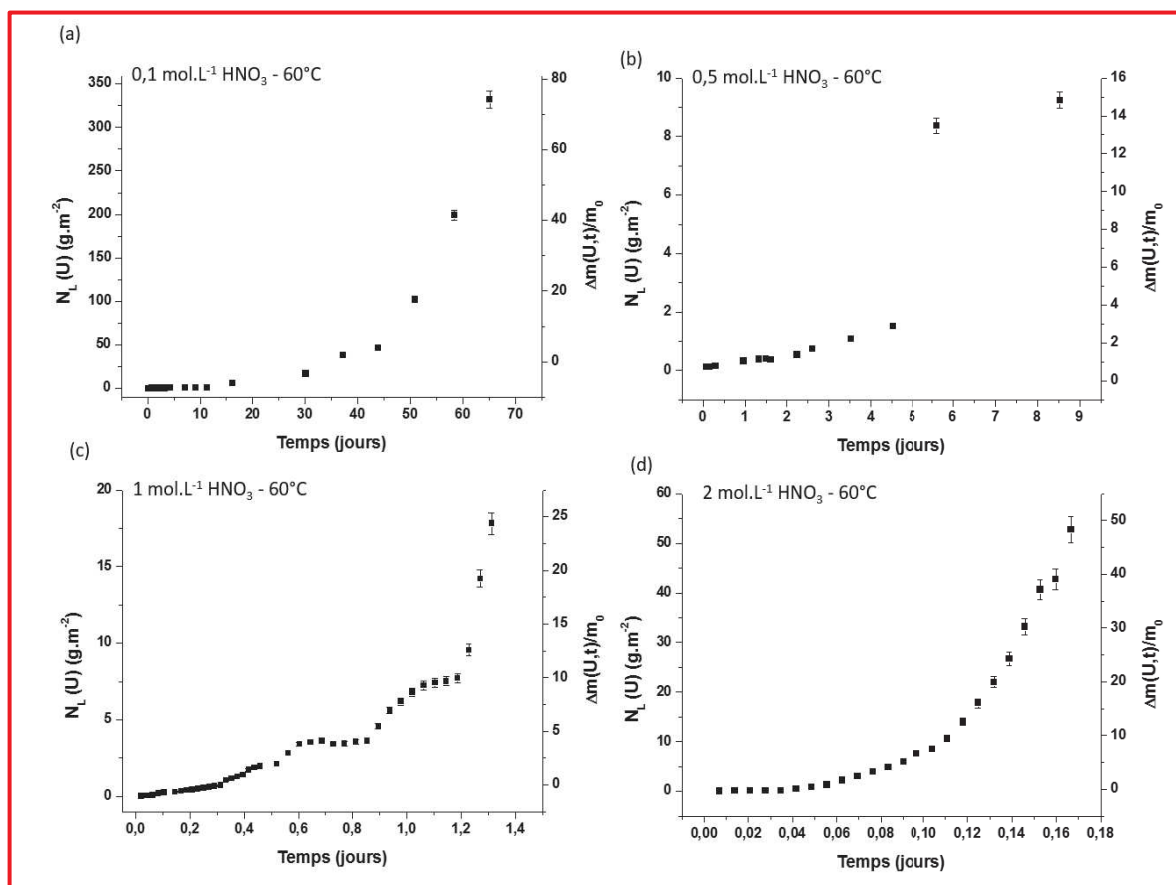
macroscopiques normalisées  $R_{L,0}(i)$  ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ ). Pour rappel, les valeurs de  $R_{L,0}(i)$  ont été déterminées au cours de la période d'induction au cours de laquelle la vitesse de dissolution est constante, afin de s'affranchir de l'effet lié à la présence des espèces autocatalytiques en solution et de l'augmentation de la surface réactive de la pastille. Les expériences de dissolution ont été réalisées sur des échantillons de dioxyde d'uranium présentant des taux d'incorporation en éléments platinoïdes de 3 mol.% et la répartition suivante : Rh = 10 % ; Pd = 36 % ; Ru = 54 %. Les conditions de dissolution utilisées, comprenant les concentrations (0,1 – 0,5 – 1 – 2 – 4 mol.L<sup>-1</sup>) et les températures (22 – 40 – 60°C), sont les mêmes que celles décrites précédemment dans l'étude de la dissolution de l'échantillon UO<sub>2</sub> de référence. Les évolutions de  $N_L(U, t)$  et de  $\Delta m(U, t)/m_0$  (%) déterminées lors de la dissolution de pastilles de UO<sub>2</sub> contenant 3 mol.% d'éléments platinoïde (EP) pour toutes les conditions de dissolution étudiées sont reportées sur les **Figure 53**, **Figure 54** et **Figure 55**.



**Figure 53.** Evolutions des pertes de masse normalisées  $N_L(U,t)$  (g.m<sup>-2</sup>) (axe de gauche) et des masses relatives de dioxyde d'uranium dissous ( $\Delta m(U,t)/m_0$  en %) (axe de droite) relevées lors de la dissolution d'échantillons frittés de UO<sub>2</sub> + 3 mol.% EP à 22°C pour différentes concentrations d'acide nitrique (0,1 – 0,5 – 1 – 2 – 4 mol.L<sup>-1</sup>).



**Figure 54.** Evolutions des pertes de masse normalisées  $N_L(U, t)$  (g.m<sup>-2</sup>) (axe de gauche) et des masses relatives de dioxyde d'uranium dissous ( $\Delta m(U, t)/m_0$  en %) (axe de droite) relevées lors de la dissolution d'échantillons frittés de  $UO_2 + 3 \text{ mol. \% EP}$  à 40°C pour différentes concentrations d'acide nitrique (0,1 – 0,5 – 1 – 2 – 4 mol.L<sup>-1</sup>).



**Figure 55.** Evolutions des pertes de masse normalisées  $N_L(U,t)$  (g.m<sup>-2</sup>) (axe de gauche) et des masses relatives de dioxyde d'uranium dissous ( $\Delta m(U,t)/m_0$  en %) (axe de droite) relevées lors de la dissolution d'échantillons frittés de  $UO_2 + 3 \text{ mol. \% EP}$  à 60°C pour différentes concentrations d'acide nitrique (0,1 – 0,5 – 1 – 2 mol.L<sup>-1</sup>).

Les allures des courbes présentées sur les **Figure 53**, **Figure 54** et **Figure 55** sont similaires à celles obtenues lors de l'étude de la dissolution de  $UO_2$  de référence (**Figure 32**, **Figure 33**, **Figure 34**). En revanche, les pertes de masse normalisée n'ont souvent pas pu être calculées avec précision à partir des relâchements du rhodium, du palladium et du ruthénium. En effet, des concentrations en éléments platinoïde en solution, souvent très faibles, n'ont pas permis une évaluation par analyses ICP-AES. Toutefois, il est important de rappeler que la dissolution des échantillons de  $UO_2$  dopés avec des éléments lanthanide trivalents s'est révélée être congruente quelles que soient les conditions testées. Dans le cas des éléments platinoïde, il semblerait donc que les particules métalliques ne se dissolvent pas (ou trop peu) en milieu nitrique pour que les concentrations élémentaires en solution puissent atteindre des valeurs détectables par ICP-AES (dont la limite de détection est précisée dans le **Tableau 19** pour les éléments platinoïde considérés au cours de ce travail). Il est important de signaler que les limites de détection des différents éléments platinoïdes augmentent significativement en présence d'uranium.

**Tableau 19.** Limites de détection (LD, exprimées en  $\text{mg.L}^{-1}$ ) associées à la mesure des éléments Rh, Ru et Pd par ICP-AES en présence ou non d'uranium.

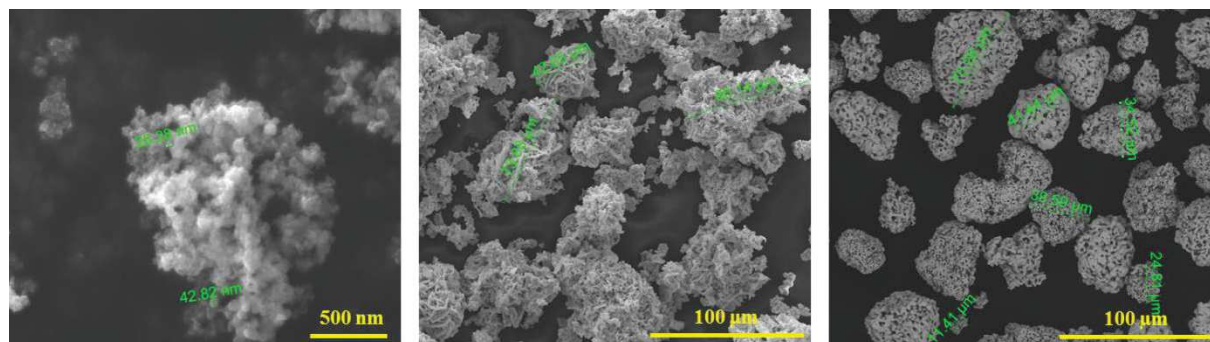
Eléments	Rh	Ru	Pd
LD sans uranium ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	$9 \times 10^{-3}$	$3 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-2}$
LD avec uranium ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	$2 \times 10^{-2}$	$3 \times 10^{-2}$	$2 \times 10^{-1}$

A titre de comparaison, des poudres d'éléments métalliques (Rh, Ru et Pd) ont été soumises à des tests de dissolution réalisés à  $60^\circ\text{C}$  dans l'acide nitrique  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  (A) et  $2 \text{ mol.L}^{-1}$  (B). Les échantillons se présentaient sous forme de poudres commerciales fournies par STREM CHEMICALS de puretés différentes : rhodium 99,8 %, ruthénium 99,9 % et palladium 99,95 % et de surfaces spécifiques (déterminée par la méthode BET (Annexe H)) reportées dans le **Tableau 20**.

**Tableau 20.** Surfaces spécifiques des poudres métalliques commerciales de rhodium, de ruthénium et de palladium, déterminées par la méthode BET.

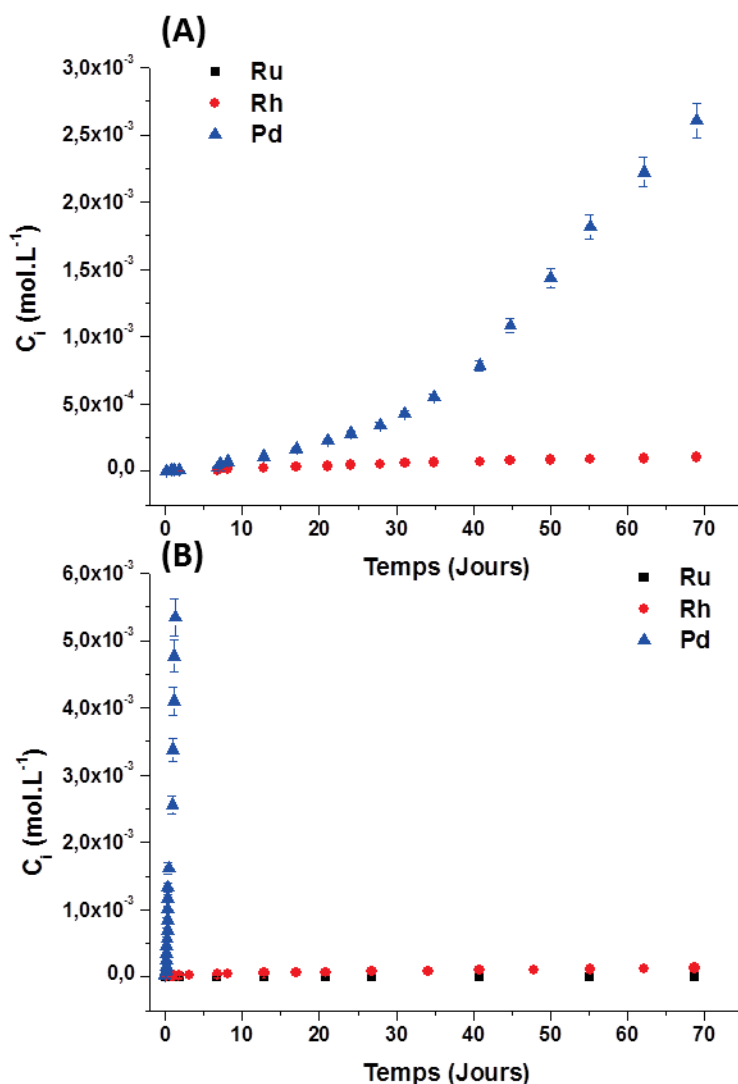
Eléments	Rh	Ru	Pd
Surface spécifique ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )	$40 \pm 1$	$0,3 \pm 0,1$	$0,34 \pm 0,1$

Les poudres métalliques commerciales de ruthénium et de palladium présentaient des surfaces spécifiques similaires (voisines de  $0,3 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) et inférieures d'environ 2 décades à celle obtenue dans le cas du rhodium. Afin d'identifier les raisons d'une telle différence, des observations ont été réalisées par MEB (**Figure 56**). Elles ont mis en évidence une agglomération des poudres métalliques de ruthénium et palladium. En outre, on peut également noter des différences en terme de morphologie entre d'une part, les poudres de rhodium et de palladium et d'autre part, celle de ruthénium, lesquelles peuvent expliquer les différences observées en terme de surfaces spécifiques.



**Figure 56.** Observations par MEB des poudres métalliques commerciales de rhodium (A), de ruthénium (B) et de palladium (C).

Les résultats des tests de dissolution menés sur ces poudres métalliques dans  $\text{HNO}_3$  0,1 et 2 mol.L<sup>-1</sup> sont présentés sur la **Figure 57**.



**Figure 57.** Evolution des concentrations en éléments platinoïde (exprimées en mol.L<sup>-1</sup>) déterminées en solution lors de la dissolution des poudres métalliques à 60°C dans  $\text{HNO}_3$  0,1 mol.L<sup>-1</sup> (A) ( $C_{Ru} < LD$ ) et 2 mol.L<sup>-1</sup> (B).

D'après les résultats présentés sur la **Figure 57 (A)** et **(B)**, le rhodium métallique se dissout très peu en milieu nitrique. En effet, après 69 jours de dissolution, seulement 1,7 et 2,2 % de la masse initiale de poudre ont été dissous respectivement dans  $\text{HNO}_3$  0,1 mol.L<sup>-1</sup> **(A)** et  $\text{HNO}_3$  2 mol.L<sup>-1</sup> **(B)**. Dans le cas du palladium métallique, la dissolution est nettement plus rapide, avec 63,4 % de la masse initiale de poudre dissoute en 69 jours à 60°C dans  $\text{HNO}_3$  0,1 mol.L<sup>-1</sup> et 38,9 % à 60°C dans  $\text{HNO}_3$  2 mol.L<sup>-1</sup> **(B)** après seulement 0,45 jour. Comparativement aux deux autres éléments, le ruthénium métallique utilisé dans le cadre de cette étude se dissout très lentement en milieu acide nitrique. Ainsi, dans  $\text{HNO}_3$  0,1 mol.L<sup>-1</sup>,



## Chapitre 2. Etude multiparamétrique de la dissolution

les concentrations mesurées se sont avérées être systématiquement inférieures à la limite de quantification de l'ICP-AES tandis que seulement 0,07 % de la masse initiale de poudre de ruthénium métallique ont été dissous dans  $\text{HNO}_3$  2 mol.L<sup>-1</sup> après 69 jours de dissolution. Or d'après les travaux de Mousset et Swain reportés dans la littérature [87,88], le ruthénium métallique se dissout dans l'acide nitrique et forme des complexes de nitrosyle de ruthénium de forme  $\text{RuNO}^{3+}$ . Le ruthénium est majoritairement retrouvé aux degrés d'oxydation (II) et (III) en solution en milieu nitrique. Les résultats obtenus au cours de ce travail pour le ruthénium paraissent donc en contradiction avec la littérature mais également avec ceux obtenus dans le cas du rhodium et du palladium. Ainsi, il est possible que la qualité de la poudre métallique de ruthénium utilisée ait été modifiée au cours de son stockage sous air et qu'une couche passivante d'oxyde de type  $\text{RuO}_2$  se soit formée à la surface des particules métalliques entraînant un ralentissement important de leur dissolution à travers des phénomènes de passivation de surface.

Pour conclure, il apparaît que le rhodium et le palladium métalliques sont significativement dissous lors des tests de dissolution menés sur des échantillons de  $\text{UO}_2$  contenant des particules métalliques des trois éléments platinoïde. Néanmoins, les faibles quantités d'éléments introduites au sein des échantillons (3 mol.% au total répartis selon les proportions Rh = 10 % ; Pd = 36 % ; Ru = 54 %) associées aux faibles vitesses de dissolution des particules métalliques conduisent à des concentrations élémentaires au sein des lixiviats le plus fréquemment inférieures à la limite de détection de l'ICP-AES.

Nous avons déjà souligné que la dissolution de  $\text{UO}_2$  s'opérait selon trois régimes cinétiques distincts (**Figure 35**). Dans le cas des échantillons de  $\text{UO}_2$  dopés avec des éléments platinoïde métalliques, seulement deux de ces trois régimes sont observés (**Figure 53**, **Figure 54** et **Figure 55**). En effet, le premier régime cinétique observé lors de la dissolution de  $\text{UO}_2$ , associé à un pulse initial, n'a jamais été observé pour les échantillons dopés avec des éléments platinoïde. A ce titre, il est important de rappeler que pour  $\text{UO}_2$  (**Figure 35**), cette étape était plus facilement observable à température ambiante et pour de faibles concentrations en acide nitrique, c'est-à-dire pour les plus faibles vitesses de dissolution normalisées. D'après l'allure des courbes présentées sur les **Figure 53**, **Figure 54** et **Figure 55**, l'absence de ce pulse initial quelles que soient les conditions de dissolution dans le cas des échantillons de  $\text{UO}_2$  dopés avec des éléments platinoïde serait directement liée aux fortes vitesses de dissolution normalisées induites par la présence des éléments platinoïdes.

## Chapitre 2. Etude multiparamétrique de la dissolution

Le second régime cinétique (**Figure 35**) correspond à l'établissement d'un régime permanent au cours duquel la vitesse de dissolution normalisée notée  $R_{L,0}(U)$  ( $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ) demeure constante. Ce régime permanent est également observé dans toutes les conditions de dissolution testées en présence des éléments platinoïde. Les vitesses de dissolution normalisées  $R_{L,0}(U)$ , les pertes de masse relatives, les concentrations en uranium  $C_U$  ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) enregistrées à la fin du régime permanent ainsi que les pertes de masses relatives calculées à la fin des différentes expériences de dissolution pour  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ EP}$  sont présentées dans le **Tableau 21**. Les pertes de masse relatives, les concentrations en uranium et les durées correspondant à la fin du régime permanent sont ici données sous forme d'intervalle. La valeur basse des intervalles reportés dans le **Tableau 21** correspond à la perte de masse relative, à la concentration en uranium ou à la durée de dissolution enregistrées lors du dernier prélèvement utilisé pour la détermination de vitesse de dissolution normalisée  $R_{L,0}(U)$ . La valeur haute correspond, quant à elle, aux grandeurs obtenues lors du prélèvement suivant. Le choix du dernier point de mesure appartenant au régime permanent est basé sur la qualité de la régression linéaire des données  $N_L(U,t)$ . Pour estimer le caractère linéaire de l'évolution de  $N_L(U,t)$ , un critère « arbitraire » a été retenu : il a consisté à conserver un coefficient de régression linéaire  $R^2$  supérieur à 0,95.

## Chapitre 2. Etude multiparamétrique de la dissolution

**Tableau 21.** Vitesses de dissolution normalisées  $R_{L,0}$  (U) ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ ) déterminées pendant le régime permanent ; durée du régime permanent (jours) ; concentration élémentaire en uranium dans la solution,  $C_U$  ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) et perte de masse relative,  $\Delta m(U,t)/m_0$  (%) à la fin du régime permanent. La perte de masse relative  $\Delta m(U,t)/m_0$  (%) à la fin des expériences est également fournie pour l'ensemble des essais réalisés (températures, concentrations en acide nitrique) sur les échantillons de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol}\cdot\% \text{ EP}$ .

	0,1 mol.L <sup>-1</sup>	0,5 mol.L <sup>-1</sup>	1 mol.L <sup>-1</sup>	2 mol.L <sup>-1</sup>	4 mol.L <sup>-1</sup>
<b>22°C</b>					
$R_{L,0}$ (U) ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ )	$(1,2 \pm 0,2) \times 10^{-2}$	$(2,7 \pm 0,1) \times 10^{-2}$	$(1,6 \pm 0,1) \times 10^{-2}$	$(1,2 \pm 0,1) \times 10^{-2}$	$2,9 \pm 0,2$
$\Delta m(U,t)/m_0$ (%) à la fin du régime permanent	0,4 - 0,6	0,8 - 2,4	0,4 - 1,1	0,2 - 0,4	0,4 - 0,6
Durée (jours)	18 - 22	13 - 27	13 - 27	4,1 - 7,9	0,09 - 0,11
$C_U$ ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$(1,2 - 1,7) \times 10^{-4}$	$(1,9 - 5,3) \times 10^{-4}$	$(1,1 - 2,9) \times 10^{-4}$	$(4,1 - 9,6) \times 10^{-5}$	$(1,3 - 1,8) \times 10^{-4}$
$\Delta m(U,t)/m_0$ (%) en fin de dissolution	68,1	80,5	79,2	3,1	9,4
<b>40°C</b>					
$R_{L,0}$ (U) ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ )	$(4,4 \pm 0,1) \times 10^{-2}$	$(1,1 \pm 0,1) \times 10^{-1}$	$(6,5 \pm 0,2) \times 10^{-2}$	N.D.	N.D.
$\Delta m(U,t)/m_0$ (%) à la fin du régime permanent	0,5 - 0,7	0,9 - 1,7	0,3 - 0,4	< 2,60	< 3,80
Durée (jours)	4 - 7	3 - 6	1 - 2	< 0,08	< 0,02
$C_U$ ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$(1,3 - 2,0) \times 10^{-4}$	$(2,9 - 5,3) \times 10^{-4}$	$(0,68 - 1,1) \times 10^{-4}$	< $7,0 \times 10^{-4}$	< $1,1 \times 10^{-3}$
$\Delta m(U,t)/m_0$ (%) en fin de dissolution	60,5	13,9	5,9	15,1	43,5
<b>60°C</b>					
$R_{L,0}$ (U) ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ )	$(6,2 \pm 0,3) \times 10^{-2}$	$(1,6 \pm 0,1) \times 10^{-1}$	$2,4 \pm 0,1$	$3,9 \pm 1,0$	N.D.
$\Delta m(U,t)/m_0$ (%) à la fin du régime permanent	0,8 - 1,3	0,3 - 0,7	1,4 - 3,0	0,4 - 0,9	N.D.
Durée (jours)	7 - 9	0,3 - 1,0	0,3 - 0,4	0,03 - 0,04	N.D.
$C_U$ ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$(2,3 - 3,6) \times 10^{-4}$	$(1,1 - 2,4) \times 10^{-4}$	$(4,0 - 5,7) \times 10^{-4}$	$(1,1 - 2,6) \times 10^{-4}$	N.D.
$\Delta m(U,t)/m_0$ (%) en fin de dissolution	76,9	17,0	25,1	47,5	N.D.

Les données présentées dans le **Tableau 21** indiquent que, pour chacune des températures considérées, la durée du régime permanent diminue avec l'augmentation de la concentration d'acide nitrique ce qui est en bon accord avec les observations réalisées dans le cadre de l'étude de la dissolution de  $\text{UO}_2$ . Par ailleurs, les vitesses de dissolution normalisées associées aux tests de dissolution réalisés à 40°C dans  $\text{HNO}_3$  2 et 4 mol.L<sup>-1</sup> n'ont pas pu être déterminées (**Tableau 21**). En effet, ces conditions de dissolution agressives ont conduit à des évolutions de pertes de masses normalisées n'ayant pas permis d'observer l'établissement d'un régime permanent (**Figure 54 (d) et (e)**) et donc de déterminer la valeur de  $R_{L,0}$  (U).

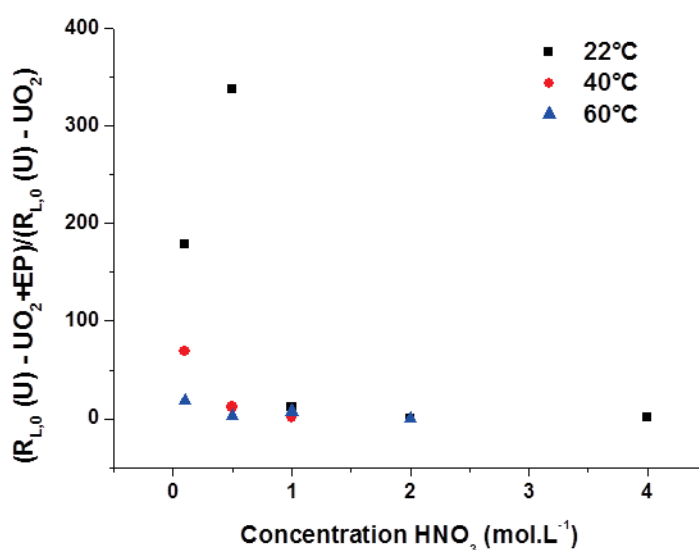
Dans le cadre de l'étude menée sur l'échantillon  $\text{UO}_2$  de référence, la durée du régime permanent varie en fonction des conditions mais correspond systématiquement à une perte de

## Chapitre 2. Etude multiparamétrique de la dissolution

masse relative inférieure à 0,5 %. En présence des éléments platinoïde, la perte de masse relative observée à la fin du régime permanent varie entre 0,15 % et environ 3 % (**Tableau 21**). De même, alors que la concentration d'uranium en solution associée à la fin du régime permanent s'est toujours inscrite dans l'intervalle :  $1,0 - 1,6 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> pour la plupart des conditions examinées lors de l'étude de la dissolution de UO<sub>2</sub>, elle varie entre  $4,1 \times 10^{-5}$  et  $5,7 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> en présence d'éléments platinoïde (**Tableau 21**).

Lors de l'étude de la dissolution des échantillons de UO<sub>2</sub> de référence, il a été établi que ce régime permanent correspondait à une période au cours de laquelle les concentrations des espèces réactives présentes dans le milieu de dissolution et impliquées dans le mécanisme de dissolution pouvaient être considérées comme constantes et proches des concentrations initiales. En particulier, les concentrations en espèces catalytiques demeurent suffisamment faibles pour que leur impact sur la vitesse de dissolution soit négligeable. Néanmoins, au cours de cette période, les concentrations en espèces catalytiques augmentent petit à petit avec l'avancement de la réaction de dissolution. Lorsqu'une concentration suffisante de ces espèces est atteinte en solution, l'accélération de la dissolution devient significative et la vitesse de dissolution augmente de façon continue avec la durée de dissolution. C'est pourquoi ce régime permanent a pu être qualifié de période d'induction précédant l'établissement du troisième régime cinétique correspondant à la mise en place d'un mécanisme autocatalytique. Le fait que les valeurs des pertes de masses relatives et des concentrations en uranium relâché à la fin du régime permanent varient de manière importante en fonction des conditions de dissolution semble indiquer que l'atteinte d'une concentration suffisante en espèces catalytiques dans le milieu de dissolution n'est plus uniquement liée à la quantité de UO<sub>2</sub> dissous lorsque les éléments platinoïde sont introduits au sein du système. La présence des éléments platinoïde conduit donc à une augmentation de la vitesse de dissolution enregistrée pendant le régime permanent traduisant une modification du mécanisme de dissolution prépondérant dès les premiers instants des tests. Il est donc possible que le mécanisme de dissolution soit, dès le départ, catalysé par la présence des éléments platinoïde introduits sous forme métallique, avant même que le mécanisme autocatalytique, dépendant de la concentration en uranium en solution, ne devienne prépondérant.

La comparaison des vitesses de dissolution normalisées déterminées lors du régime permanent pour UO<sub>2</sub> et pour UO<sub>2</sub> + 3 mol.% EP est présentée sur **Figure 58**.



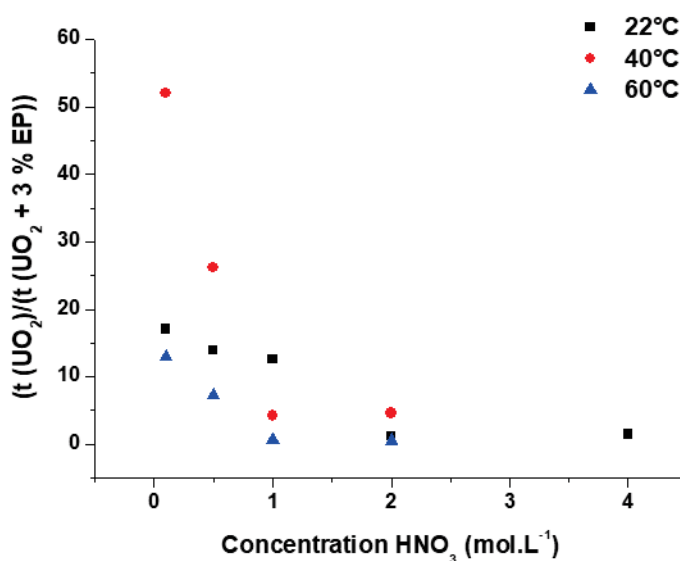
**Figure 58.** Rapports entre les vitesses de dissolution normalisées en uranium  $R_{L,0}(U)$  ( $g.m^{-2}.j^{-1}$ ) déterminées lors de la dissolution des échantillons  $UO_2$  de référence et de  $UO_2 + 3 mol.\% EP$  pour plusieurs températures et concentrations d'acide nitrique.

Cette comparaison révèle que l'effet lié à la présence des éléments platinoïde est particulièrement marqué aux faibles acidités. En effet, pour des concentrations inférieures ou égales à  $1 mol.L^{-1}$ , les valeurs de  $R_{L,0}(U)$  déterminées pour les échantillons de  $UO_2 + 3 mol.\% EP$  sont toujours nettement supérieures à celles déterminées pour l'échantillon  $UO_2$  de référence. A titre d'exemple, la vitesse de dissolution normalisée atteint  $R_{L,0}(U) = (6,7 \pm 0,3) \times 10^{-5} g.m^{-2}.j^{-1}$  pour  $UO_2$  dans  $HNO_3$   $0,1 mol.L^{-1}$  et à température ambiante contre  $(1,2 \pm 0,2) \times 10^{-2}$  pour  $UO_2 + 3 mol.\% EP$ . Cette nette différence démontre clairement l'impact de la présence des éléments platinoïde métalliques sur les vitesses de dissolution des solides. En revanche, l'écart diminue significativement lorsque la concentration d'acide nitrique croît ; les vitesses devenant quasiment identiques dans  $HNO_3$   $2$  ou  $4 mol.L^{-1}$ . Ainsi, pour ce dernier milieu, la vitesse de dissolution,  $R_{L,0}(U)$  est égale à  $2,9 \pm 0,2 g.m^{-2}.j^{-1}$  pour les deux systèmes à température ambiante.

L'augmentation des valeurs de  $R_{L,0}(U)$  s'accompagne logiquement d'une nette diminution de la durée du régime permanent en présence d'éléments platinoïde métalliques notamment pour des concentrations d'acide nitrique inférieures ou égales à  $1 mol.L^{-1}$  (**Figure 59**). Dans  $HNO_3$   $0,1 mol.L^{-1}$  et à température ambiante, la durée du régime permanent passe ainsi de plus de 375 jours pour l'échantillon de  $UO_2$  de référence à un peu plus de 22 jours pour  $UO_2 + 3 mol.\% EP$ . Cette diminution de la durée du régime permanent est plus sensible pour les faibles concentrations d'acide nitrique. En effet, dans  $HNO_3$   $2 mol.L^{-1}$ , cette durée

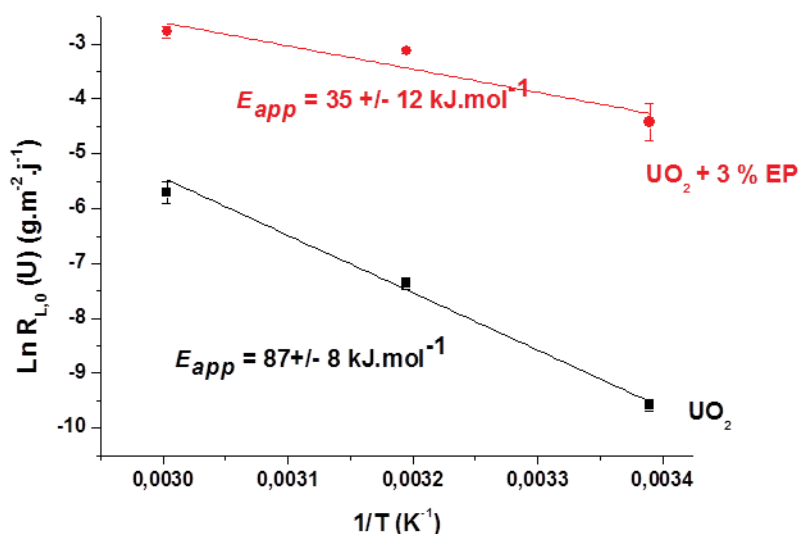
## Chapitre 2. Etude multiparamétrique de la dissolution

s'établit à 9,4 jours et moins de 8 jours respectivement pour  $\text{UO}_2$  et  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ EP}$ . Des conclusions identiques ont été dressées lors de l'étude de la dissolution du d'échantillon de  $\text{UO}_2$  incorporant des éléments lanthanide. Ce phénomène traduit le fait qu'à fortes concentrations en acide nitrique (typiquement  $C_{\text{HNO}_3} > 1 \text{ mol.L}^{-1}$ ), la dissolution de  $\text{UO}_2$  est contrôlée par des réactions d'oxydo-réduction conduisant à l'oxydation rapide de l'uranium (IV) en uranium (VI) à l'interface solide/solution et est donc moins sensible aux autres effets, tels que ceux liés à la présence d'éléments platinoïde (ou d'éléments lanthanide).



**Figure 59.** Rapports entre les durées du régime permanent déterminées lors de la dissolution des échantillons  $\text{UO}_2$  de référence et celles relevées lors de la dissolution des échantillons de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ EP}$  pour plusieurs températures et concentrations d'acide nitrique.

La **Figure 60** représente l'évolution de  $\ln R_{L,0}$  (U) en fonction de l'inverse de la température obtenue dans  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  pour les échantillons  $\text{UO}_2$  et  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ EP}$ . Cette variation apparaît linéaire sur toute la gamme de températures considérées ce qui permet d'évaluer l'énergie d'activation associée à la réaction de dissolution des échantillons frittés de  $\text{UO}_2$  et de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ EP}$ . La comparaison des valeurs d'énergie d'activation déterminées révèle une forte diminution (d'un facteur 2,5) en présence d'éléments platinoïde métalliques ce qui est en bon accord avec l'existence d'un effet catalytique associé à la présence d'éléments platinoïde lors de la dissolution de  $\text{UO}_2$  dans les milieux les moins acides.



**Figure 60.** Variation de  $\ln R_{L,0}(U)$  en fonction de l'inverse de la température relevée lors des tests de dissolution menés sur des échantillons frittés de  $UO_2$  et de  $UO_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ EP}$  dans  $HNO_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Les lignes continues correspondent aux régressions linéaires des données obtenues.

Comme cela a été mentionné précédemment, Ikeda *et al.* [75] ont observé une augmentation de la vitesse de dissolution normalisée en uranium lors de l'étude de la dissolution de  $UO_2$  et de  $UO_2$  dopé avec  $0,09\%$  en masse de rhodium, de ruthénium et de palladium dans  $HNO_3$   $8 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$ . Cette observation apparaît en contradiction avec les résultats obtenus dans le cadre de cette étude puisque l'influence de la présence des éléments platinoïde sur la vitesse de dissolution normalisée apparaît minimale au-delà d'une concentration en acide nitrique de  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Cette différence observée entre les résultats de Ikeda et ceux présentés dans le cadre de cette étude pourrait être expliquée par des différences significatives dans les échantillons soumis aux tests de dissolution (échantillons pulvérulents lors de l'étude menée par Ikeda *et al.* et échantillons frittés dans cette étude).

A l'issue des deux premiers régimes cinétiques, un troisième correspondant à l'établissement du mécanisme autocatalytique est observé dans chacune des conditions testées. Il est caractérisé par une augmentation continue de la vitesse de dissolution liée d'une part à une augmentation significative de la surface réactive de la pastille au cours de la dissolution et d'autre part à la forte augmentation de la concentration en espèces catalytiques entraînée par la dissolution massive de  $UO_2$ .

Deux types de mécanismes permettraient d'expliquer l'influence liée à la présence des éléments platinoïde sur la vitesse de dissolution normalisée de l'uranium. Le premier

## Chapitre 2. Etude multiparamétrique de la dissolution

impliquerait la dissolution oxydante des particules métalliques à travers une réaction d'oxydo-réduction à l'interface particules/solution, conduisant d'une part au passage d'éléments platinoïde en solution et d'autre part à la réduction des ions nitrate sous forme de NO et NO<sub>2</sub>. Dans un second temps, la formation de l'acide nitreux à partir de NO en milieu acide nitrique activerait le mécanisme de dissolution autocatalytique de UO<sub>2</sub>. Le second type n'impliquerait pas de réaction redox entre les éléments platinoïde en solution et les ions nitrate et donc pas de dissolution des particules métalliques. La réduction des ions nitrate serait catalysée à la surface des particules métalliques et la réaction de dissolution de UO<sub>2</sub> serait accélérée du fait de la production de HNO<sub>2</sub> en solution.

Les expériences réalisées ne permettent pas de trancher définitivement entre ces deux possibilités en raison de la faible quantité de particules présentes dans le système et de la limite de détection de l'ICP-AES associés à l'analyse des éléments platinoïde. Les expériences de dissolution des particules métalliques seules et introduites en plus grande quantité au sein du milieu de dissolution ont cependant montré une dissolution plus rapide du palladium métallique par rapport au rhodium. La dissolution des particules de ruthénium est quant à elle très lente y compris en milieu acide nitrique concentré du fait de l'état de surface de la poudre commerciale utilisée. Dans le cas où l'effet catalyseur impliquerait la dissolution des particules métalliques, on peut donc s'attendre à un effet plus marqué pour le palladium comparativement aux autres éléments platinoïde. L'étude de l'effet des éléments pris séparément peut donc nous renseigner sur le type de mécanisme impliqué lors de l'accélération de la cinétique de dissolution de UO<sub>2</sub>.

Enfin un effet de la présence d'inclusions de particules métalliques sur la microstructure des échantillons de UO<sub>2</sub> dopés ne peut pas être totalement écarté. En effet, la présence de particules et leur distribution spatiale au sein, ou entre les grains de UO<sub>2</sub> peut générer des défauts, modifier localement la réactivité de surface de UO<sub>2</sub> ou favoriser l'accumulation des espèces oxydantes de l'uranium (IV) à proximité de l'interface solide/solution. Ces effets liés à l'intimité du mélange UO<sub>2</sub> / particules métalliques doivent également être évalués.

Pour tenter d'apporter des éléments de réponse aux diverses questions soulevées par cette étude et discriminer les différents modes d'actions des particules d'éléments platinoïde sur la vitesse de dissolution de UO<sub>2</sub>, des expériences complémentaires ont été réalisées en incorporant individuellement chaque élément platinoïde sous forme de particules métalliques,



et en les plaçant, non pas en inclusions dans la pastille de  $\text{UO}_2$  mais directement dans la solution.

### II.4.2.2. Compréhension de l'influence de la présence d'éléments platinoïde métalliques sur les vitesses de dissolution de dioxyde d'uranium

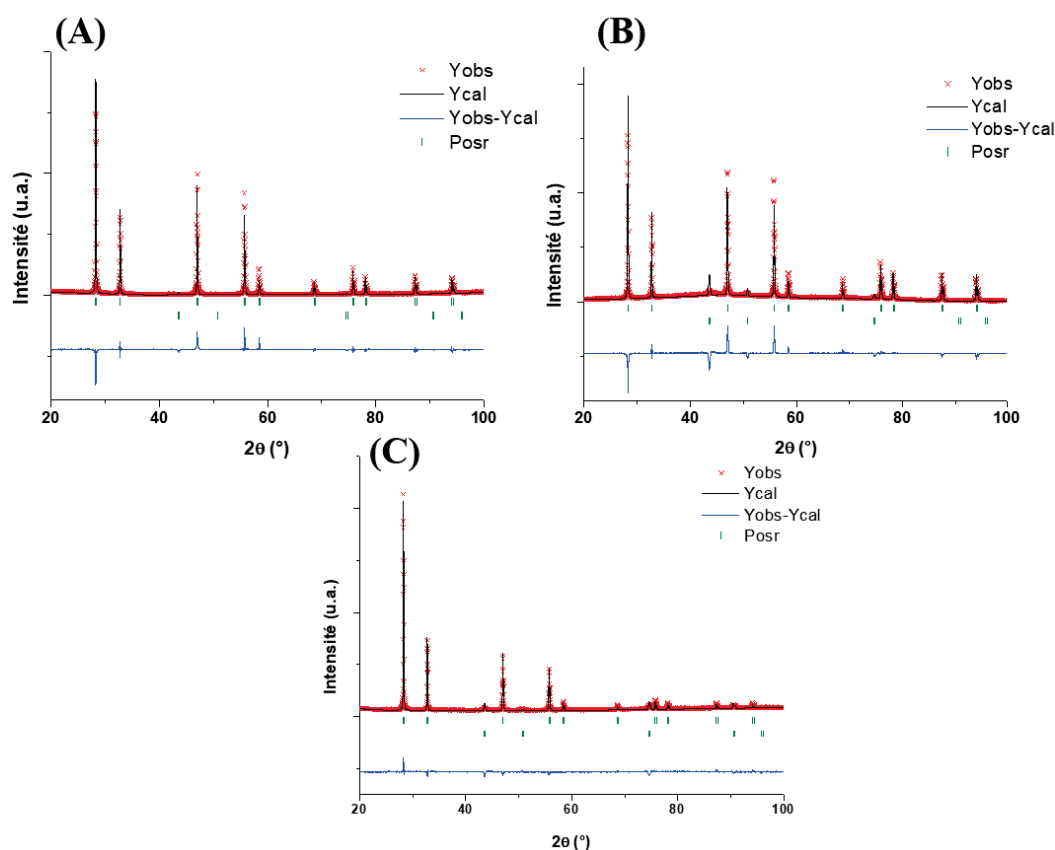
Comme cela a été démontré précédemment, la présence d'éléments platinoïde sous forme de particules métalliques au sein des échantillons de  $\text{UO}_2$  entraîne une forte augmentation des vitesses de dissolution normalisées en uranium notamment pour les concentrations en acide nitrique inférieures ou égales à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Pour chaque élément platinoïde d'intérêt, des tests de dissolution ont été menés d'une part sur des pastilles de  $\text{UO}_2$  incorporant des éléments platinoïde sous forme de particules métalliques, et d'autre part sur des pastilles de  $\text{UO}_2$  en présence d'éléments platinoïde présent en suspension au sein de la solution. Les différents tests de dissolution ont été réalisés dans un réacteur de dissolution contenant 25 mL d'une solution de  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$ . Ces conditions expérimentales ont été retenues car l'effet lié à la présence des éléments platinoïde sur la vitesse de dissolution normalisée y est particulièrement marqué et que les taux de dissolution atteignent des valeurs satisfaisantes dans des temps raisonnables. Le protocole de dissolution a consisté à réaliser des prélèvements de 5 mL à intervalles de temps réguliers afin de déterminer les concentrations élémentaires en solution par ICP-AES puis les pertes de masse normalisées  $N_L(U,t)$  ( $\text{g.m}^{-2}$ ) et les vitesses de dissolution normalisées  $R_{L,0}(U)$  ( $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ).

Afin de hiérarchiser le rôle de chacun des éléments platinoïde d'intérêt, les échantillons de  $\text{UO}_2$  ont été dopés à hauteur de 3 mol.% en palladium, en rhodium ou en ruthénium. Par la suite, ces échantillons seront appelés  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ X}$  (où  $\text{X} = \text{Rh}, \text{Ru}$  ou  $\text{Pd}$ ). Ces échantillons ont été préparés selon le même protocole (voie « hydroxyde ») que celui utilisé pour le mélange des trois éléments platinoïde au sein de  $\text{UO}_2$  [89]. La détermination des proportions stœchiométriques et des rendements de synthèse a été entreprise à partir d'analyses des solutions de rinçage mais aussi après dissolution totale d'une fraction de la poudre obtenue dans  $\text{HNO}_3$   $2 \text{ mol.L}^{-1}$  (Tableau 22). Ces résultats mettent en évidence la précipitation quasi quantitative des éléments platinoïdes en présence d'uranium (IV) lors de la précipitation des précurseurs hydroxyde ; la fraction molaire mesurée étant en bon accord avec celle initialement visée pour chaque élément platinoïde.

**Tableau 22.** Teneurs en uranium et en éléments platinoïde obtenues au sein des échantillons  $\text{UO}_2$  dopés à hauteur de 3 mol.% molaire en l'un des trois éléments platinoïde (voie hydroxyde).

Solide	Fraction molaire visée		Fraction molaire obtenue		Rendement de synthèse (%)	
	U	EP	U	EP	U	EP
$\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.\% Rh}$	0,97	0,03	$0,98 \pm 0,02$	$0,02 \pm 0,01$	99,9	72,3
$\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.\% Ru}$	0,97	0,03	$0,97 \pm 0,02$	$0,03 \pm 0,01$	99,9	81,9
$\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.\% Pd}$	0,97	0,03	$0,95 \pm 0,02$	$0,05 \pm 0,02$	99,9	99,7

La **Figure 61** regroupe les diagrammes DRX des trois oxydes obtenus pour les trois échantillons  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.\% X}$  ( $X = \text{Rh}, \text{Ru}, \text{Pd}$ ) à l'issue de la calcination à  $800^\circ\text{C}$  et sous  $\text{Ar} - 5\% \text{H}_2$  des précurseurs hydroxyde.

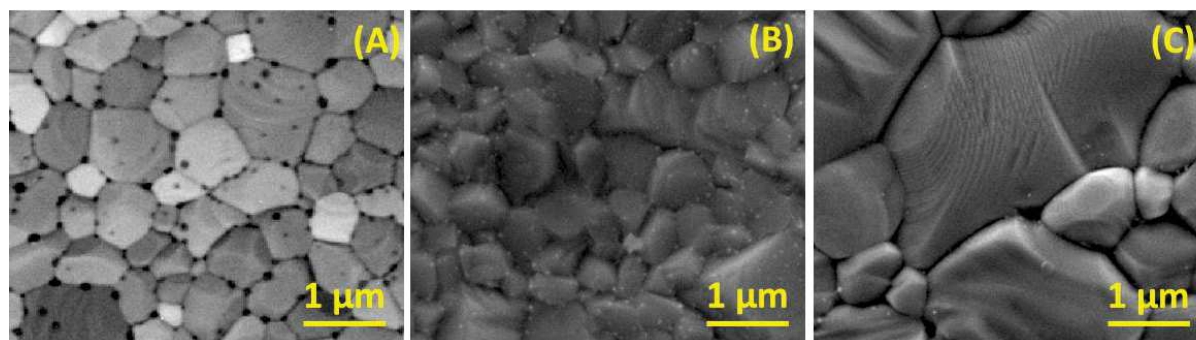


**Figure 61.** Diagrammes DRX sur poudre des oxydes obtenus à l'issue de la calcination des précurseurs hydroxyde à  $800^\circ\text{C}$  et sous  $\text{Ar} - 5\% \text{H}_2$  :  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.\% Rh}$  (A),  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.\% Ru}$  (B) et  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.\% Pd}$  (C) (× : données expérimentales, - : diagramme calculé, - : résidus, | : pics de Bragg caractéristiques de la structure fluorine et | : pics de Bragg liés au support).

## Chapitre 2. Etude multiparamétrique de la dissolution

L'analyse de ces diagrammes DRX démontre la présence d'oxyde d'uranium de structure fluorine dont les paramètres de maille atteignent  $a = 5,470 \text{ \AA}$  (A),  $a = 5,460 \text{ \AA}$  (B) et  $a = 5,466 \text{ \AA}$  (C), valeurs en très bon accord avec celles déterminées pour  $\text{UO}_2$  ( $a = 5,466 \text{ \AA}$ ) et  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.\% EP}$  ( $a = 5,470 \text{ \AA}$ ). Ce très faible écart entre les différentes valeurs de paramètres de maille confirme que les éléments platinoïde ne sont pas qualitativement intégrés au sein de la structure fluorine. En effet, si tel était le cas, la valeur du paramètre de maille aurait dû être impactée par cette incorporation.

Après calcination des précurseurs hydroxyde, l'étape de mise en forme a été réalisée en suivant le même protocole que celui présenté dans le chapitre 1. Le frittage des pastilles a été réalisé sous  $\text{Ar} - 5\% \text{ H}_2$  pendant 8h. La **Figure 62** présente les observations réalisées par MEB sur les pastilles de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.\% Rh}$ , de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.\% Ru}$  et de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.\% Pd}$ .



**Figure 62.** Observations par MEB des pastilles de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.\% Rh}$  (A), de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.\% Ru}$  (B) et de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.\% Pd}$  (C).

Les microstructures observées (**Figure 62**) sont proches de celle obtenue pour l'échantillon contenant le mélange des trois éléments platinoïdes (**Figure 22**). Elles soulignent la formation de particules métalliques distribuées majoritairement aux joints de grain. L'observation de l'échantillon  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.\% Rh}$  (**Figure 62 (A)**) met en évidence la présence de particules métalliques non pas de couleur blanche mais noire. Cette différence est liée au détecteur d'électrons employé lors de l'acquisition de la micrographie (détecteur d'électrons secondaires contre rétrodiffusés pour les autres images). Sur l'image de l'échantillon  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.\% Pd}$  (**Figure 62 (C)**), les particules métalliques apparaissent de plus petites tailles et semblent moins nombreuses que celles obtenues avec le rhodium, le ruthénium ou le mélange des trois EP. Les principales caractéristiques physico-chimiques des pastilles ainsi obtenues, sont présentées dans le **Tableau 23**.

**Tableau 23.** Principales caractéristiques physico-chimiques d'une pastille représentative de chaque système et surface spécifique déterminée par la méthode SESAM.

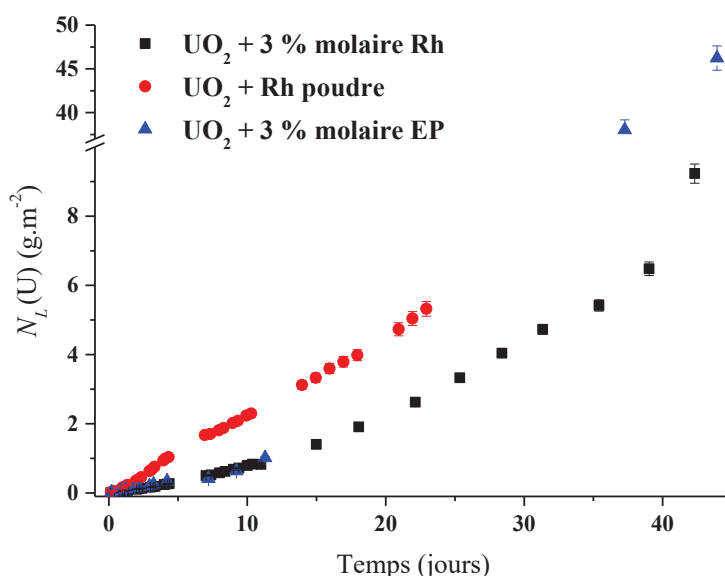
Echantillon	Masse initiale (g) ± 0,001	Taux de densification géométrique (%)	Taux de densification pycnométrie (%)	Porosité fermé (%)	Porosité ouverte (%)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
UO <sub>2</sub> + 3 mol.% Rh	0,186	93,1 ± 0,1	94 ± 1	6 ± 1	1 ± 1	(3,2 ± 2,5) x 10 <sup>-2</sup>
UO <sub>2</sub> + 3 mol.% Ru	0,147	93,2 ± 0,1	95 ± 1	5 ± 1	2 ± 1	(4,5 ± 3,5) x 10 <sup>-2</sup>
UO <sub>2</sub> + 3 mol.% Pd	0,181	89,2 ± 0,1	92 ± 1	8 ± 1	3 ± 1	(5,1 ± 1,5) x 10 <sup>-2</sup>
UO <sub>2</sub> + 3 mol.% EP	0,199	88,8 ± 0,1	93 ± 1	7 ± 2	4 ± 1	(1,4 ± 2,0) x 10 <sup>-2</sup>
UO <sub>2</sub> + 3 mol.% EP est donné à titre de comparaison						

Sur la base des résultats consignés dans ce tableau, les pastilles préparées sont denses et développent une surface spécifique voisine de  $5 \times 10^{-2} \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . Les éléments platinoïde y sont présents sous forme de particules métalliques localisées en surface mais également au sein de la pastille ce qui apparaît en bon accord avec les échantillons contenant le mélange des trois éléments platinoïde. Ainsi, l'obtention d'échantillons présentant des morphologies et des microstructures similaires va autoriser une comparaison directe des résultats obtenus lors des tests de dissolution.

Afin de comprendre les mécanismes mis en jeu lors des expériences de dissolution, un second type de tests de dissolution a été développé. Pour cela, des échantillons denses de UO<sub>2</sub> ont été mis en présence de solutions contenant des éléments platinoïde, présents en suspension sous forme de poudre métallique. Par la suite, ces derniers seront notés UO<sub>2</sub> + X poudre (où X = Rh, Ru ou Pd). Dans ces essais, une pastille de UO<sub>2</sub> de masse et de microstructure équivalente est placée dans le réacteur de dissolution au contact d'acide nitrique dans lequel est ajoutée une masse connue de l'un des éléments platinoïde présent sous forme de poudre métallique. La masse de poudre introduite au sein de la solution de dissolution a été calculée afin qu'elle corresponde à l'équivalent de 3 mol.%, afin de permettre une comparaison directe de ces échantillons avec les échantillons UO<sub>2</sub> + 3 mol.% EP et UO<sub>2</sub> + 3 mol.% X (l'objectif étant d'avoir la même masse d'éléments platinoïde dans les différents systèmes). La caractérisation des poudres métalliques commerciales a déjà été présentée (**Figure 56**, **Tableau 20**) et leur comportement au cours des tests de dissolution a été évalué (**Figure 57**).

### II.4.2.2.i. Cas du rhodium

L'évolution des pertes de masse normalisées en uranium  $N_L(U,t)$  obtenues lors de la dissolution des échantillons de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ EP}$ , de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ Rh}$  et de  $\text{UO}_2 + \text{Rh}$  poudre dans  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol.}\text{L}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$  est présentée sur la **Figure 63**.



**Figure 63.** Evolutions des pertes de masse normalisées  $N_L(U)$  relevées lors de la dissolution d'échantillons frittés de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ EP}$ , de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ Rh}$  et de  $\text{UO}_2 + \text{Rh}$  poudre dans  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol.}\text{L}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$ .

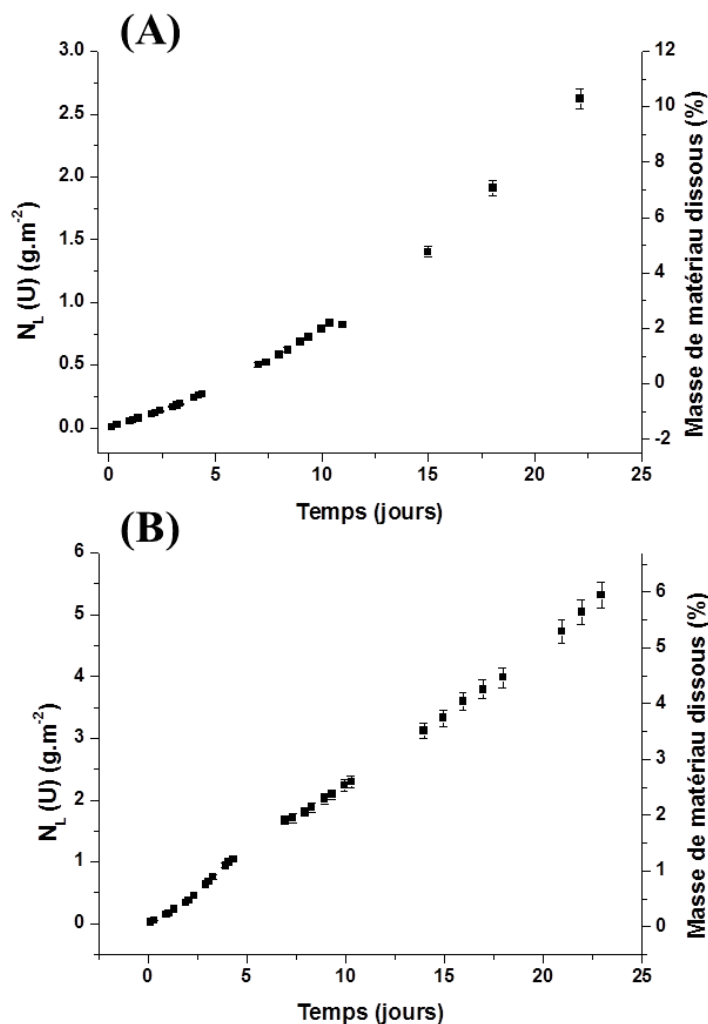
L'allure des courbes obtenues pour les systèmes  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ EP}$  et  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ Rh}$  est semblable et s'apparente à celle observée pour l'échantillon  $\text{UO}_2$  de référence (**Figure 35**). Après une période de durée variable selon l'échantillon, au cours de laquelle l'évolution de la perte de masse normalisée  $N_L(U)$  est linéaire, une accélération de la dissolution est observée. Par ailleurs, l'effet lié à l'incorporation de 3 mol.% de rhodium sur la vitesse de dissolution des matériaux est comparable à celui relevé lors de l'incorporation de 3 mol.% EP. Dans le cas de l'incorporation du rhodium, la durée du régime permanent préalable à l'établissement du second régime cinétique (au cours duquel l'augmentation continue de la vitesse de dissolution normalisée est observée) atteint 5 jours alors qu'elle est comprise entre 7 et 9 jours pour le mélange des trois éléments platinoïde (**Tableau 24**). De plus, les vitesses de dissolution normalisées déterminées au cours de ce régime permanent  $R_{L,0}(U)$  (**Tableau 24**) ne sont pas significativement différentes entre elles (de l'ordre de  $6 \times 10^{-2} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ) mais supérieures à celle relevée pour l'échantillon  $\text{UO}_2$  de référence ( $3,3 \times 10^{-3} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ). La

## Chapitre 2. Etude multiparamétrique de la dissolution

**Figure 64** présente l'évolution des pertes de masse normalisées ( $N_L(U)$ ) obtenues lors de la dissolution des échantillons de  $UO_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ Rh}$  et de  $UO_2 + \text{Rh}$  poudre dans  $HNO_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$ .

**Tableau 24.** Vitesses de dissolution normalisées ( $R_{L,0}(U)$ ) et durée de la période d'induction (jours) relevées lors de la dissolution d'échantillons frittés de  $UO_2$ , de  $UO_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ EP}$ , de  $UO_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ X}$  et de  $UO_2 + \text{X}$  poudre (où  $X = \text{Rh, Pd, Ru}$ ) dans  $HNO_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$ .

	$R_{L,0}(U) \text{ (g.m}^{-2}\text{.j}^{-1}\text{)}$	Durée (jours)
<b><math>UO_2</math></b>	$(3,3 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	120
<b><math>UO_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ EP}</math></b>	$(6,2 \pm 0,3) \times 10^{-2}$	7,2 - 9,2
<b><math>UO_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ Rh}</math></b>	$(6,1 \pm 0,1) \times 10^{-2}$	4,4 - 7,0
<b><math>UO_2 + \text{Rh}</math> poudre</b>	$(2,3 \pm 0,1) \times 10^{-1}$	22,9
<b><math>UO_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ Pd}</math></b>	$(3,2 \pm 1,0) \times 10^{-2}$	14,9
<b><math>UO_2 + \text{Pd}</math> poudre</b>	$(9,3 \pm 0,2) \times 10^{-2}$	2,3 - 3,0
<b><math>UO_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ Ru}</math></b>	$(1,7 \pm 0,1) \times 10^{-1}$	0,4 - 1,0
<b><math>UO_2 + \text{Ru}</math> poudre</b>	$(1,8 \pm 0,1) \times 10^{-2}$	28,9



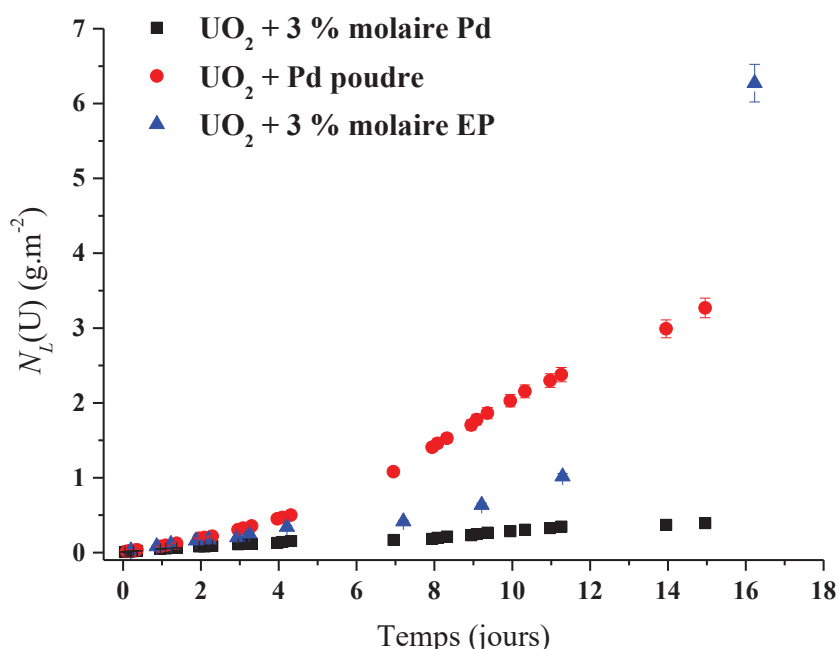
**Figure 64.** Évolutions des pertes de masse normalisées  $N_L (U)$  déterminées lors des tests de dissolution réalisés sur des échantillons frittés de  $UO_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ Rh}$  (A) et de  $UO_2 + \text{Rh}$  poudre (B) dans  $HNO_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$ .

L'évolution de la perte de masse normalisée lorsque les particules de Rh métallique sont introduites en solution (**Figure 64**) ne présente pas la même allure que celle observée pour les échantillons de  $UO_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ EP}$  ou de  $UO_2$  de référence. Un seul régime cinétique est observé au cours duquel la vitesse de dissolution normalisée est constante. La vitesse de dissolution normalisée déterminée pour  $UO_2 + \text{Rh}$  poudre  $((2,3 \pm 0,1) \times 10^{-1} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1})$  est supérieure à celle déterminée pour  $UO_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ Rh}$   $((6,1 \pm 0,1) \times 10^{-2} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1})$  (**Tableau 24**). Cette augmentation de la vitesse de dissolution normalisée peut être attribuée à une différence de surface réactive des particules métalliques en contact avec la solution. En effet, pour cette dernière expérience, la totalité des particules sont en contact avec la solution d'acide nitrique dès le début de l'expérience, ce qui n'est pas le cas lorsque les particules sont incorporées dans la pastille de  $UO_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ Rh}$ . Par ailleurs, l'augmentation de la vitesse de dissolution normalisée relevée par rapport à l'échantillon de  $UO_2$  de référence suggère que

l'effet catalytique lié à la présence d'éléments platinoïde intervient y compris lorsque les particules ne sont pas au contact direct avec  $\text{UO}_2$ . Ce résultat démontre donc que cet effet est (tout du moins en partie) induit par des modifications de la composition chimique au sein de la solution ; les espèces réactives générées étant ensuite transportées de la solution vers l'interface  $\text{UO}_2$ /solution pour y développer des réactions. La modification observée dans l'allure de la courbe traduit toutefois l'existence d'un effet supplémentaire sur la vitesse de dissolution lorsque les particules métalliques sont intimement mélangées à  $\text{UO}_2$ . Une étude de l'évolution de l'interface solide/solution en cours de dissolution, menée à l'échelle microscopique sur des pastilles de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ EP}$  a été entreprise afin de souligner l'existence d'un impact supplémentaire éventuel sur la dissolution de  $\text{UO}_2$ , à l'échelle locale, associé à la présence de particules métalliques.

### *II.4.2.2.ii. Cas du palladium*

La **Figure 65** présente l'évolution des pertes de masse normalisées ( $N_L(U)$ ) obtenues lors de la dissolution des échantillons de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ EP}$ , de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ Pd}$  et de  $\text{UO}_2 + \text{Pd}$  poudre dans  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol.}\text{L}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$ .

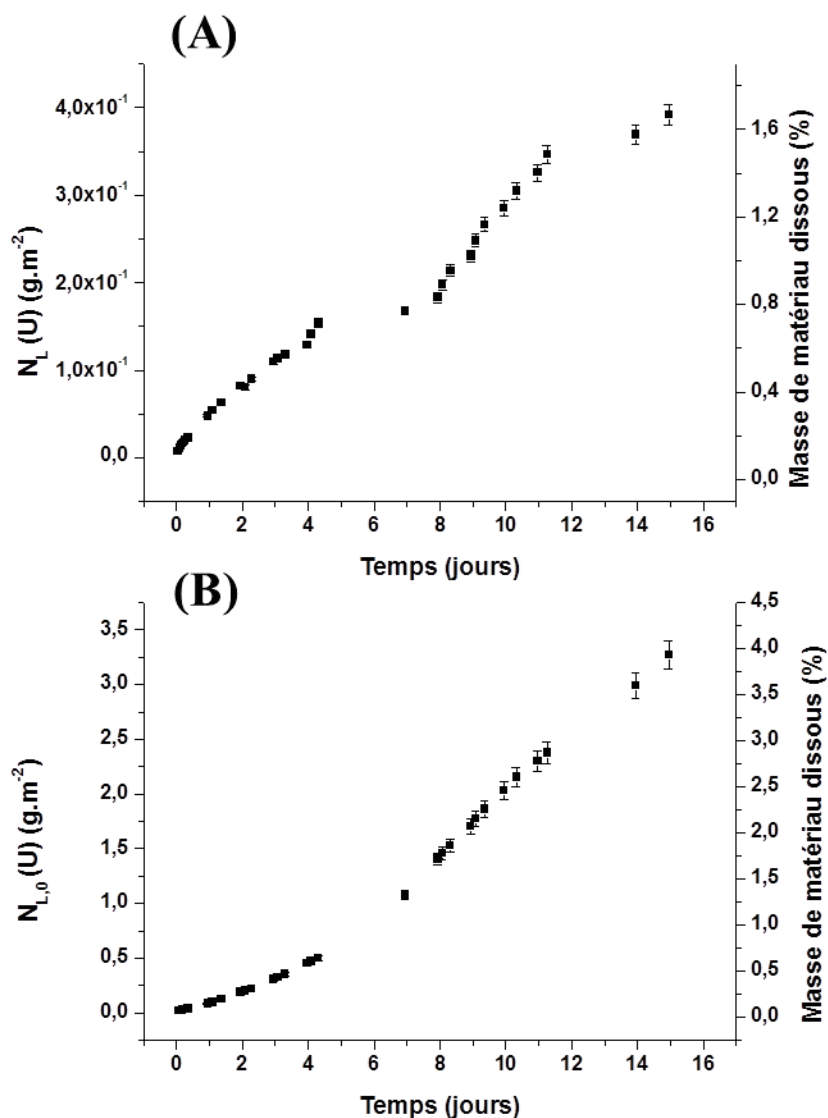


**Figure 65.** Evolutions des pertes de masse normalisées  $N_L(U)$  relevées lors de la dissolution des échantillons frittés de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ EP}$ , de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ Pd}$  et de  $\text{UO}_2 + \text{Pd}$  poudre dans  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol.}\text{L}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$ .



## Chapitre 2. Etude multiparamétrique de la dissolution

Les allures des courbes obtenues pour les trois systèmes  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ EP}$ ,  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ Pd}$  et  $\text{UO}_2 + \text{Pd}$  poudre sont différentes. En effet, si une accélération de la dissolution est observée à la suite d'une période au cours de laquelle l'évolution de la perte de masse normalisée est linéaire pour l'échantillon  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ EP}$ , un seul régime cinétique est obtenu dans le cas de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ Pd}$ . Toutefois, le test de dissolution ayant été arrêté après environ 15 jours dans le cas de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ Pd}$  (ce qui correspond à une perte de masse relative de 1,6%), il est possible que l'expérience ait été stoppée trop tôt par rapport à l'apparition du second régime cinétique. Pour le système  $\text{UO}_2 + \text{Pd}$  poudre, une augmentation de la vitesse de dissolution normalisée est observée après 3 jours de dissolution, puis cette vitesse demeure constante jusqu'à la fin du test de dissolution. Les vitesses de dissolution normalisée  $R_{L,0}$  (U), déterminées lors de l'établissement du régime permanent pour les trois systèmes, sont comparées à celle obtenue pour l'échantillon  $\text{UO}_2$  de référence (**Tableau 24**). Elles atteignent  $(3,2 \pm 1,0) \times 10^{-2} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  pour  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ Pd}$ ,  $(6,1 \pm 0,1) \times 10^{-2} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  pour  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ EP}$  et  $(9,3 \pm 0,1) \times 10^{-2} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  pour  $\text{UO}_2 + \text{Pd}$  poudre. De cette comparaison, il apparaît que les trois vitesses déterminées lors de l'établissement du régime permanent sont du même ordre de grandeur et demeurent nettement supérieures à celle déterminée pour l'échantillon  $\text{UO}_2$  de référence ( $R_{L,0}$  (U) =  $(3,3 \pm 0,1) \times 10^{-3} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ). Toutefois, on peut souligner que l'effet généré par l'incorporation de 3 mol.% de palladium apparaît légèrement inférieur à celui relevé lorsque les 3 éléments platinoïdes sont introduits dans le solide. La **Figure 66** présente l'évolution des pertes de masse normalisées ( $N_L$  (U)) obtenues lors de la dissolution des échantillons de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ Pd}$  et de  $\text{UO}_2 + \text{Pd}$  poudre dans  $\text{HNO}_3$  0,1 mol.L<sup>-1</sup> à 60°C.



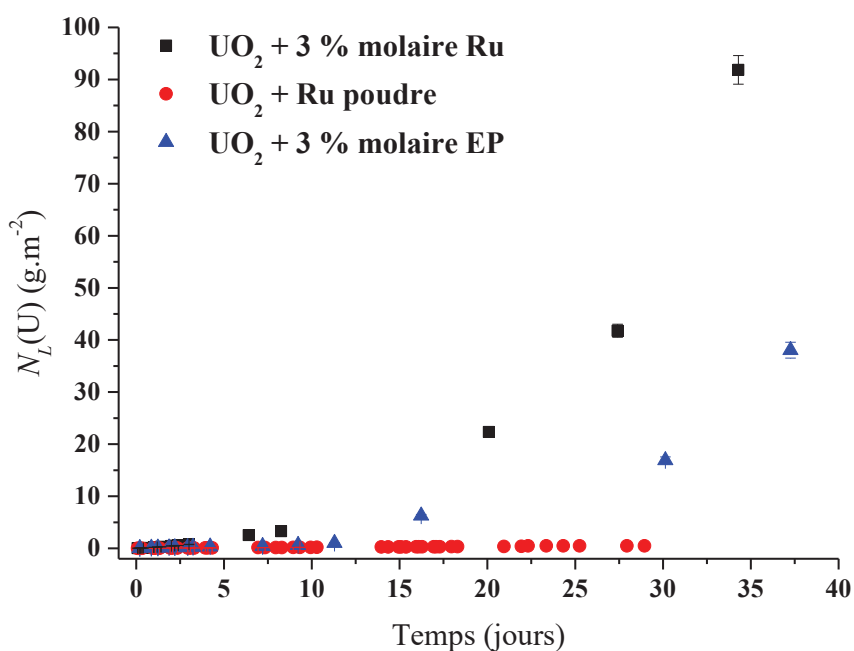
**Figure 66.** Évolutions des pertes de masse normalisées  $N_L$  (U) déterminées lors des tests de dissolution réalisés sur des échantillons frittés de  $UO_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ Pd}$  (A) et de  $UO_2 + \text{Pd}$  poudre (B) dans  $HNO_3$   $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$ .

Comme cela a été relevé dans le cas du rhodium, le fait que les vitesses de dissolution normalisées soient supérieures à celle de l'échantillon  $UO_2$  de référence, aussi bien lorsque des particules de palladium métallique sont introduites au sein de la solution que lorsqu'elles sont incorporées au sein du solide, suggère que l'effet catalytique existe y compris lorsque les particules ne sont pas en contact direct avec la surface de  $UO_2$ . Un autre point commun entre le palladium et de rhodium est que la vitesse de dissolution normalisée déterminée lors de l'établissement du régime permanent pour  $UO_2 + \text{Pd}$  poudre est supérieure à celle déterminée pour  $UO_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ Pd}$  (Tableau 24). Une fois encore, la différence de surface métallique au contact de la solution, voire de réactivité de surface peut être évoquée pour expliquer une telle différence. Le fait que la vitesse de dissolution du système  $UO_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ Pd}$  soit inférieure à

celle déterminée pour  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ EP}$  et pour  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ Rh}$ , et que la durée de la période d'induction soit plus longue pour le palladium ( $t > 15$  jours) que pour le rhodium ( $t < 7$  jours) ou le mélange des EP (environ 9 jours) pour des pertes de masses relatives comparables, laisse supposer que les particules de palladium métallique ont un effet catalytique inférieur à celui associé à la présence de rhodium. Cet effet n'est donc pas uniquement lié à la vitesse de dissolution des particules métalliques. En effet, l'étude comparative de leur dissolution avait montré (**Figure 57**) que les particules de palladium métallique se dissolvaient plus rapidement que celles des deux autres éléments platinoïdes.

### *II.4.2.2.iii. Cas du ruthénium*

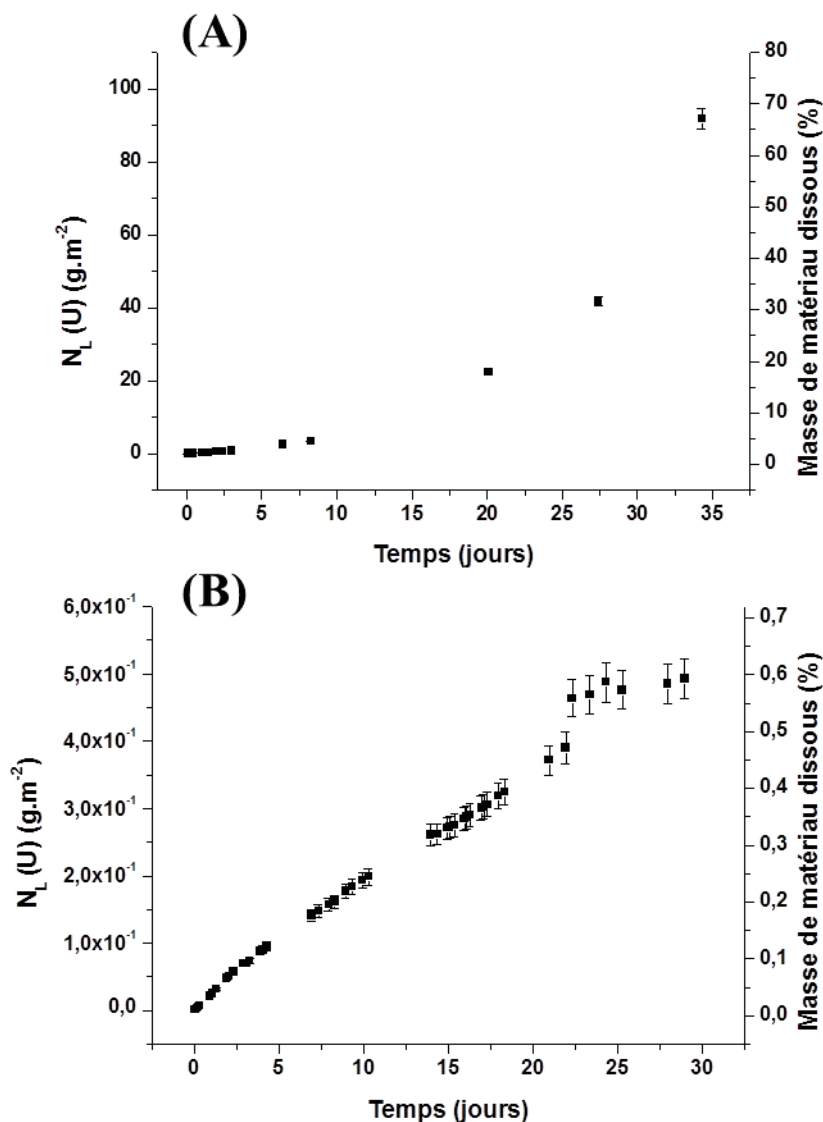
La **Figure 67** présente l'évolution des pertes de masse normalisées ( $N_L(U)$ ) obtenues lors de la dissolution des échantillons de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ EP}$ , de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ Ru}$  et de  $\text{UO}_2 + \text{Ru}$  poudre dans  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$ . Les allures des courbes obtenues pour les deux systèmes  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ EP}$  et  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ Ru}$  sont similaires et s'apparentent à celle observée dans le cas de l'échantillon  $\text{UO}_2$  de référence (**Figure 67**). Cependant dans le cas de l'échantillon  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ Ru}$ , la durée du régime permanent est inférieure à 1 jour (contre 7,2 à 9,2 jours pour le mélange des EP), avant l'établissement du second régime cinétique. Au cours du régime permanent, la vitesse de dissolution normalisée déterminée pour  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ Ru}$  ( $R_{L,0}(U) = (1,7 \pm 0,1) \times 10^{-1} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ) est supérieure à celle obtenue pour  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ EP}$  ( $R_{L,0}(U) = (6,3 \pm 0,2) \times 10^{-1} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ) et bien entendu à celle déterminée pour l'échantillon  $\text{UO}_2$  de référence (**Tableau 24**). L'effet catalytique du ruthénium paraît donc plus important que celui des autres éléments platinoïde introduits au sein de  $\text{UO}_2$ .



**Figure 67.** Evolutions des pertes de masse normalisées en uranium  $N_L(U)$  relevées lors de la dissolution des échantillons frittés de  $UO_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ EP}$ , de  $UO_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ Ru}$  et de  $UO_2 + \text{Ru poudre}$  dans  $HNO_3 \text{ } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$ .

La **Figure 68** présente l'évolution des pertes de masse normalisées ( $N_L(U)$ ) obtenues lors de la dissolution des échantillons de  $UO_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ Ru}$  et de  $UO_2 + \text{Ru poudre}$  dans  $HNO_3 \text{ } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$ .

La courbe obtenue pour  $UO_2 + \text{Ru poudre}$  diffère de celles obtenues dans le cas de  $UO_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ Ru}$  et de  $UO_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ EP}$  puisqu'un seul régime cinétique est observé, au cours duquel la vitesse de dissolution normalisée est constante et demeure inférieure d'un ordre de grandeur à celle déterminée pour  $UO_2 + 3 \text{ mol.}\%$  (**Tableau 24**). La perte de masse relative calculée à la fin de l'expérience atteignant seulement 0,6 %, il est donc probable que l'expérience ait été stoppée avant l'établissement du second régime cinétique.



**Figure 68.** Évolutions des pertes de masse normalisées  $N_L(U)$  déterminées lors des tests de dissolution réalisés sur des échantillons frittés de  $UO_2 + 3 \text{ mol.\% Ru}$  (A) et de  $UO_2 + \text{Ru}$  poudre (B) dans  $HNO_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$ .

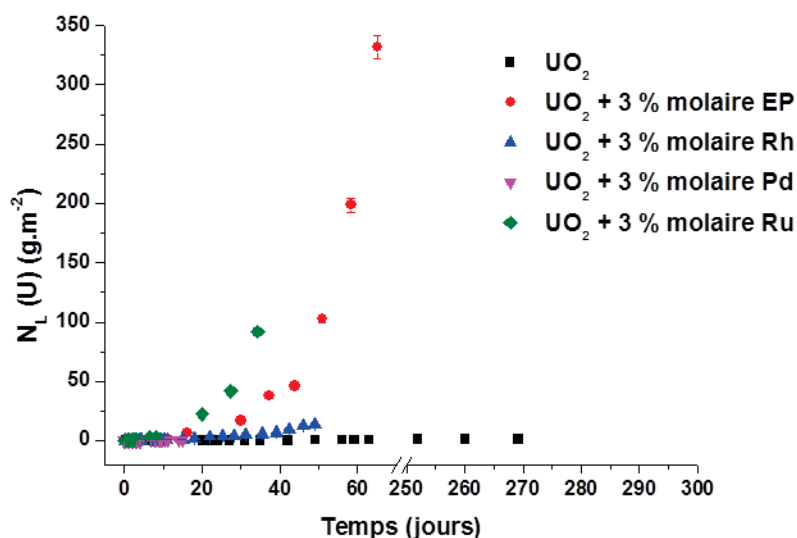
Contrairement à ce qui a pu être observé dans le cas du rhodium et du palladium, l'effet sur la vitesse de dissolution relevé lors de l'incorporation de ruthénium métallique au sein de  $UO_2$ , n'est pas reproduit lorsque les particules métalliques de ruthénium sont introduites au sein de la solution. Cela peut paraître surprenant puisque le ruthénium présente l'impact le plus marqué des 3 éléments platinoïde introduits individuellement dans  $UO_2$ . Ce résultat est à rapprocher de l'étude de la dissolution des particules de ruthénium métallique en milieu acide nitrique (**Figure 57**). En effet, il est rapidement apparu que le ruthénium métallique utilisé dans le cadre de cette étude se dissolvait peu en milieu nitrique par rapport au rhodium et au palladium. D'après la littérature, la faible réactivité en milieu nitrique des particules métalliques de ruthénium utilisées n'est pas attendue. En effet, d'après Swain *et al.*

## Chapitre 2. Etude multiparamétrique de la dissolution

[88], cet élément est majoritairement retrouvé en solution et notamment en milieu nitrique, aux degrés d'oxydation (II) et (III). En milieu nitrique, le ruthénium existe sous forme de complexes de ruthénium nitrosyle  $\text{RuNO}^{3+}$  avec des ligands nitrate, nitrite, aqua ou hydroxo. Selon Mousset [87], deux tiers du ruthénium est dissous dans l'acide nitrique concentré à chaud (conditions utilisés dans le cadre du retraitement du combustible usé) simultanément avec l'uranium, le plutonium et d'autres produits de fission en formant des complexes du type  $\text{RuNO}^{3+}$ . Le tiers de ruthénium restant est présent au sein de résidus de dissolution sous forme de particules indissoutes, appelées fines de dissolution. Il est donc probable, que les particules métalliques de ruthénium utilisées lors de cette étude se soient oxydées au cours de leur stockage et que la couche d'oxyde formée en surface agisse comme une couche de passivation. Les particules de ruthénium présentes au sein de la pastille de  $\text{UO}_2$  ayant été synthétisées par traitement thermique sous atmosphère réductrice ( $\text{Ar-5\%H}_2$ ) de précurseurs hydroxyde, leur réactivité est donc probablement sensiblement différente de celle des particules commerciales. Pour cet élément, la comparaison directe des résultats obtenus paraît donc difficile. Dans le cas du ruthénium, il n'est donc pas certain que l'effet catalytique sur la dissolution de  $\text{UO}_2$  puisse être induit par la formation d'espèces réactives au sein de la solution d'acide nitrique. Toutefois, compte tenu des données issues de la littérature et des similitudes entre la chimie des trois éléments platinoïdes, il apparaît difficile d'imaginer un mode d'action spécifique du ruthénium par rapport au rhodium et au palladium.

### II.4.3. Discussion/conclusion

L'étude concernant la dissolution de  $\text{UO}_2$  dans  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$ , en présence d'éléments platinoïde métalliques pris individuellement (**Tableau 24**), a permis d'en hiérarchiser l'influence sur la vitesse de dissolution normalisée de l'uranium  $R_{L,0}(\text{U})$ . Cette comparaison est présentée sur la **Figure 69** qui confronte les résultats obtenus pour chaque élément pris individuellement à ceux du mélange des trois éléments platinoïde au sein de  $\text{UO}_2$ .



**Figure 69.** Évolutions des pertes de masse normalisées  $N_L$  (U) déterminées lors de la dissolution des échantillons frittés de  $\text{UO}_2$  de référence, de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ EP}$  et de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ X}$  ( $\text{X} = \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Pd}$ ) dans  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$ .

À la vue de ces résultats, il apparaît que le ruthénium est associé à la plus forte influence sur la vitesse de dissolution de  $\text{UO}_2$ , tandis que le rhodium présente un comportement similaire au mélange des trois éléments. En revanche, l'incorporation individuelle du palladium sous forme de particules métalliques conduit à une augmentation moindre de la vitesse de dissolution de  $\text{UO}_2$  que le mélange des trois éléments. À partir de la valeur  $R_{L,0}$  (U) calculée pour chaque élément platinoïde et des pourcentages molaires des éléments introduits au sein du mélange (*i.e.*  $\text{Rh} = 10 \%$  ;  $\text{Pd} = 36 \%$  ;  $\text{Ru} = 54 \%$ ), il a été possible de calculer une valeur pondérée de la vitesse de dissolution normalisée,  $\langle R_{L,0}(\text{U}) \rangle$ . Cette dernière atteint  $\langle R_{L,0}(\text{U}) \rangle = (1,1 \pm 0,6) \times 10^{-1} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ , valeur légèrement supérieure à celle déterminée lors de l'incorporation simultanée des trois éléments platinoïde métalliques ( $R_{L,0}(\text{U}) = (6,3 \pm 0,3) \times 10^{-2} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ) ce qui montre l'absence d'effet synergique lié à la présence des trois éléments en mélange sous forme d'alliages.

Par ailleurs, des échantillons de  $\text{UO}_2$  ont été placés dans l'acide nitrique  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$  en présence des éléments platinoïde introduits sous forme de particules métalliques. Si la masse des particules ajoutées a été respectée, il s'agissait de particules commerciales qui n'ont pas été préparées suivant le même protocole que celles incorporées au sein de  $\text{UO}_2$ . De ce fait, la surface développée par ces particules métalliques, donc leur réactivité, étaient très probablement différentes (**Figure 56**, **Figure 57**, **Tableau 20**). Toutefois, la comparaison des vitesses de dissolution regroupées dans le **Tableau 24** démontrent que l'augmentation de la

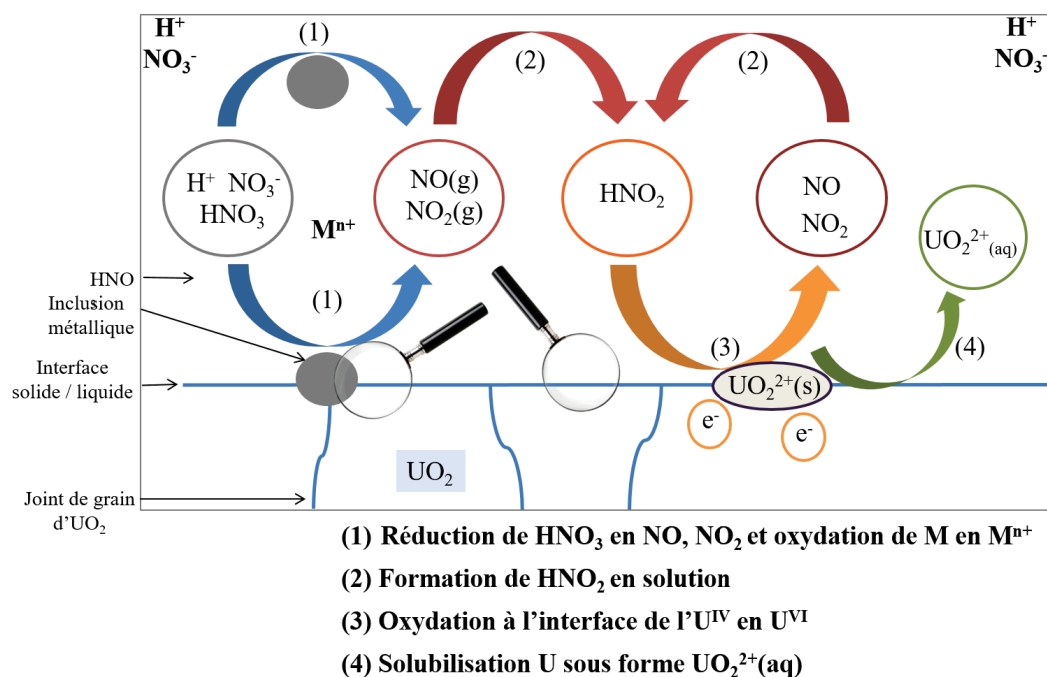
## Chapitre 2. Etude multiparamétrique de la dissolution

vitesse de dissolution de  $\text{UO}_2$  en présence des éléments platinoïde n'est pas uniquement liée à l'intimité du mélange des phases solides. En effet, les vitesses de dissolution normalisées  $R_{L,0}$  (U), déterminées lors de la dissolution de  $\text{UO}_2$  en présence de poudres métalliques de rhodium ou de palladium en suspension au sein de la solution apparaissent du même ordre de grandeur voire supérieures à celle relevées pour les échantillons  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ X}$  ( $\text{X} = \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Pd}$ ). Dans le cas du ruthénium, la vitesse de dissolution normalisée est plus faible lorsque les particules métalliques sont ajoutées au sein de la solution, mais il a été démontré que ces particules présentaient une faible réactivité par rapport aux particules métalliques et probablement par rapport aux particules de ruthénium formées au sein de  $\text{UO}_2$  au cours du traitement thermique. Ces valeurs différentes de  $R_{L,0}$  (U) relevées en présence de poudres commerciales de rhodium, de palladium et de ruthénium résultent donc à la fois de la quantité et de surface métallique exposée à la solution et des propriétés physico-chimiques des particules.

Ainsi, dans le cas du rhodium et du palladium, ces résultats démontrent que l'augmentation de la vitesse de dissolution de  $\text{UO}_2$  en présence d'éléments platinoïde n'est pas uniquement la conséquence d'effets liés au mélange des phases solides. L'hypothèse retenue sur la base des données disponibles dans la littérature pour les trois éléments platinoïde [77-86,90] consisterait à envisager l'existence d'une réaction d'oxydo-réduction entre l'acide nitrique et les métaux conduisant à la solubilisation des éléments platinoïde sous forme oxydée et la réduction des ions nitrate en monoxyde d'azote. En milieu acide nitrique, ce dernier peut donner lieu à la formation d'acide nitreux et de dioxyde d'azote.

Comme cela a été détaillé lors de l'étude de la dissolution des échantillons  $\text{UO}_2$  de référence, l'acide nitreux constitue une espèce susceptible de catalyser la réaction de dissolution de  $\text{UO}_2$  du fait de son fort potentiel d'oxydation vis-à-vis de l'uranium (IV) conduisant ainsi à la solubilisation de l'uranium sous forme d'uranyle [36-39,43,58,62]. L'impact des éléments platinoïde serait donc lié à la production de l'espèce catalytique  $\text{HNO}_2$ , indépendamment de la quantité d'uranium solubilisé, avec pour conséquence l'existence d'une vitesse de dissolution initiale plus élevée que celle générée par l'oxydation lente de l'uranium (IV) par les ions nitrate, d'un raccourcissement de la durée de la période d'induction et d'une diminution de l'énergie d'activation apparente de la réaction cinétiquement limitante au cours du régime permanent (en particulier à faible acidité). Ce scénario est illustré de manière schématique sur la **Figure 70**.





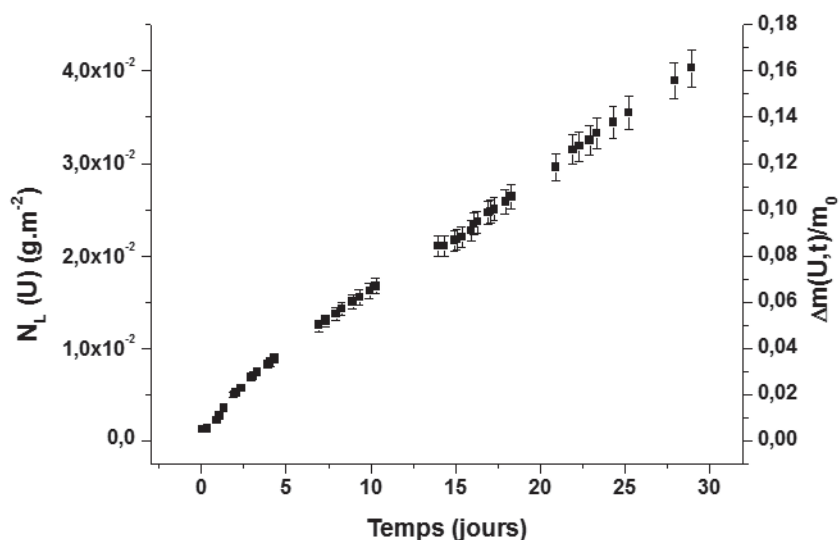
**Figure 70.** Proposition d'un mécanisme de dissolution décrivant l'impact des éléments platinoïde sous forme de particules métalliques lors de la dissolution de  $\text{UO}_2$ .

Toutefois, la validation d'un tel scénario nécessiterait le suivi, en solution, des concentrations des diverses espèces liées aux différentes réactions, en particulier, celle de l'acide nitreux mais aussi celles des éléments métalliques dissous (impossible dans le cadre de ce travail en raison du manque de sensibilité de ICP-AES par rapport aux faibles taux d'incorporation des éléments platinoïdes au sein de  $\text{UO}_2$ ).

Les résultats obtenus précédemment ne permettent pas d'écarter totalement l'existence d'une contribution liée à l'intimité du mélange constitué par  $\text{UO}_2$  et les particules métalliques. En effet, l'allure des courbes obtenues lorsque les particules sont incorporées au sein du solide ou introduites en suspension au sein de la solution diffèrent entre elles. En particulier, la durée du régime permanent et la perte de masse relative atteinte lors de l'apparition du second régime cinétique sont nettement modifiées en fonction du mode d'introduction des particules métalliques. La présence de particules et leur distribution spatiale, au sein ou entre les grains de  $\text{UO}_2$ , peut générer des défauts, modifier localement la réactivité de surface de  $\text{UO}_2$  ou favoriser l'accumulation d'espèces oxydantes de  $\text{U}(\text{IV})$  à proximité de l'interface solide/solution. Pour compléter cette étude, l'évolution de l'interface solide/solution de pastilles de  $\text{UO}_2$  de référence et de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ EP}$  a été réalisée afin de souligner un éventuel impact supplémentaire, à l'échelle locale, lié à la présence des particules métalliques au sein de  $\text{UO}_2$ . Les résultats de cette étude seront présentés dans le dernier chapitre de ce manuscrit.

### II.4.4. Cas du molybdène

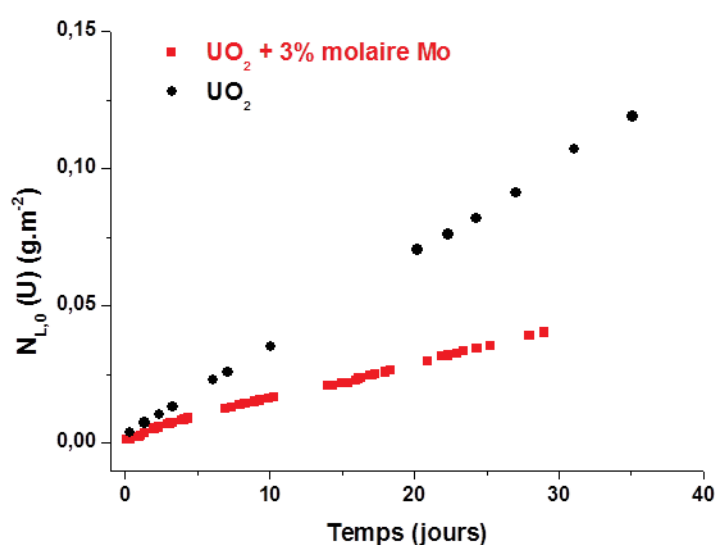
Du fait du comportement singulier du molybdène au sein du combustible utilisé, il est apparu pertinent d'en étudier le comportement au cours de l'étape de dissolution, et notamment d'examiner son impact sur la dissolution de  $\text{UO}_2$ . Afin de pouvoir comparer cette influence à celle des autres éléments présents sous forme métallique au sein du combustible (*i.e.* Rh, Ru, Pd précédemment étudiés), des protocoles et conditions de dissolution similaires ont été appliqués aux échantillons dopés avec du molybdène. Pour ce faire, des échantillons frittés de  $\text{UO}_2$  dopés à hauteur de 3 mol.% en molybdène métallique ont été placés à  $60^\circ\text{C}$  dans un réacteur de dissolution au contact de 25 mL d'une solution de  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Des prélèvements (5 mL) ont été réalisés à intervalles de temps réguliers et analysés par ICP-AES. Les évolutions de la perte de masse normalisée  $N_L(U,t)$  et de la perte de masse relative  $\Delta m(U,t)/m_0$  (%) obtenues lors de la dissolution d'une pastille de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ Mo}$  à  $60^\circ\text{C}$  dans  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  sont présentées sur la **Figure 71**.



**Figure 71.** Evolution de la perte de masse normalisée  $N_L(U,t)$  ( $\text{g.m}^{-2}$ ) (axe de gauche) et de la masse relative dissoute de  $\text{UO}_2$  ( $\Delta m(U,t)/m_0$  exprimée en %) (axe de droite) relevées lors de la dissolution d'un échantillon fritté de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ Mo}$  dans  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  et à  $60^\circ\text{C}$ .

L'allure de la courbe présentée en **Figure 71** semble mettre en évidence une évolution continue de la vitesse de dissolution normalisée. Ce résultat signifie qu'après 20 jours, le régime permanent relevé au cours des premiers jours de dissolution est toujours en cours. Dans ces conditions expérimentales, la durée de la période d'induction atteignait environ 8 jours pour l'échantillon  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ EP}$  (**Tableau 24**). L'ajout de molybdène ne semble

donc pas avoir le même effet sur la vitesse de dissolution de  $\text{UO}_2$  que celui observé dans le cas du mélange des trois éléments platinoïde métalliques. La comparaison des vitesses de dissolution normalisées vient étayer cette observation. En effet, la vitesse de dissolution  $R_{L,0}$  de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ Mo}$  atteint  $(1,3 \pm 0,1) \times 10^{-3} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  alors qu'elle était voisine de  $(6,2 \pm 0,2) \times 10^{-2} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  dans le cas de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ EP}$ . A titre de comparaison, les évolutions des pertes de masse normalisées, déterminées lors de la dissolution à  $60^\circ\text{C}$  et dans  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de l'échantillon  $\text{UO}_2$  de référence et de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ Mo}$  sont reportées sur la **Figure 72**.



**Figure 72.** Évolutions des pertes de masse normalisées  $N_L(\text{U})$  déterminées lors de la dissolution des échantillons frittés de  $\text{UO}_2$  et de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ Mo}$  dans  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$ .

La comparaison directe de l'évolution de  $N_L(\text{U})$  pour les échantillons de  $\text{UO}_2$  et de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ Mo}$  met en évidence une dissolution légèrement plus lente en présence des particules métalliques de molybdène, à savoir  $(1,3 \pm 0,1) \times 10^{-3} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  contre  $(3,3 \pm 0,1) \times 10^{-3} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  dans le cas de l'échantillon de référence  $\text{UO}_2$ . Ainsi, le molybdène semble présenter des propriétés concourant à inhiber la dissolution donc à augmenter la durabilité chimique de  $\text{UO}_2$ . Afin de préciser ce comportement et d'améliorer la compréhension des éventuelles modifications de mécanisme mises en jeu en présence de molybdène, le suivi des concentrations des différentes espèces azotées s'avère nécessaire. Dans le cas présent, il s'agirait plus particulièrement de vérifier une inhibition éventuelle de la production des espèces autocatalytiques liée à la présence de molybdène.

## Bilan du Chapitre 2

L'étude multiparamétrique de la dissolution en milieu nitrique des trois systèmes synthétisés ( $\text{UO}_2$  de référence,  $\text{UO}_2$  incorporant des éléments lanthanide et  $\text{UO}_2$  incorporant des éléments platinoïdes) a été menée dans diverses solutions d'acide nitrique (0,1 – 0,5 – 1 – 2 – 4 mol.L<sup>-1</sup>) et à différentes températures (22 – 40 – 60°C).

L'étude de la dissolution de  $\text{UO}_2$  de référence a suggéré l'existence de trois régimes cinétiques successifs distincts pour la majorité des systèmes étudiés. Les deux premiers régimes correspondent respectivement à un pulse et à l'établissement d'un régime permanent. C'est au cours de ce deuxième régime (correspondant à des pertes de masse relatives inférieures à 0,5 %) que les vitesses de dissolution normalisées  $R_L$  (U) ont été évaluées. Les effets de l'acidité du milieu et de la température sur les valeurs de  $R_L$  (U) ont alors été évalués, mettant en évidence des modifications significatives dans le mécanisme de dissolution prépondérant contrôlant la dissolution. Ainsi, la réaction de dissolution est principalement gouvernée par des phénomènes de surface pour les faibles concentrations d'acide nitrique (< 0,5 mol.L<sup>-1</sup>) En revanche, ces phénomènes deviennent négligeables par rapport aux réactions induisant l'oxydation de l'uranium (IV) en uranium (VI) lorsque que la concentration en espèces azotées est supérieure à 0,5 mol.L<sup>-1</sup>.

L'étude de la dissolution des échantillons de  $\text{UO}_2$  incorporant des éléments lanthanide trivalents, a permis de mettre en évidence une augmentation significative de la vitesse de dissolution  $R_L$  (U) en présence de tels éléments. Cette augmentation peut être associée à la fragilisation du réseau cristallin en raison de la présence concomitante de lacunes d'oxygène au sein de la structure fluorine ou à la présence d'une fraction d'uranium au degré d'oxydation (V) pour compenser le déficit de charge positive généré par l'incorporation d'éléments trivalent. Pour chaque jeu de conditions de dissolution, le relâchement de l'uranium et des différents éléments lanthanide s'effectue de manière congruente. Par ailleurs, un changement du mécanisme de dissolution similaire à celui observé dans le cas de l'échantillon  $\text{UO}_2$  de référence a également été mis en évidence pour une concentration d'acide nitrique voisine de 0,5 mol.L<sup>-1</sup>.

Dans le cas des échantillons de  $\text{UO}_2$  contenant des éléments platinoïde métalliques, une très forte augmentation de la vitesse de dissolution de l'uranium a été observée pour des concentrations de  $\text{HNO}_3$  inférieures ou égales à 1 mol.L<sup>-1</sup>. L'effet lié à la présence de

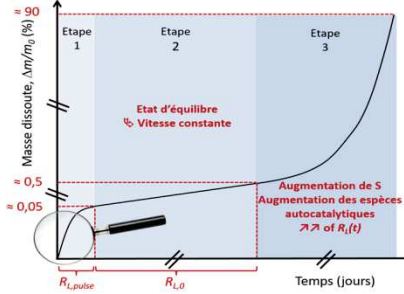
ces particules métalliques a été expliqué par la réduction de l'acide nitrique par les particules métalliques, entraînant notamment une augmentation de la concentration d'acide nitreux en solution et donc une augmentation de la vitesse de dissolution normalisée  $R_L(U)$ . En revanche, pour les concentrations de  $\text{HNO}_3$  supérieures à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ , la vitesse de dissolution normalisée  $R_L(U)$  est principalement liée à l'oxydation de l'uranium (IV) en uranium (VI) par les ions nitrate présents en grande quantité à l'interface solide/solution, ce qui masque l'effet générée par la présence des éléments platinoïde.

# Fiche résumé du Chapitre 2

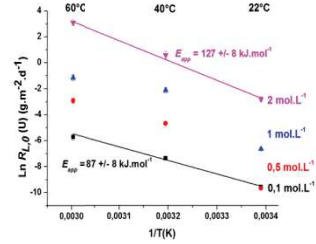
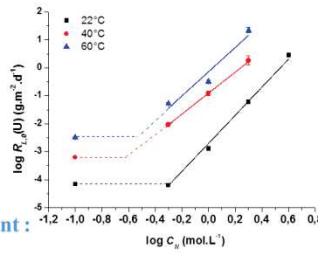
## Etude multiparamétrique de la dissolution

- $\text{HNO}_3$  : 0,1 – 0,5 – 1 – 2 – 4 mol.L<sup>-1</sup>
- 22 – 40 – 60°C

### Référence : $\text{UO}_2$

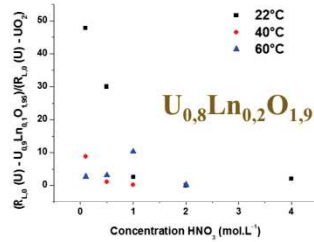
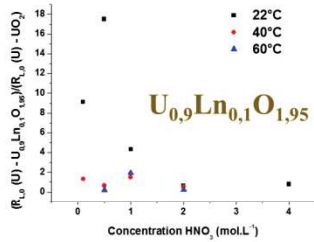


- ✓ Trois régimes cinétiques distincts
- ✓  $R_{L,0}(U)$ , régime permanent ( $\Delta m(U,t)/m_0 < 0,5\%$ )



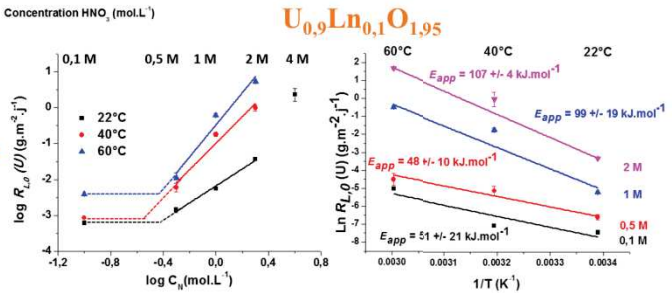
- ✓ Modification du mécanisme prépondérant : Réactions de surface  $\rightarrow$  Redox

### $\text{U}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-x/2}$ ( $x = 0,1$ et $0,2$ )

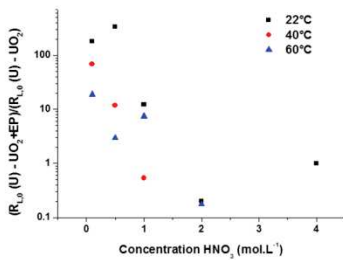


- ✓ Augmentation des  $R_{L,0}(U)$  en présence de Ln(III)
- ✓ Fragilisation du matériau : diminution de l'énergie de cohésion et/ou présence U

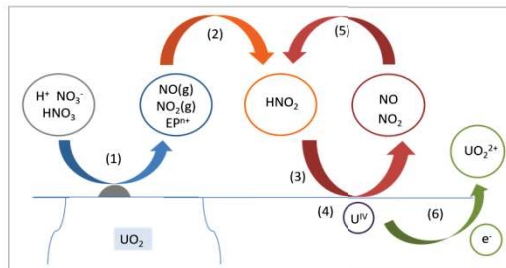
- ✓ Modification du mécanisme prépondérant : Réactions de surface  $\rightarrow$  Redox



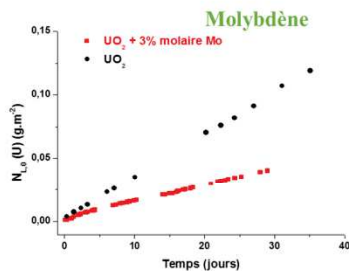
### $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ EP}$



- ✓ Augmentation significative des  $R_{L,0}(U)$  en présence des EP métalliques



- ✓ Proposition d'un mécanisme de dissolution de  $\text{UO}_2$  en présence des EP



- ✓ Cas du molybdène : faible influence sur la valeur de  $R_{L,0}(U)$

## Références bibliographiques

- [1] L. Claparede, N. Clavier, N. Dacheux, A. Mesbah, J. Martinez, S. Szenknect, P. Moisy, *Inorganic Chemistry*, **2011**, *50*, 11702-11714.
- [2] L. Claparede, N. Clavier, N. Dacheux, P. Moisy, R. Podor, J. Ravaux, *Inorganic Chemistry*, **2011**, *50*, 9059-9072.
- [3] L. Claparede, F. Tocino, S. Szenknect, A. Mesbah, N. Clavier, P. Moisy, N. Dacheux, *Journal of Nuclear Materials*, **2015**, *457*, 304-316.
- [4] D. Horlait, L. Claparede, F. Tocino, N. Clavier, J. Ravaux, S. Szenknect, R. Podor, N. Dacheux, *Journal of Materials Chemistry A*, **2014**, *2*, 5193-5203.
- [5] D. Horlait, N. Clavier, S. Szenknect, N. Dacheux, V. Dubois, *Inorganic Chemistry*, **2012**, *51*, 3868-3878.
- [6] D. Horlait, F. Tocino, N. Clavier, N. Dacheux, S. Szenknect, *Journal of Nuclear Materials*, **2012**, *429*, 237-244.
- [7] F. Tocino, S. Szenknect, A. Mesbah, N. Clavier, N. Dacheux, *Progress in Nuclear Energy*, **2014**, *72*, 101-106.
- [8] A. Mesbah S. Szenknect, D. Horlait, N. Clavier, S. Dourdain, J. Ravaux, N. Dacheux, *Journal of Physical Chemistry C*, **2012**, *116*, 12027-12037.
- [9] H. Eyring, *J. of Chem. Phys.*, **1935**, *3*, 107.
- [10] L. Chou, R. Wollast, *American Journal of Science*, **1985**, *285*, 963-993.
- [11] L. Chou, R. Wollast, *Geochimica and Cosmochimica Acta*, **1985**, *49*, 1659-1660.
- [12] W. Stumm, *From review by M. F. Hochella Jr., Virginia Polytechnic Inst. and State Univ.*, **1992**, *57*, 438.
- [13] W. Stumm, G. Furrer, B. Kunz, *Croatica Chemica Acta*, **1983**, *56*, 593-611.
- [14] P. Aagaard, H.C. Helgeson, *American Journal of Science*, **1982**, *282*, 237-285.
- [15] H. C. Helgeson, W. M. Murphy, P. Aagaard, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1984**, *48*, 2405-2432.
- [16] A.C Lasaga, *Journal of Geophysical Research* **1984**, *89*, 4009-4025.
- [17] A.C Lasaga, *Chemical Weathering rates of Silicate Minerals*, **1995**, *31*, 23-86.
- [18] A.C. Lasaga, R.A. Berner, G.W. Fisher, D.E. Anderson, R.J. Kirkpatrick, *Kinetics of geochemical processes*, **1981**, *8*.
- [19] A.E. Blum, A.C. Lasaga, *Nature*, **1988**, *331*, 431-433.
- [20] D. Langmuir, *Printice Hall inc*, **1997**.
- [21] A.C. Lasaga, *Princeton University Press*, **1998**.
- [22] J. Cama, *Revista de la sociedad española de mineralogía*, **2014**, *14*, 20-28.
- [23] M.E. Hodson, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1998**, *62*, 3429-3435.
- [24] M.E. Hodson, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2006**, *70*, 1655-1667.
- [25] M.E. Hodson, *Journal of Geochemical exploration*, **2006**, *88*, 288-291.
- [26] C. Noiriél, L. Luquot, B. Made, L. Raimbault, P. Gouze, J. Van Der Lee, *Chemical Geology*, **2009**, *265*, 160-170.
- [27] C. M. Pina, L. Fernández-Díaz, M. Prieto, A. Putnis, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2000**, *64*, 215-221.

## Chapitre 2. Etude multiparamétrique de la dissolution

- [28] J.R.A. Godinho, S. Piazzolo, T. Balic-Zunic, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2014**, 126, 398-410.
- [29] J. R. A. Godinho, S. Piazzolo, L. Z. Evins, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2012**, 86, 392-403.
- [30] C. Fischer, I. Kurganskaya, T. Schafer, A. Luttge, *Applied geochemistry*, **2014**, 43, 132-157.
- [31] C. Fischer, V. Karius, P.G. Weidler, A. Luttge, *Langmuir*, **2008**, 24, 3250-3266.
- [32] A. Luttge, U. Winkler, A.C. Lasaga, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2003**, 67, 1099-1116.
- [33] E. Green, A. Luttge, *American mineralogist*, **2006**, 91, 430-434.
- [34] A.C. Thomas, N. Dacheux, P. Le Coustumer, V. Brandel, M. Genet, *Journal of Nuclear Materials*, **2000**, 281, 91-105.
- [35] N. Dacheux, N. Clavier, J. Ritt, *Journal of Nuclear Materials*, **2006**, 349, 291-303.
- [36] T. Fukasawa, Y. Ozawa, *Journal of Radioanalytical and Nuclear*, **1986**, 106, 345-356.
- [37] T. Fukasawa, Y. Ozawa, F. Kawamura, *Nuclear Technology*, **1991**, 94, 108-113.
- [38] Y. Ikeda, Y. Yasuike, Y. Takashima, Y.Y. Park, Y. Asano, H. Tomiyasu, *Journal*, **1993**, 30, 962-964.
- [39] Y. Ikeda, Y. Yasuike, K. Nishimura, S. Hasegawa, Y. Takashima, *Journal of Nuclear Materials*, **1995**, 224, 266-272.
- [40] K. Nishimura, T. Chikazawa, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **1995**, 32, 157.
- [41] M. Shabbir, R. G. Robins, *Journal of applied chemistry*, **1968**, 18, 129-134.
- [42] M. Shabbir, R.G. Robins, *Journal of Nuclear Materials*, **1968**, 25 (2), 236-237.
- [43] R.F. Taylor, E.W. Sharratt, L.E.M.D. Chazal, D.H. Logsdail, *Journal of Applied Chemistry*, **1963**, 13, 32-40.
- [44] J. P. Glatz, H. Bokelund, S. Zierfuss, *Radiochimica acta*, **1990**, 51, 17-22.
- [45] Y. Zhao, J. Chen, *Journal of Nuclear Materials*, **2008**, 373, 53-58.
- [46] J. Bruno, I. Casas, I. Puigdomenech, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1991**, 55, 647-658.
- [47] I. Casas, J. de Pablo, J. Giménez, M. E. Torrero, J. Bruno, E. Cera, R. J. Finch, R. C. Ewing, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1998**, 62, 2223-2231.
- [48] J. Bruno, I. Casas, I. Puigdomenech, *Radiochimica acta*, **1988**, 44-5, 11-16.
- [49] E. Ekeröth, M. Jonsson, *Journal of Nuclear Materials*, **2003**, 322, 242-248.
- [50] E. Ekeröth, O. Roth, M. Jonsson, *Journal of Nuclear Materials*, **2006**, 355, 38-46.
- [51] M. Jonsson O. Roth, *Central European Journal of Chemistry*, **2008**, 6, 1-14.
- [52] R. C. Ewing, *Nature materials*, **2015**, 14, 252-257.
- [53] T. E. Eriksen, D. W. Shoesmith, M. Jonsson, *Journal of Nuclear Materials*, **2012**, 420, 409-423.
- [54] M.J. Nicol, C.R.S. Nedes, N.P. Finkelstein, *Leaching and reduction in hydrometallurgy*, IMM, A.R. Brukin (Ed.), London, **1973**, 1-11.
- [55] M.J. Nicol, C.R.S. Nedes, N.P. Finkelstein, *Leaching and reduction in hydrometallurgy*, IMM, A.R. Brukin (Ed.), London, **1973**, 12.
- [56] C. Delwaille, A. Magnaldo, A. Salvatores, E. Schaer, J. L. Houzelot, B. Rodier, E. Bossé, *Chemical Engineering Journal*, **2011**, 174, 383-389.
- [57] F. Tocino, *Thèse de l'Université de Montpellier*, Contrôle microstructural des réactions rédox à l'interface solide/solution lors de la dissolution d'oxydes mixtes à base d'uranium (IV), **2015**.
- [58] P. Marc, A. Magnaldo, A. Vaudano, T. Delahaye, E. Schaer, *EPJ Nuclear Sci. Techno.*, **2017**, 3, 13.
- [59] P. Marc, *Synthèse bibliographique*, **2013**, 13KKHW000001,
- [60] R. H. Rayney A. L. Uriarte, *Document technique ORNL*, **1965**, ORNL-3695,



## Chapitre 2. Etude multiparamétrique de la dissolution

- [61] G. Heisbourg, S. Hubert, N. Dacheux, J. Ritt, *Journal of Nuclear Materials*, **2003**, 321, 141-151.
- [62] B. Hermann, *KIT Technical document*, **1984**, KFK- 3673, 197.
- [63] M. Virost, S. Szenknect, T. Chave, N. Dacheux, P. Moisy, S. I. Nikitenko, *Journal of Nuclear Materials*, **2013**, 441, 421-430.
- [64] P.D.H. Parkhurst, C.A.J. Appelo, *U.S.G.S Water-resources Investigations Report*, **1999**, 99-4259.
- [65] J.W. Johnson, E.H. Oelkers, H.C. Helgeson, **1992**, 18, 899-947.
- [66] P. Novotny, O. Sohnle, *Journal of Chemical & Engineering Data*, **1988**, 33, 49-55.
- [67] G. Heisbourg, S. Hubert, N. Dacheux, J. Purans, *Journal of Nuclear Materials*, **2004**, 335, 5-13.
- [68] M. Andersson, E. Bakchinova, K. Jansson, M. Nygren, *J. Mater. Chem*, **1999**, 9, 265.
- [69] M. Andersson, K. Jansson, M. Nygren, *Thermochimica Acta*, **1998**, 318, 83.
- [70] D. Horlait, L. Claparède, N. Clavier, S. Szenknect, N. Dacheux, J. Rvaux, R. Podor, *Inorganic Chemistry*, **2011**, 50, 7150-7161.
- [71] J. C. Conesa, *Surface Science*, **1995**, 339, 339-352.
- [72] D. Horlait, N. Clavier, S. Szenknect, N. Dacheux, V. Dubois, *Inorganic Chemistry*, **2012**, 51, 3868-3878.
- [73] Y. Ito, Y. Lei, N. D. Browning, T. J. Mazanec, *Nanophase and Nanocomposite Materials Iv*, **2002**, 703, 489-494.
- [74] D. Horlait, *Thèse de l'Université Montpellier*, Caractérisation structurale d'oxydes mixtes  $M^{IV}_{1-x}Ln^{III}_xO_{2-x/2}$  (M = Ce, Th) préparés par voie oxalique. Etude multiparamétrique de la dissolution et évolution microstructurale, **2011**.
- [75] K. Ikeda, Y. Yasuie, Y. Takashima, K. Nishimura, S. Hasegawa, *Journal of nuclear science and technology*, **1993**, 30, 485-487.
- [76] J. Souza-Garcia, E. A. Ticianelli, V. Climent, J. M. Feliu, *Chemical Science*, **2012**, 3, 3063-3070.
- [77] F. Balbaud, G. Sanchez, G. Santarini, G. Picard, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2000**, 665-674.
- [78] K. Vetter, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges physik. Chem.*, **1959**, 63, 1189-1191.
- [79] K. Vetter, *Z. Phys. Chem.*, **1950**, 194, 199-206.
- [80] K. Vetter, *Z. Phys. Chem.*, **1950**, 194, 284-296.
- [81] G. Schmid, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.*, **1969**, 73, 189-199.
- [82] G. Schmid, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.*, **1964**, 68, 677-688.
- [83] G. Schmid, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.*, **1961**, 65, 531-534.
- [84] G. Schmid, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.*, **1959**, 63, 1183-1188.
- [85] G. Schmid, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.*, **1959**, 63, 1192-1197.
- [86] V. P. Razygraev, M. V. Lebedeva, S. A. Kabakchi, E. Yu. Ponomareva, R. S. Balovneva, L. P. Lobanova, *Zh. Prikl. Khim.*, **1988**, 61, 71-79.
- [87] F. Mousset, *Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI*, **2004**.
- [88] P. Swain, C. Mallika, R. Srinivasan, U. K. Mudali, R. Natarajan, *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*, **2013**, 298.
- [89] J. Martinez, N. Clavier, A. Mesbah, F. Audubert, X. F. Le Goff, N. Vigier, N. Dacheux, *Journal of Nuclear Materials*, **2015**, 462, 173-181.
- [90] M. Duca, B. Van der Klugt, M. A. Hasnat, M. Machida, M. T. M. Koper, *Journal of Catalysis*, **2010**, 275, 61-69.

**Chapitre 3.**  
***Suivi *operando* de la***  
**dissolution**



### III.1. Présentation suivi *operando* de la dissolution

#### III.1.1 Etat de l'art

La compréhension des mécanismes de dissolution nécessite une approche multi-échelle associant des mesures de vitesses de dissolution à l'échelle globale (macroscopique) avec des méthodes originales de suivi des propriétés de l'interface à l'échelle locale. L'évolution topographique de l'interface solide/solution a pu être mise en évidence notamment grâce à l'utilisation de techniques comme l'interférométrie optique (VSI) et la microscopie à force atomique (AFM) essentiellement appliquées à l'étude de surfaces monocristallines de minéraux [1-6]. Même si ces techniques ont récemment été employées pour l'étude de la cinétique de dissolution d'échantillons frittés de  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  de structure pyrochlore (par VSI) [7] ou de  $\text{CeO}_2$  (par AFM) [1-6,8,9], les résultats obtenus sont très souvent dissociés de mesures à l'échelle macroscopique des vitesses de dissolution. En effet, l'objectif des mesures locales réalisées par ces auteurs est plutôt d'identifier des zones de forte réactivité à la surface des matériaux et d'y associer des mesures de vitesses locales, en s'affranchissant des difficultés liées à la normalisation par la surface réactive de l'échantillon dans sa globalité, laquelle est difficilement accessible comme cela a déjà été évoqué précédemment. L'approche utilisée dans le cadre de cette étude est différente. La mesure des vitesses de dissolution à l'échelle macroscopique est une étape incontournable, d'une part parce qu'elle apporte l'information opérationnelle nécessaire à l'optimisation des procédés de dissolution, et d'autre part, car elle permet de s'affranchir de la problématique liée à la représentativité de la zone investiguée à l'échelle microscopique. Ici, le suivi de l'évolution des propriétés de l'interface permet plutôt d'expliquer les phénomènes observés à l'échelle globale.

Le suivi de l'évolution de la surface réactive de pastilles au cours de la dissolution offre l'opportunité de détecter et de quantifier les diverses contributions à la réaction de dissolution globale [10-12] et de fournir des informations sur les mécanismes en présence. À titre d'exemple, Taylor *et al.* [13] ont montré que la réactivité de surface d'un échantillon pouvait varier de manière significative au cours de la dissolution et donc impacter les relâchements élémentaires. Ces auteurs se sont basés sur l'étude de la dissolution de pastilles de  $\text{UO}_2$  et ont attribué l'augmentation de la vitesse de dissolution normalisée en uranium à la modification de la surface développée par la pastille. Ils ont observé que la surface réactive du solide atteignait un maximum pour des taux de dissolution compris entre 20 et 30 %, puis diminuait pour des taux de dissolution supérieurs. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par Fukasawa *et al.* [14] lors de la dissolution de pastilles cylindriques de  $\text{UO}_2$ . Horlait *et al.*

[15] ont pu suivre l'évolution de la surface réactive au cours de la dissolution d'une pastille de type  $\text{Ce}_{0,24}\text{Nd}_{0,76}\text{O}_{1,62}$ , par microscopie électronique à balayage en mode environnemental. Le protocole mis en place lors d'un tel suivi est proche de celui qui sera mis en œuvre au cours de ce travail. Le principe consiste à placer une pastille en dissolution et, à intervalles de temps réguliers, à la sortir du réacteur de dissolution puis à observer la même zone préalablement repérée par MEBE (**Annexe B**). Cette opération est répétée plusieurs fois afin de suivre l'évolution microstructurale de la pastille au cours de la dissolution. Le traitement des images MEB enregistrées par la méthode SESAM (Study of Evolving Surface Area by Microscopy) (**Annexe G**) déjà présentée précédemment, permet d'extraire la distribution de taille de pores visibles sur l'image. En extrapolant cette valeur à la surface totale de l'échantillon, il est possible de déterminer la surface développée par les pores accessibles à la solution. Ainsi, Horlait [15] a pu observer une augmentation de la surface spécifique d'une pastille de  $\text{Ce}_{0,24}\text{Nd}_{0,76}\text{O}_{1,62}$  dans  $\text{HNO}_3$  4 mol.L<sup>-1</sup> à 60°C (d'initialement 0,01 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> à 0,2 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> après 3 minutes puis 0,3 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> après 65 minutes de dissolution). Au cours de sa thèse, Tocino [16], a pu étudier l'influence de cette surface spécifique sur la dissolution grâce à cette méthode SESAM, lors du suivi *operando* de la dissolution d'un échantillon fritté du type  $\text{Th}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{O}_2$  dans  $\text{HNO}_3$  2 mol.L<sup>-1</sup> à 90°C. Cette méthode a permis de normaliser la perte de masse ( $N_L$  (g.m<sup>-2</sup>)) par la surface réactive de la pastille mesurée tout au long de la dissolution. Une telle normalisation comparée à celle réalisée avec la surface réactive initiale de la pastille, a pu mettre en lumière une évolution tout à fait différente de l'évolution de  $N_L$  en fonction du temps de dissolution. En effet, cette normalisation a conduit à une évolution quasi linéaire de la perte de masse normalisée et donc à une valeur de  $R_L$  (g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup>) constante. Cette différence confirme ainsi que l'augmentation de la vitesse de dissolution normalisée au cours du test de dissolution est donc essentiellement liée à l'évolution de la surface réactive de l'échantillon. Ces résultats confirment donc l'augmentation de la surface développée par le matériau au cours de la dissolution.

L'utilisation du MEBE disponible à l'ICSM et de la méthode SESAM permettent de suivre cette évolution. Par rapport à d'autres techniques telles que le VSI ou l'AFM, la microscopie électronique donne accès à une information en deux dimensions. Néanmoins, la facilité d'accès, la résolution atteinte et le fait que l'intégrité de l'échantillon puisse être préservée par l'utilisation du mode environnemental rend cette technique particulièrement attractive.

### Chapitre 3. Suivi *operando* de la dissolution

L'augmentation de la surface spécifique peut être liée à la formation et au creusement de pores et de puits de corrosion localisés à la surface des grains ou au niveau de sites d'attaques préférentielles. Les joints de grains peuvent constituer des zones d'attaque préférentielle lors de la dissolution de matériaux frittés [8,9,15,17-20]. En effet, la jonction de deux grains d'orientations différentes donne naissance à un joint de grains de quelques nanomètres d'épaisseur. Au sein des joints de grains le réseau cristallin est détérioré, diminuant ainsi localement l'énergie de cohésion du matériau. Ces points de faiblesse du matériau peuvent constituer des zones d'attaque préférentielle [21-23], en particulier lorsque les matériaux présentent une forte durabilité chimique. De plus, ces joints de grains peuvent également présenter une composition chimique différente de celle des grains du fait des phénomènes de ségrégation potentiels résultant de l'étape de densification [21]. Ce phénomène a déjà été observé et explicité précédemment (Chapitre 2) pour des oxydes incorporant des éléments trivalents au sein de la structure fluorine [15,24,25] entraînant une diminution de l'énergie de cohésion du matériau [26] en raison d'une densité plus forte de lacunes d'oxygène. A nouveau par l'utilisation de la méthode SESAM, Tocino [16], a pu déterminer la vitesse de dissolution de ces zones d'intérêt (pores, joints de grains, triple jonction et grains) lors d'un suivi *operando* de la dissolution d'un échantillon fritté du type  $\text{Th}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{O}_2$  dans  $\text{HNO}_3$  2 mol.L<sup>-1</sup> à 90°C. Il ressort de cette étude que la vitesse de dissolution des joints de grains est supérieure (d'un facteur 2) à celle des pores et grains.

À la surface des grains, la présence de défauts cristallins crée des points d'attaque préférentielle pour la solution lixivante. Au niveau de ces défauts, des puits de corrosion [27] peuvent se former et leur géométrie peut évoluer en cours de dissolution. En effet, la réaction de dissolution a pu conduire dans le cas des matériaux oxydes à la formation de puits de corrosion de forme cubique [15,28-31] ou pyramidale [32-36], le reste du grain n'étant que peu (ou pas) altéré.

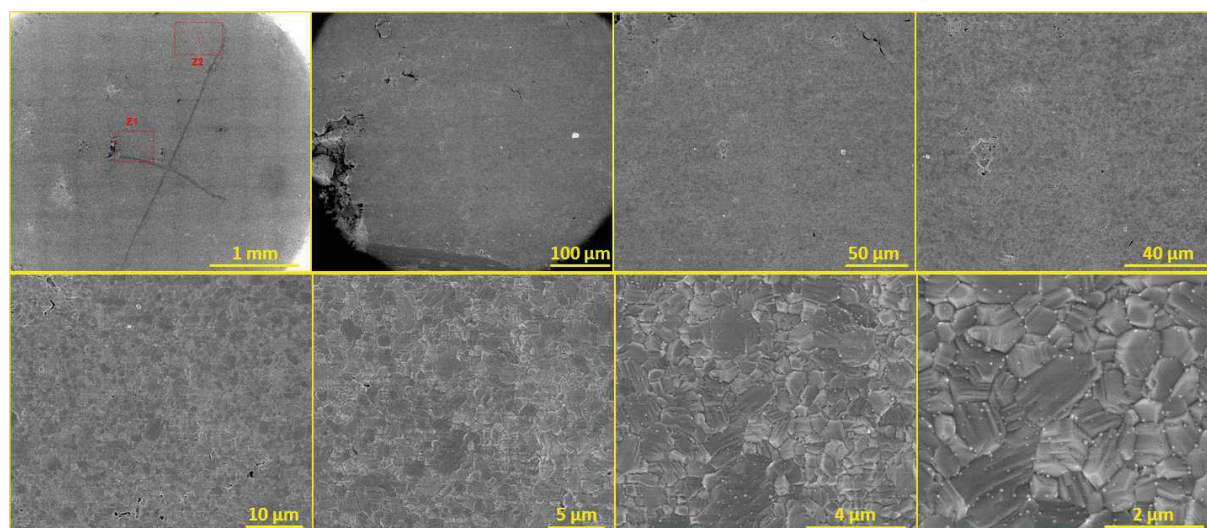
La répartition cationique au sein du matériau peut également jouer un rôle important sur la vitesse de dissolution normalisée des oxydes mixtes. À titre d'exemple, la méthode de préparation du combustible de type MOx ((U,Pu)O<sub>2</sub>) (procédé MIMAS) conduit à la présence de zones fortement enrichies en plutonium [37]. Du fait de la forte durabilité chimique du dioxyde de plutonium, plusieurs auteurs ont démontré que la présence de ces zones riches en plutonium influençait fortement la dissolution de l'oxyde en milieu nitrique [38-40].

Ainsi, afin de compléter les études macroscopiques précédemment décrites, le suivi de l'évolution microstructurale de pastilles des différents systèmes, dont la dissolution a été

présentée dans le Chapitre 2, a été réalisée. Il s'agit ici d'accéder à des informations relatives aux mécanismes d'altération propre à chaque système étudié. De plus, l'utilisation de méthodes de suivi *operando* vont permettre de quantifier la dissolution des différentes zones d'intérêt, selon le système considéré.

#### III.1.2. Matériel et méthode

Le suivi *operando* de la dissolution de matériaux oxydes consiste à suivre l'évolution microstructurale de zones d'intérêt identifiées à la surface d'une pastille au cours de la dissolution. En pratique, deux zones jugées représentatives ont été repérées sur les pastilles préalablement à l'étude de la dissolution en gravant une marque sur la surface de la pastille à l'aide d'un stylo muni d'une pointe en diamant. Afin d'être en mesure de retrouver le plus facilement possible ces zones d'intérêt, des images ont été enregistrées avant le début de la dissolution (une série d'images est fournie à titre d'exemple sur la **Figure 73**).

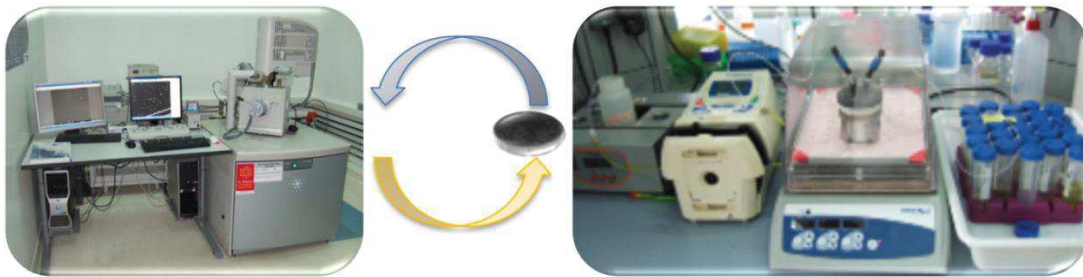


**Figure 73.** Série d'images utilisées pour retrouver les zones d'intérêts d'une pastille de  $\text{UO}_2 + 3\% \text{ EP}$ . Les images correspondent à la zone Z1 de la première micrographie.

##### III.1.2.1. Conditions de dissolution

Après repérage des zones d'intérêt, la pastille est placée dans un réacteur de dissolution contenant 25 mL de  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  ou  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$ . La dissolution est étudiée sous agitation magnétique à 200 tours par minute. L'intégrité de la pastille est préservée en la déposant sur un support en téflon percé de nombreuses ouvertures et placé au-dessus du barreau aimanté. Ce dispositif permet ainsi le mélange de la solution de lixiviation tout en évitant tout choc entre la pastille et le barreau aimanté, qui pourrait induire sa dégradation et

la perte des zones repérées. À intervalles de temps réguliers, la pastille est sortie du milieu de dissolution, plongée successivement pendant une minute dans trois béchers contenant de l'eau distillée et un bécher contenant de l'éthanol afin de stopper la réaction de dissolution. La solution adsorbée sur l'échantillon est ensuite drainée au moyen d'un papier absorbant. La pastille est ensuite placée dans la chambre du microscope électronique à balayage en mode environnemental selon un protocole permettant d'éviter tout séchage du matériau (cf. le paragraphe suivant). Après enregistrement des images, la pastille est à nouveau placée dans le réacteur de dissolution. Chaque passage de la pastille dans le MEBE est accompagné d'un prélèvement de 2 mL de la solution de dissolution afin de mesurer les relâchements élémentaires en solution par analyses ICP-AES. Comme pour les études de dissolution classiques (Chapitre 2), le calcul des pertes de masse normalisées ( $N_L(i,t)$  exprimées en  $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ ) a permis d'obtenir l'évolution de  $N_L(i,t)$  puis de déterminer les vitesses de dissolution normalisées  $R_{L,0}(i)$  exprimées en  $(\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1})$ . Le protocole est illustré de manière schématique sur la **Figure 74**.



**Figure 74.** Description schématique du protocole de suivi *operando* de la dissolution d'une pastille.

#### III.1.2.2. Enregistrement des images au MEBE

Le mode environnemental du MEBE peut être mis en œuvre grâce à un dispositif de pompage différentiel qui permet de produire un gradient de pression entre le canon à électrons ( $10^{-7}$  Pa) et la chambre échantillon. Il est alors possible de travailler dans une gamme de pressions allant de 10 à 750 Pa sous différentes atmosphères (gaz inerte, air...) et à 4000 Pa sous vapeur d'eau. Le gaz présent au sein de la chambre est utilisé pour amplifier le signal en électrons secondaires et rétrodiffusés émis lors de l'interaction entre les électrons primaires et l'échantillon par effet d'avalanche de Townsend [41]. L'ionisation du gaz permet également de compenser les charges électriques qui s'accumulent en surface du matériau et limitent la réalisation d'images des matériaux isolants ou peu conducteurs. La compensation des charges électriques de surface par le gaz permet ainsi l'étude en MEBE sans préparation préalable



(métallisation) de composés non (ou peu) conducteurs. L'intérêt particulier des conditions environnementales réside également dans la possibilité d'observer directement des échantillons dégradés (ou détruits) lors de leur mise sous vide ou séchage. Ainsi, en se plaçant à des pressions supérieures à quelques centaines de Pascal de vapeur d'eau, et en refroidissant l'échantillon grâce à une platine à effet Peltier, entre 1 et 5°C, l'humidité relative peut être contrôlée précisément dans la chambre échantillon (de 0 à 100%). Ces conditions particulières permettent de préserver et d'observer des phases ou échantillons fortement hydratés.

L'étape la plus délicate réside dans la mise sous vide partiel de l'échantillon. En effet, il ne faut pas déshydrater l'échantillon et pour cela, il faut remplacer progressivement l'air présent au sein de la chambre par de la vapeur d'eau. Pour ce faire, l'échantillon est placé sur la platine à effet Peltier préalablement refroidie à 2°C puis une séquence spécifique de pompage comprenant 8 cycles allant de 500 à 850 Pa de vapeur d'eau est réalisée. En fin de purge, la pression est ajustée à 300 Pa. Ces conditions correspondent à une humidité relative de 50 % autour de l'échantillon, et constituent le meilleur compromis entre qualité de l'imagerie et préservation de l'échantillon. Les images sont enregistrées à l'aide d'un détecteur spécifique d'électrons secondaires adapté au travail en phase gazeuse. Ce détecteur est appelé « Gaseous Secondary Electron Detector » (GSED). Il fonctionne selon le principe de l'amplification du signal au travers de la pellicule de gaz résiduel traversée [41]. Les conditions d'imagerie optimisées sont les suivantes :

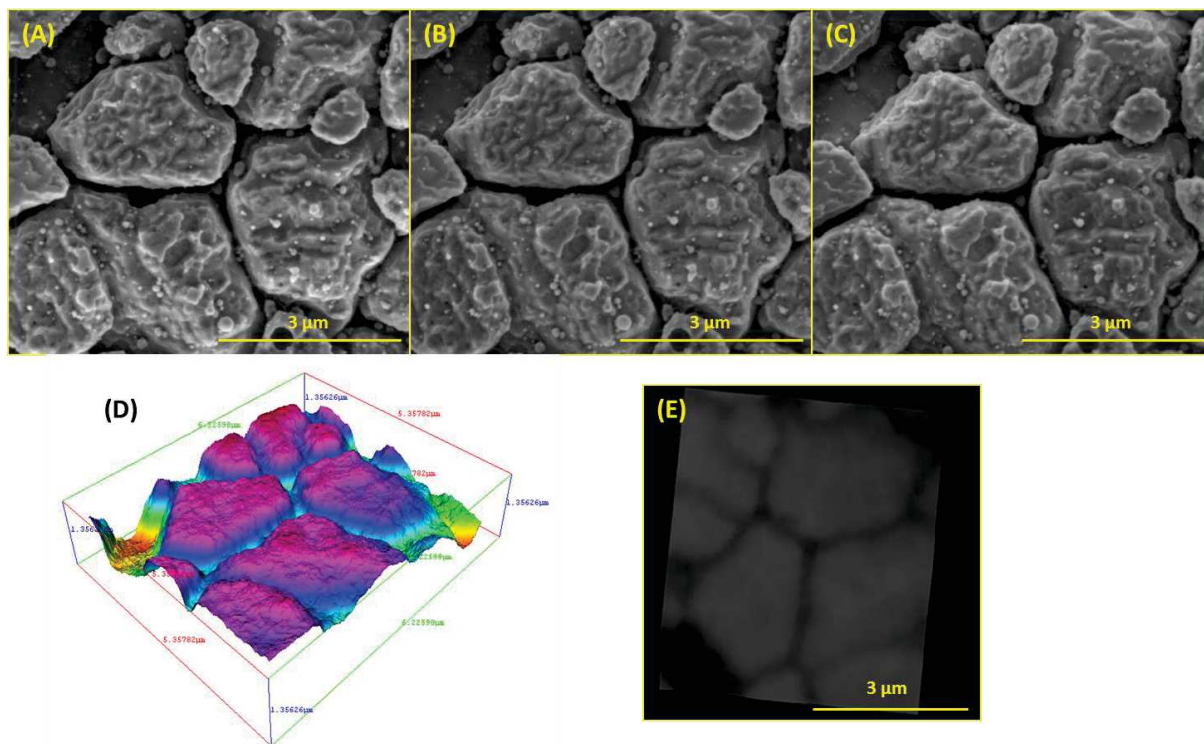
- Distance de travail = 6 mm ;
- Tension primaire du faisceau d'électrons = 6 kV ;
- Taille de spot = 3 – 4 ;
- Diamètre du diaphragme = 20  $\mu\text{m}$  ;
- Conditions d'acquisition des images :
  - 2048  $\times$  1887 pixels ;
  - 1  $\mu\text{s}$  per pixel ;
  - Accumulation de 16 images avec correction de dérive
- Grandissements : 20000, 10000, 5000.

Les images sont enregistrées trois fois en utilisant des angles de tilt de l'échantillon correspondant à -10°, 0° et 10°. Ces conditions d'imagerie sont le meilleur compromis entre qualité des images et préservation de l'échantillon (limitation de l'irradiation de la zone observée par le faisceau primaire). La mise sous vide dégradé de l'échantillon prend environ 10 minutes. Le repérage de la zone d'intérêt prend 1 à 5 minutes et l'enregistrement d'une série complète d'images requiert environ 10 minutes. Au total, le temps nécessaire pour

l'enregistrement des images sur les deux zones d'intérêt de l'échantillon nécessite moins d'une heure. De tels suivis *operando* de la dissolution ont été réalisés en étroite collaboration avec le Laboratoire d'Etude de la Matière en Mode Environnemental (L2ME) de l'ICSM ; les dissolutions étant réalisées au LIME et l'obtention et le traitement des images au L2ME.

#### III.1.2.3. Reconstruction 3D de la surface des échantillons à partir des séries d'images MEBE tiltées

L'enregistrement des images tiltées a été réalisé dans le but d'acquérir une vue stéréoscopique de la surface qui, à l'aide d'un logiciel dédié, permet d'obtenir une reconstruction 3D des zones repérées (3D MEX Alicona). La reconstruction de la surface de la pastille réalisée pour le suivi *operando* de la dissolution va permettre de quantifier par différence d'images la dissolution de certaines zones d'intérêt, telles que les joints de grains, les pores, les jonctions triples, ... À titre d'exemple, la **Figure 75 (A, B, C)** montre une série des images tiltées tandis que la reconstruction associée obtenue par le logiciel MEX Alicona de la zone observée est présentée sur la **Figure 75 (D)**. L'acquisition des images tiltées doit être réalisée dans les mêmes conditions d'imagerie pour chacune des trois images. Si cette condition n'est pas respectée, la reconstruction 3D de la surface ne pourra pas être obtenue et/ou sera entachée d'une plus grande erreur. Après reconstruction, l'image 3D est recalée par rapport à un plan médian de référence. Au-dessus et en-dessous de ce plan, l'image reconstruite comporte la même quantité de matière. À partir de la reconstruction 3D, une carte de hauteurs codées en 16 bits est extraite, dont la résolution verticale est fixée à 1 Å par pixel. Un exemple de reconstruction 3D convertie en niveaux de gris est présenté sur la **Figure 75 (E)**. L'échelle maximale de hauteur accessible lors de cette étape de traitement d'images est de 6,5535 µm. Ces images reconstruites vont donc constituer les images de base permettant de caractériser les variations de hauteur de matériau à la surface des échantillons.



**Figure 75.** Séries d'images enregistrées après 645 heures de dissolution d'un échantillon du type  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ EP}$  dans  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol.}\text{L}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$  enregistrées sous un angle de  $-10^\circ$  (A), de  $0^\circ$  (B) et de  $+10^\circ$  (C) ; reconstruction 3D associée réalisée à l'aide logiciel MEX Alicona (D) et carte de hauteurs en niveaux de gris correspondante codée sur 16 bits (E).

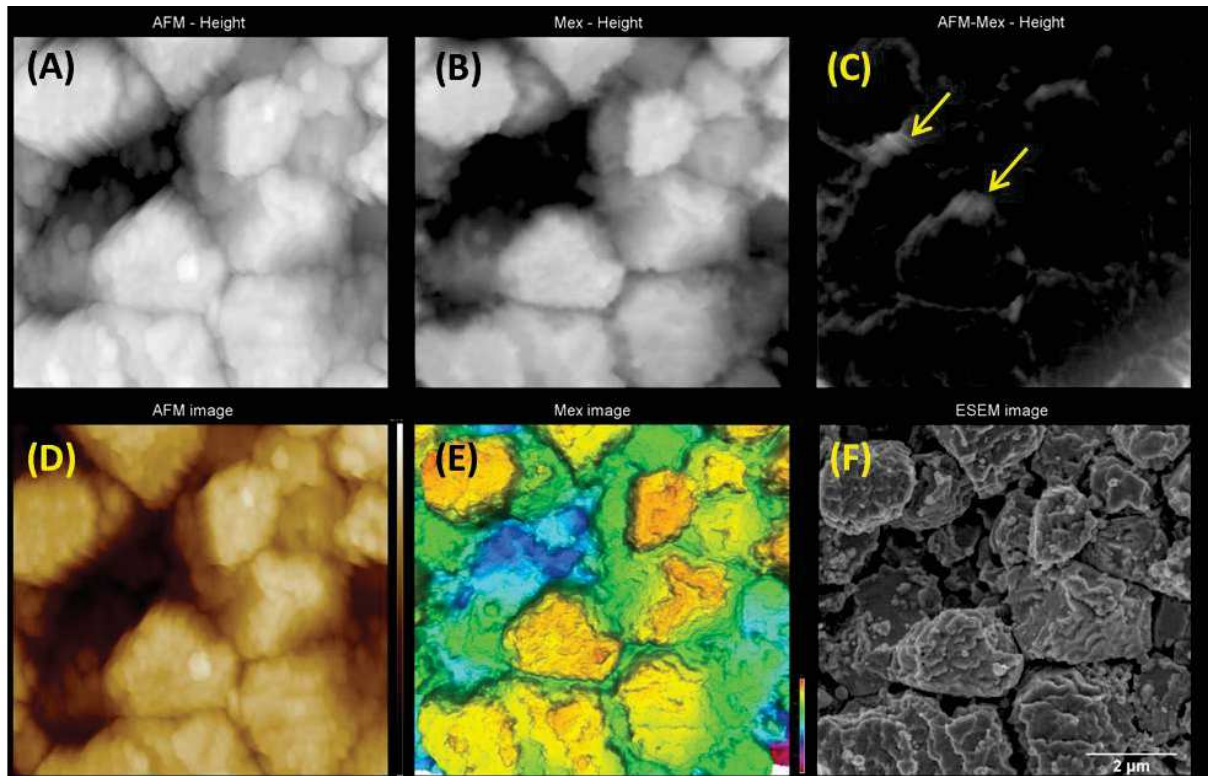
### III.1.2.3.i. Validation des cartes de hauteur

#### III.1.2.3.i.a. Cartes de hauteur MEX comparées avec les images AFM

Afin de vérifier la justesse et la précision des reconstructions effectuées par MEX, une même zone d'intérêt a été étudiée par MEBE (reconstruction tridimensionnelle de la surface) et par microscopie à force atomique (AFM).

Des images de la zone d'intérêt de la pastille ont été enregistrées par AFM. L'acquisition d'une image nécessite environ une heure et demie et la résolution en hauteur de cette technique est de l'ordre du nanomètre. A ce stade, il faut préciser que le repérage par AFM de la zone d'intérêt à la surface de la pastille est beaucoup plus complexe que pour le MEBE. En effet, il a fallu près de 8 heures pour retrouver la zone d'intérêt auxquelles il a fallu ajouter environ 3 heures de repérage supplémentaire pour obtenir un centrage parfait de la zone d'intérêt. Le suivi d'une zone définie à un temps de dissolution donné nécessite donc près de deux jours de travail contre une heure par MEBE. Ainsi, la comparaison des cartes de

hauteurs de matériau dissous obtenues à partir des images enregistrées par AFM et MEBE a été réalisée (**Figure 76**).

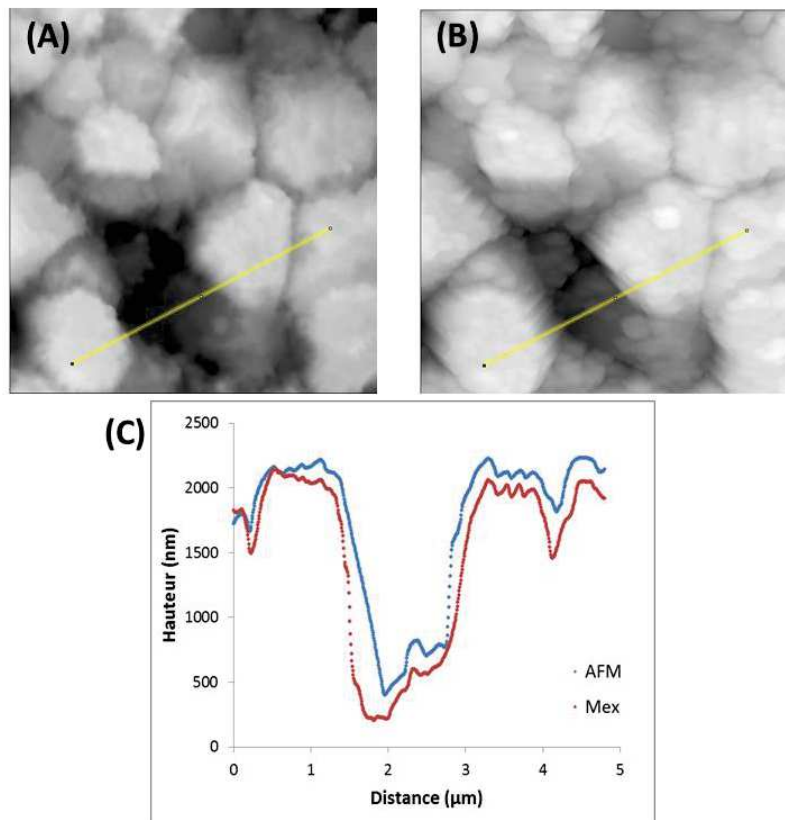


**Figure 76.** Comparaison des reconstructions par le logiciel MEX de la topographie d'une zone d'intérêt sélectionnée à la surface d'une pastille de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ EP}$  après 1064 heure de dissolution dans  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$  avec l'AFM. Carte de hauteurs en niveau de gris déduite de l'image AFM (A) ; carte de hauteurs en niveaux de gris déduite de la reconstruction MEX (B) ; différence entre les cartes de hauteurs obtenues par AFM et MEX (C); image AFM (D), reconstruction 3D par MEX des images MEBE stéréoscopiques (E) et image obtenue par MEBE (angle  $0^\circ$ ) (F).

Les images obtenues par AFM et par reconstruction 3D des images MEBE stéréoscopiques à l'aide du logiciel MEX de la même zone sont reportées sur les **Figure 76 (D)** et **Figure 76 (E)**. Les cartes de hauteurs extraites sous Fiji et ramenées aux mêmes échelles (x, y, z) en niveau de gris sont reportées sur les **Figure 76 (A)** et **Figure 76 (B)**. La **Figure 76 (C)** représente une image correspondant à la différence entre les informations obtenues par AFM et par MEX. Cette image permet de souligner l'existence d'une bonne adéquation entre ces deux techniques. Il existe toutefois des différences visibles sur la **Figure 76 (C)**. En effet, les zones claires correspondent aux zones pour lesquelles une différence de hauteur est observée entre les cartes de hauteurs déduites de l'image AFM et de la reconstruction MEX (plus les pixels sont clairs, plus la différence de hauteurs est importante).

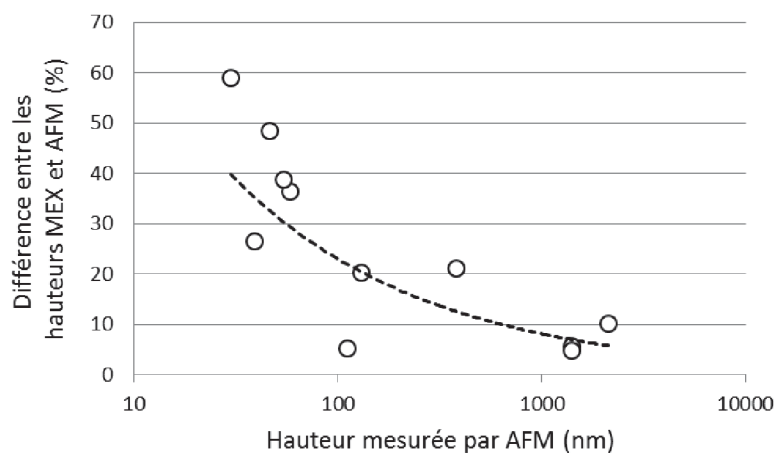
Cette comparaison permet de mettre en évidence les biais liés à l'utilisation de chacune des deux techniques. Une limite classique de l'utilisation de l'AFM consiste dans l'impossibilité de réaliser des images précises sur des échantillons rugueux liée aux effets de la convolution de la pointe et de l'échantillon [42]. Cela se traduit, sur l'image AFM, par une absence de relief le long des bords abrupts des grains due à la taille et à la forme de la pointe utilisée. Cet effet est clairement visible sur les zones repérées par des flèches sur la **Figure 76 (C)**. Parallèlement, la limite des reconstructions obtenues par MEX est visible sur la surface supérieure des grains. Elle se traduit sur l'image par une rugosité à la surface des grains qui correspond à une meilleure résolution en hauteur de l'image AFM par rapport aux images MEX.

Les deux cartes de hauteurs de la même zone sélectionnée à la surface de l'échantillon pour une durée de dissolution identique obtenues par MEX et AFM ont été utilisées pour tracer des profils de hauteurs. Pour rappel, les cartes de hauteurs ont été extraites des images AFM et des reconstructions MEX de manière à ce qu'un niveau de gris corresponde à une hauteur de 1 Å. La comparaison des résultats obtenus est présentée sur la **Figure 77**.



**Figure 77.** Comparaison des cartes de hauteurs obtenues par reconstructions 3D d'images MEBE stéréoscopiques à l'aide du logiciel MEX (A) et par AFM (B) lors de la dissolution d'un échantillon fritté de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ EP}$  dissous pendant 1064 heures dans  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$ , et profils de hauteurs associés (C).

Les deux profils de hauteur présentés sont proches. En effet, les différences de hauteur observées demeurent faibles, que ce soit à la surface des grains ou dans la cavité créée par le déchaussement de l'un des grains au cours de la dissolution. Il faut noter que l'effet de convolution de pointe lié à l'imagerie AFM sur des échantillons rugueux se traduit sur le profil par un segment rectiligne, observable entre 1,5  $\mu\text{m}$  et 2  $\mu\text{m}$  sur la **Figure 77 (C)**. Le volume de l'espace créé par le déchaussement du grain est donc mesuré de façon plus précise sur la reconstruction 3D des images MEBE stéréoscopiques. La précision des reconstructions 3D par MEX par rapport à celles obtenues par AFM a été quantifiée en comparant plusieurs différences de hauteurs sur le profil. Les résultats obtenus sont reportés sur la **Figure 78**.



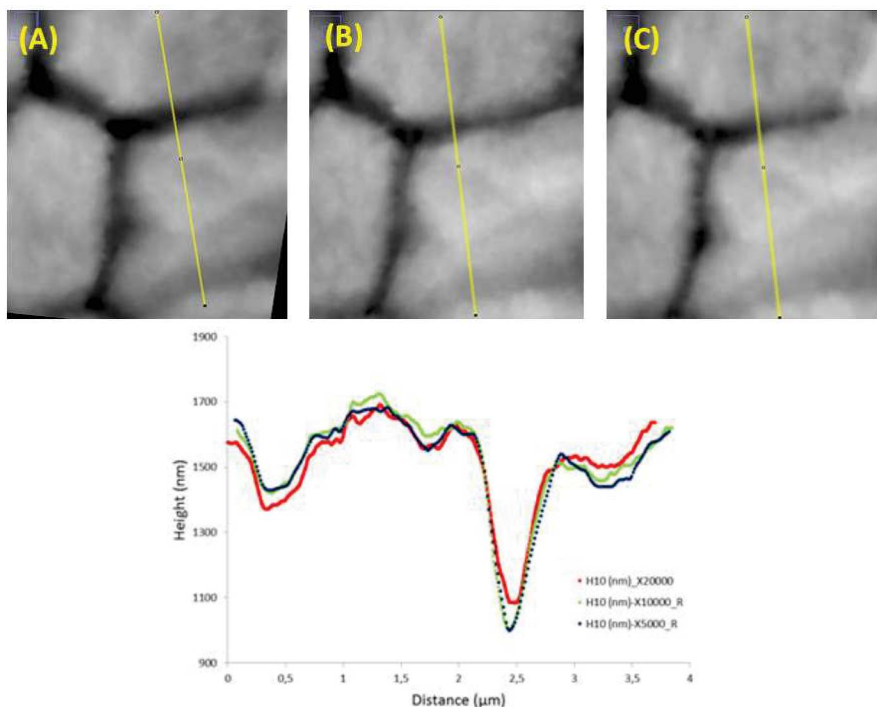
**Figure 78.** Variation de la différence de hauteurs déterminées par MEX par rapport à celles déterminées par AFM, en fonction de la hauteur mesurée par AFM. La courbe en pointillés peut être considérée comme une tendance issue de cette étude.

L'écart relatif de hauteur entre l'image AFM et la reconstruction MEX est donné en % par rapport à la valeur déterminée par AFM, servant de référence. Ces données permettent d'évaluer la précision des reconstructions MEX en fonction de la hauteur des différents détails observés à la surface de l'échantillon. La principale tendance que l'on peut extraire de cette étude est que la précision avec laquelle les hauteurs MEX ont été déterminées est d'autant plus grande que la différence de hauteur à la surface de l'échantillon est importante. À titre d'exemple, l'erreur sur les hauteurs relevées par MEX varie respectivement de 60 % à 5 % lorsque la différence de hauteur à la surface de l'échantillon croît de 30 nm à 1500 nm. Les erreurs de reconstruction *via* le logiciel MEX seront d'autant plus faibles que la dissolution de la pastille sera avancée. En effet, comme cela a été détaillé dans l'état de l'art, la dissolution de matériaux oxydes entraîne une augmentation de la surface réactive développée à la surface de l'échantillon du fait de l'apparition de puits de corrosion ou de la présence de zones de

dissolution préférentielle entraînant ainsi des différences de hauteur de plus en plus importantes à la surface de la pastille au fur et à mesure que la dissolution progresse.

### III.1.2.3.i.b. Cartes de hauteurs obtenues à différents grossissements

Comme cela a été précisé lors de la présentation du protocole utilisé pour réaliser le suivi de l'évolution microstructurale des pastilles au cours de la dissolution, les images MEBE ont été enregistrées à différents grossissements :  $\times 20000$  ( $576 \mu\text{m}^2$ ),  $\times 10000$  ( $144 \mu\text{m}^2$ ) et  $\times 5000$  ( $36 \mu\text{m}^2$ ). Il s'agit donc ici de vérifier si les reconstructions MEX obtenues à partir des images stéréoscopiques enregistrées aux différents grossissements permettent d'obtenir des résultats concordants. Pour cela, des profils de hauteurs ont été tracés au même endroit pour les trois reconstructions MEX à partir des enregistrements réalisés aux trois grossissements (**Figure 79**). De cette comparaison, il apparaît que les trois profils sont similaires. Les différences sont principalement liées au positionnement du plan servant de référence pour chacun de ces grossissements. Ce résultat vient confirmer la grande précision des reconstructions obtenues avec le logiciel MEX Alicona.



**Figure 79.** Profils de hauteurs déterminés pour une même zone d'intérêt à partir de reconstructions 3D d'images MEBE stéréoscopiques enregistrées à différents grossissements à l'aide du logiciel MEX lors de la dissolution d'un échantillon fritté de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ EP}$  pendant 645 heures dans  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol.}\text{L}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$ . Grossissement :  $\times 20000$  (A),  $\times 10000$  (B) et  $\times 5000$  (C).

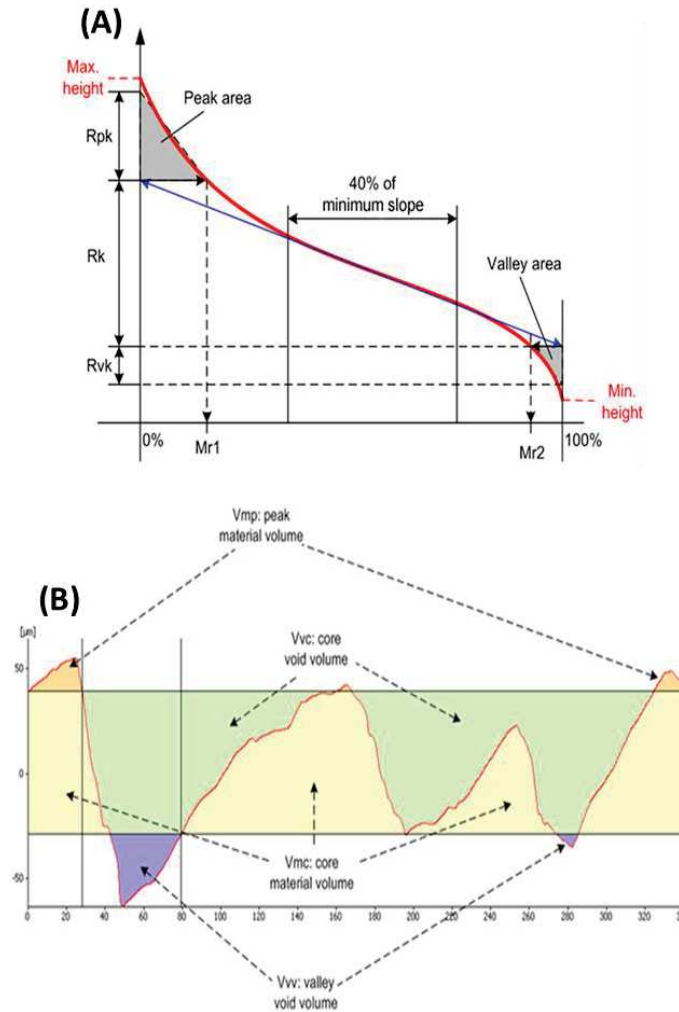
### *III.1.2.3.ii. Utilisation des reconstructions 3D*

Les reconstructions 3D obtenues à partir des images MEBE stéréoscopiques à l'aide du logiciel MEX peuvent être utilisées de différentes manières. En effet, le logiciel dispose d'un grand nombre d'outils d'analyse texturale. Les reconstructions 3D peuvent notamment permettre de déterminer la surface spécifique de la pastille, d'obtenir des profils de hauteur sur une série de reconstructions obtenues pour différentes durées de dissolution, ou encore de déterminer des vitesses de dissolution locales de zones d'intérêt. L'information portée par les reconstructions 3D peut être également comparée aux informations morphologiques issues des images MEBE qui sont enregistrées sur la même zone. L'objectif est alors de déterminer la nature des zones pour lesquelles la dissolution est la plus importante / rapide et d'identifier la présence ou non de zones de dissolution préférentielle.

Les reconstructions 3D obtenues à l'aide du logiciel MEX ont été notamment utilisées dans ce travail pour déterminer la surface spécifique développée par la pastille à chaque observation et ainsi suivre son évolution au cours de la dissolution. En effet, le logiciel fournit l'aire globale de la surface reconstruite en  $\mu\text{m}^2$  par interpolation entre les pixels de hauteurs variables. Nous avons choisi d'utiliser cette aire afin de calculer la surface spécifique de la pastille dans son intégralité. Pour cela une simple relation de proportionnalité a été employée afin de prendre en compte la différence entre la surface géométrique de la pastille et la surface de l'image (environ  $500 \mu\text{m}^2$ ). Cette estimation a été réalisée pour la même zone en fonction de la durée de dissolution. Bien entendu, cette démarche repose sur l'hypothèse de représentativité de la zone reconstruite par rapport à l'ensemble de la pastille.

À partir de l'image reconstruite, il est également possible de représenter une fonction de répartition des hauteurs correspondant à la distribution surfacique relative des hauteurs appelée courbe d'Abbott-Firestone [43]. Cette représentation permet de décrire précisément la texture de la surface de l'échantillon via différents paramètres. Cette courbe et les différents paramètres qui y sont associés permettant de calculer la surface spécifique de l'échantillon sont présentés sur la **Figure 80**. Le module de calcul de la courbe d'Abbott-Firestone est intégré dans le logiciel MEX.





**Figure 80.** Représentation schématique de la courbe d'Abbott-Firestone (A) [44]. Définition des paramètres associés utilisés pour déterminer la surface spécifique de l'échantillon ( $V_{mp}$  = volume de matière des pics,  $V_{mc}$  = volume de matière du cœur,  $V_{vc}$  = volume de vide du cœur,  $V_{vv}$  = volume de vide des vallées) (B) [45].

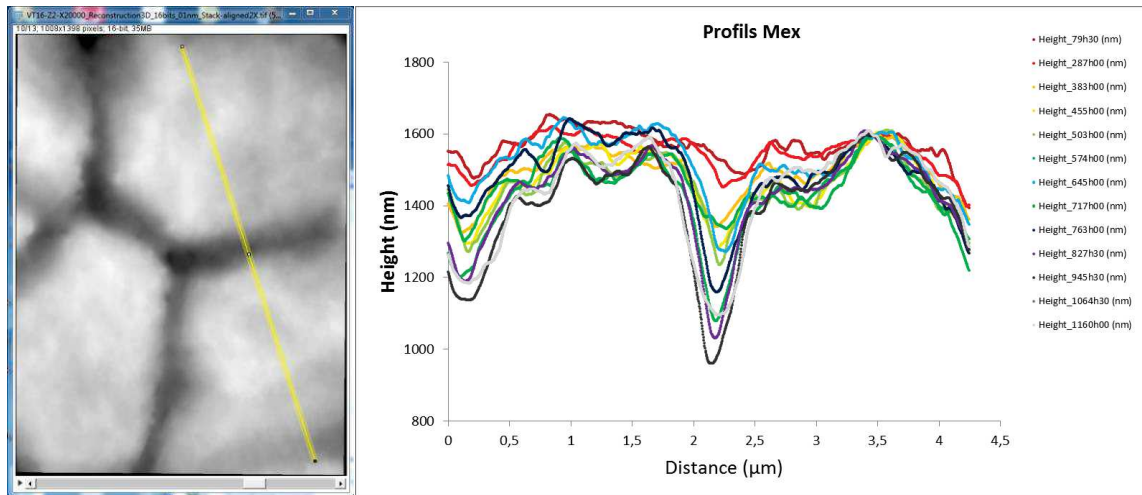
La courbe d'Abbott-Firestone constitue une distribution statistique relative des hauteurs déterminées sur toute la surface de l'image. Abbott-Firestone définit le cœur de l'image comme une zone excluant, selon un critère statistique, des pics (plus grandes hauteurs statistiquement moins représentées) et des vallées (plus grandes profondeurs statistiquement moins représentées). C'est la forme de la distribution surfacique relative des hauteurs de l'image qui définit l'épaisseur du cœur (notée  $R_k$ ) [44]. Le volume du cœur de l'image correspond à la somme des volumes de matière ( $V_{mc}$ ) et de vide ( $V_{vc}$ ) respectivement représentés en jaune et en vert sur la **Figure 80 (B)**. Le volume des pics ( $V_{mp}$ ) et des vallées ( $V_{vv}$ ) sont représentés respectivement en orange et en violet sur cette même figure [45]. Le volume  $V_{vc}$  ( $\text{cm}^3$ ) a été utilisé pour estimer la perte de masse normalisée à l'échelle

microscopique. La valeur du volume de vide a été simplement multipliée par la masse volumique calculée de  $\text{UO}_2$  ( $11 \text{ g.cm}^{-3}$ ) et divisée par l'aire de la surface reconstruite en  $\text{m}^2$ .

Les cartes de hauteurs obtenues pour différentes durées de dissolution, sur une même zone de l'échantillon, peuvent être compilées afin d'obtenir une série d'images successives. Cette série d'images est ensuite réalignée en utilisant des modules disponibles dans le logiciel Fiji : un double alignement est réalisé en utilisant le module « StackReg » du logiciel Fiji [46] puis le module d'alignement linéaire de combinaison d'images avec « SIFT » [47,48] (SIFT = Scale-Invariant Feature Transform). Ces séries de cartes de hauteurs vont permettre d'accéder à un ensemble de données et d'informations précises sur les variations de hauteurs de l'échantillon en fonction de la durée de dissolution. Ces informations permettront de localiser les zones où la progression de la dissolution est la plus importante ou d'observer le détachement de grains.

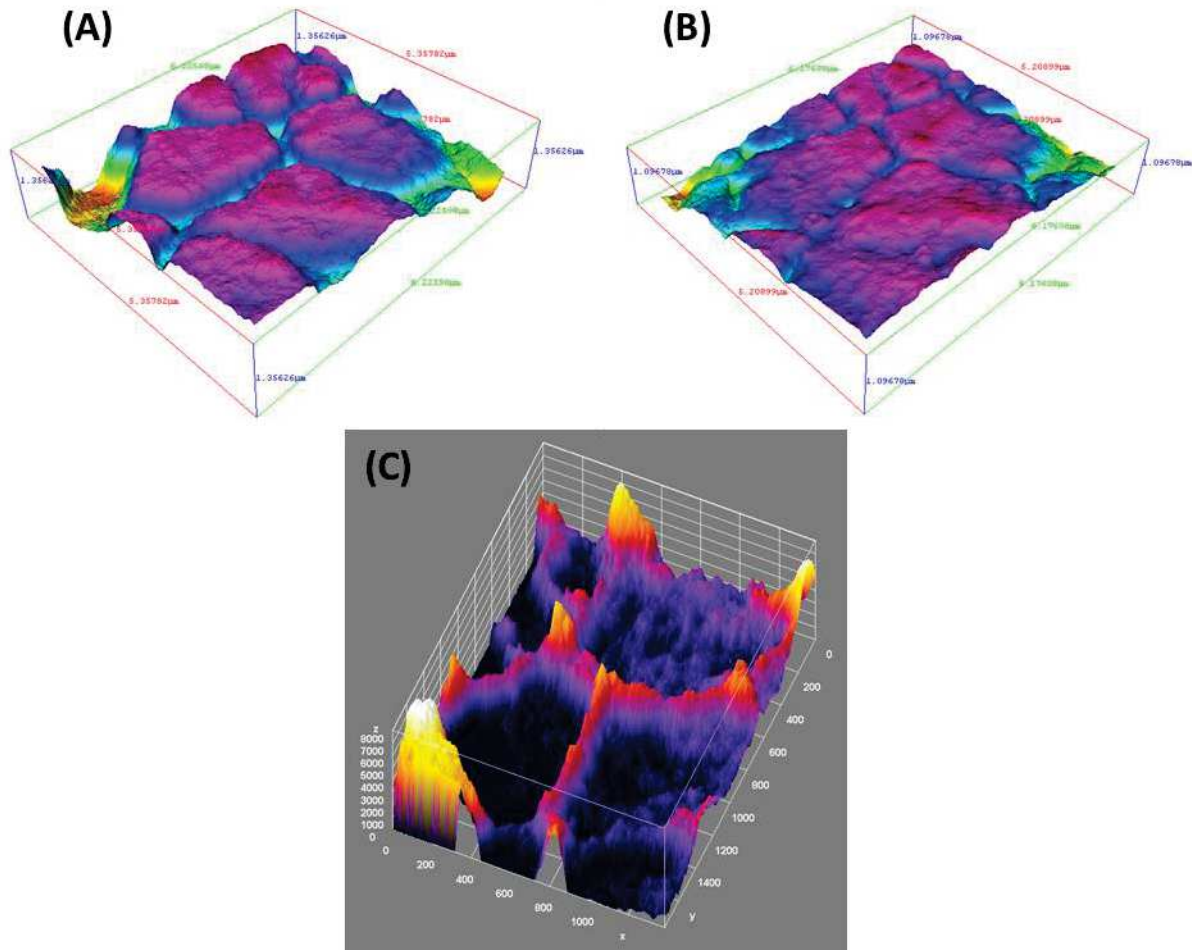
Cependant, cette technique présente une limitation importante. En effet, le positionnement de la carte de hauteurs à un temps  $t$  par rapport à la précédente ou à la suivante est complexe et nécessite de définir des points de référence. Ces points de référence doivent être des points localisés à la même hauteur sur les deux images consécutives. Les calculs menés au cours de ce travail reposent donc sur l'hypothèse qu'une zone de l'échantillon demeure inchangée en cours de dissolution. Cette zone est repérée sur les images MEBE et elle sert à caler les piles d'images sur un point invariant.

Une série de cartes de hauteurs successives va, par exemple, permettre de suivre l'évolution d'un profil de l'échantillon en cours de dissolution. Une série de profils de hauteur en fonction de la durée de dissolution est présentée sur la **Figure 81** dans le cas de la dissolution d'un échantillon de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ EP}$  dans  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$ . Sur cette figure, le creusement des joints de grains est clairement observable. De même, le point de référence pris à la position «  $4,1 \mu\text{m}$  » est visible.



**Figure 81.** Profils de hauteurs obtenus pour différentes durées de dissolution enregistrés lors de la dissolution d'un échantillon de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ EP}$  dans  $\text{HNO}_3 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$ .

Ainsi les clichés obtenus par différence entre des reconstructions 3D déterminées à différentes durées de dissolution permettent d'identifier les zones pour lesquelles la dissolution du matériau est la plus rapide. À titre d'exemple, la différence entre deux reconstructions MEX obtenues lors de la dissolution d'un échantillon de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ EP}$  dans  $\text{HNO}_3 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$  pour deux durées de dissolution différentes (287 et 645 heures) est présentée sur les **Figure 82**. La différence entre les reconstructions 3D, présentée sur la **Figure 82 (C)**, permet clairement de révéler les zones de dissolution préférentielles du matériau, en l'occurrence les joints de grains et les jonctions triples dans le cas de présent. De plus, le déchaussement d'un joint de grain situé dans le coin inférieur gauche est mis en lumière.



**Figure 82.** Reconstructions 3D obtenues par MEX lors de la dissolution d'un échantillon fritté de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ EP}$  dans  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$  après 645 heures (A) et après 287 heures de dissolution (B). Image calculée par soustraction des deux reconstructions à l'aide du logiciel Fiji (C).

### III.1.3. Conclusion

Le suivi *operando* de la dissolution de matériaux oxydes va permettre de qualifier et de quantifier l'évolution de l'interface solide/solution en cours de dissolution à l'échelle microscopique par l'acquisition de micrographies MEBE de zones sélectionnées. L'enregistrement de séries d'images tiltées successives par MEBE, et la reconstruction 3D de la surface du matériau pour différentes durées de dissolution sur une zone préalablement repérée à la surface d'une pastille permet d'en suivre précisément l'évolution topographique. Cette méthode d'imagerie donne également accès à des informations quantitatives liées aux mécanismes d'altération de matériaux, après des temps d'enregistrement des données relativement rapides (en comparaison avec d'autres microscopies telles que l'AFM). Dans le cadre de ce travail, cette méthode a été utilisée pour suivre la dissolution de chaque système

### Chapitre 3. Suivi *operando* de la dissolution

d'intérêt :  $\text{UO}_2$ ,  $\text{U}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-x/2}$  et  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ EP}$ . Une description qualitative de l'évolution microstructurale au sein de ces différents systèmes en cours de dissolution est présentée par la suite.

De plus, la reconstruction 3D de la surface du matériau à l'aide du logiciel MEX Alicona, permet de déterminer des données quantitatives liées à la dissolution du matériau. En effet, l'évolution de la surface réactive développée par les pastilles au cours de la dissolution a pu être extraite des reconstructions. L'utilisation des séries de reconstructions 3D, sous la forme de cartes de hauteurs de la surface des pastilles, a permis de quantifier la progression de la dissolution à une échelle plus locale. Cette technique a alors rendu possible l'accès aux volumes dissous au sein de certaines zones d'intérêt pour étudier la dissolution. Cette méthode repose sur l'utilisation de la statistique développée par Abbot-Firestone et la détermination de la valeur de volume de vide du cœur ( $V_{vc}$ ). Toutefois, elle présente une limitation résidant dans la nécessité d'avoir une zone de la pastille non dissoute, servant de référence.

L'utilisation des séries de reconstructions 3D successives présente quelques avantages et inconvénients. Tout d'abord cette méthode permet d'observer et de reconstruire la microstructure de surface des pastilles tout en assurant aucune modification de la chimie locale du matériau, lorsque les images sont enregistrées dans des conditions d'acquisition optimales. De plus, l'utilisation de cette méthode a été facilitée par le fait qu'aucune référence externe n'a été nécessaire pour recalibrer les images entre elles ; elles l'ont été par choix arbitraire d'un point de référence commun à chacun des profils étudiés. Cette problématique liée à cette référence peut être à la fois considérée comme un avantage et comme un inconvénient. En effet, le fait de ne pas avoir à placer de référence externe à la surface de la pastille, comme par exemple un matériau insoluble dans l'acide nitrique, ne va pas entraîner de modification physico-chimique de la pastille étudiée. En revanche, le choix arbitraire d'un point de référence commun conduit, par essence, à émettre une hypothèse erronée. *A posteriori*, de par la cohérence des résultats obtenus entre les profils tracés pour différents temps de dissolution, cette hypothèse paraît constituer un bon compromis.

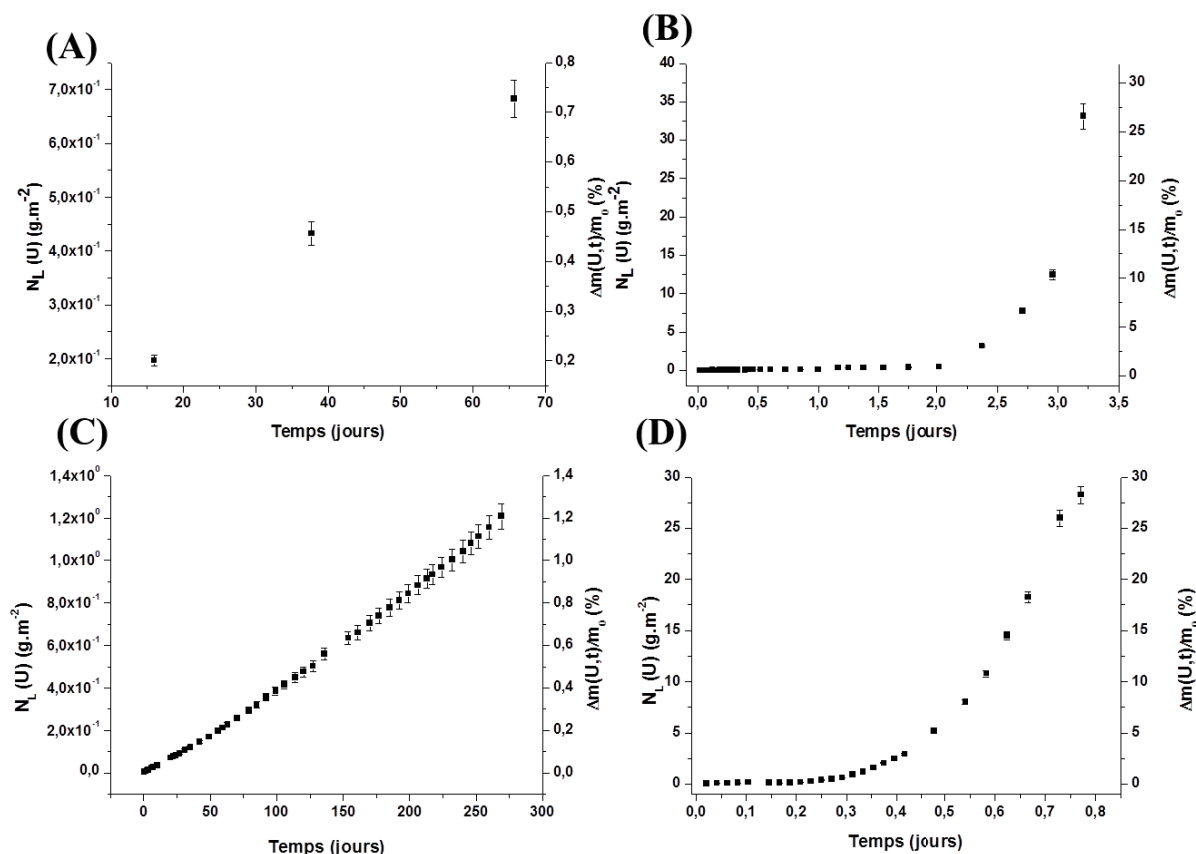
Cependant, l'utilisation de cette méthode de reconstruction 3D nécessite un taux de dissolution important ou la présence de zones de dissolution préférentielles, conduisant à des différences de hauteurs importantes afin d'obtenir la meilleure précision possible lors de la reconstruction par le logiciel MEX.

### III.2. Suivi *operando* de la dissolution

Le suivi *operando* de l'évolution de l'interface solide/solution au cours de la dissolution des pastilles des différents systèmes d'intérêt a été réalisé dans  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$ . Ce suivi a été réalisé pour  $\text{UO}_2$  de référence, pour le système  $\text{U}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}\text{O}_{1,95}$  et pour le système  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\%$  EP. Ces deux concentrations en acide nitrique ont été retenues afin de se placer dans des conditions correspondant aux deux mécanismes de dissolution mis en jeu lors de la dissolution de  $\text{UO}_2$  (cf. Chapitre 2). En effet, en dessous de  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ , le mécanisme de dissolution prépondérant de  $\text{UO}_2$  en présence de produits de fission ou non est non catalysé et implique essentiellement des réactions de surface mettant en jeu l'adsorption de protons, tandis que dans  $\text{HNO}_3$   $1 \text{ mol.L}^{-1}$ , c'est l'oxydation de l'uranium (IV) en uranium (VI) qui devient prépondérant et contrôle la cinétique de la réaction de dissolution. Dans le cas de la présence d'éléments platinoïde, l'étude réalisée dans  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  va permettre de vérifier si une dissolution préférentielle est observée à proximité des particules métalliques. La température de  $60^\circ\text{C}$  a été choisie afin de permettre l'obtention de taux de dissolution significatifs dans un temps raisonnable.

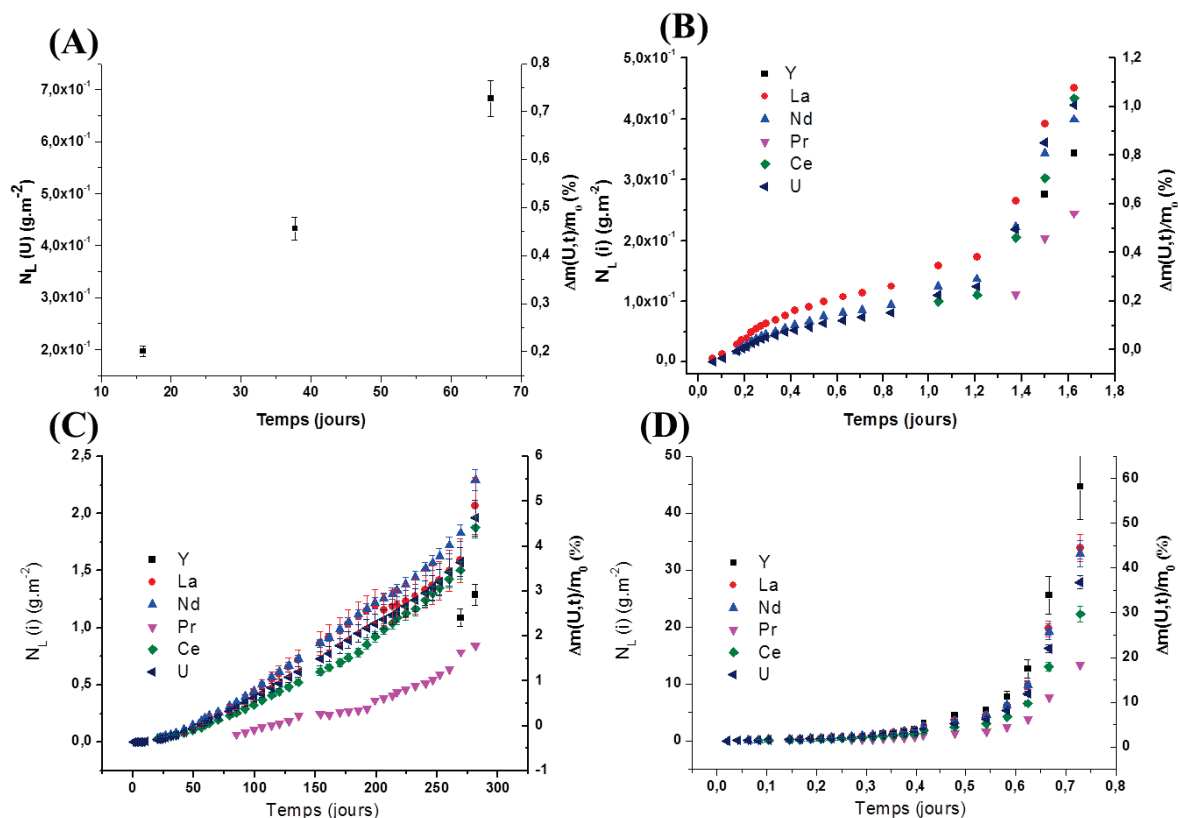
#### III.2.1. Comparaison des dissolutions réalisées aux échelles microscopique et macroscopique

Les **Figure 83**, **Figure 84** et **Figure 85** représentent les évolutions de la perte de masse normalisée  $N_L(\text{U},t)$  ( $\text{g.m}^{-2}$ ) et de la perte de masse relative,  $\Delta m(\text{U},t)/m_0$  (%), relevées lors de la dissolution aux échelles microscopiques (suivi *operando*) et macroscopiques d'échantillons frittés de  $\text{UO}_2$  (**Figure 83**),  $\text{U}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}\text{O}_{1,95}$  (**Figure 84**) et de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\%$  EP (**Figure 85**) dans  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$ .



**Figure 83.** Évolutions des pertes de masse normalisées  $N_L(U, t)$  (g.m<sup>-2</sup>) et des pertes de masse relatives,  $\Delta m(U, t)/m_0$  (%) relevées lors du suivi *operando* de la dissolution d'un échantillon fritté de UO<sub>2</sub> à 60°C dans HNO<sub>3</sub> 0,1 mol.L<sup>-1</sup> (A) et dans HNO<sub>3</sub> 1 mol.L<sup>-1</sup> (B) et lors de l'étude multiparamétrique relative à la dissolution d'échantillons frittés de UO<sub>2</sub> à 60°C dans HNO<sub>3</sub> 0,1 mol.L<sup>-1</sup> (C) et dans HNO<sub>3</sub> 1 mol.L<sup>-1</sup> (D).

La comparaison de l'allure des courbes de dissolution obtenues lors des études aux échelles microscopique (A), (B) et macroscopique (C), (D) menées sur les échantillons frittés de UO<sub>2</sub> sont similaires (Figure 83). En revanche, les comparaisons des durées de dissolution et des pertes de masse relatives entre les études menées aux échelles microscopique et macroscopique mettent en lueur d'importantes différences. À titre d'exemple, dans HNO<sub>3</sub> 1 mol.L<sup>-1</sup> et à 60°C en pratiquant le suivi *operando* par MEBE (courbe (B)), une perte de masse relative de l'ordre de 30% est atteinte après environ 3,5 jours de dissolution tandis qu'à l'échelle macroscopique (courbe (D)) cette même perte de masse relative est atteinte après seulement 0,8 jour. Ainsi, le fait d'extraire la pastille de son réacteur de dissolution afin d'enregistrer les images au MEBE ne demeure pas sans effet sur la modification des cinétiques de dissolution dans le cas des échantillons frittés de UO<sub>2</sub>.



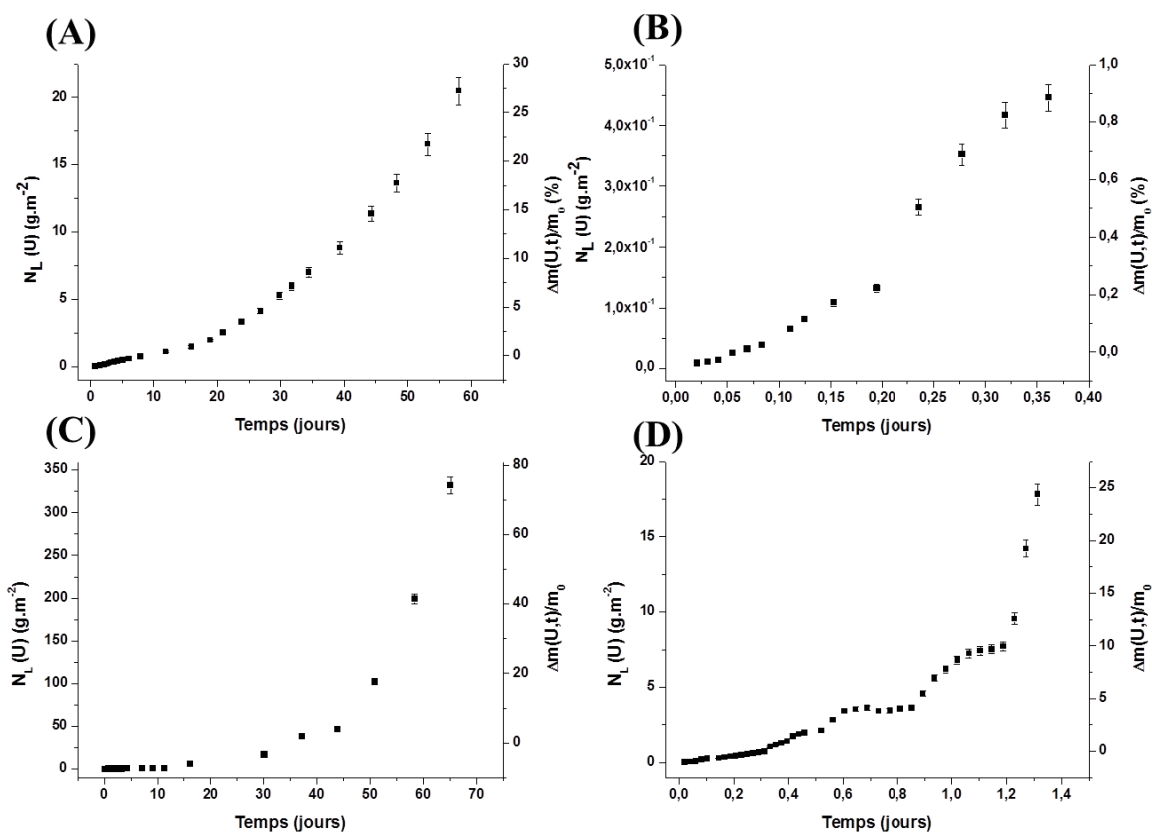
**Figure 84.** Evolutions des pertes de masse normalisées  $N_L(i, t)$  (g.m<sup>-2</sup>) et des pertes de masse relatives,  $\Delta m(U, t)/m_0$  (%) relevées lors du suivi *operando* de la dissolution d'un échantillon fritté de  $U_{0,9}Ln_{0,1}O_{1,95}$  à 60°C dans  $HNO_3$  0,1 mol.L<sup>-1</sup> (A) et dans  $HNO_3$  1 mol.L<sup>-1</sup> (B) et lors de l'étude multiparamétrique de la dissolution de pastilles de  $U_{0,9}Ln_{0,1}O_{1,95}$  à 60°C dans  $HNO_3$  0,1 mol.L<sup>-1</sup> (C) et dans  $HNO_3$  1 mol.L<sup>-1</sup> (D).

Les allures des courbes de dissolution obtenues lors des études aux échelles microscopique (A), (B) et macroscopique (C), (D) réalisées sur les échantillons de  $U_{0,9}Ln_{0,1}O_{1,95}$  sont proches (Figure 84). Comme dans le cas de  $UO_2$ , l'évolution des durées de dissolution et des pertes de masse relatives entre les études menées aux échelles microscopique et macroscopique sont différentes. À titre d'exemple, dans  $HNO_3$  1 mol.L<sup>-1</sup> et à 60°C à l'échelle macroscopique (courbe (D)) une perte de masse relative de l'ordre de 60 % est atteinte après environ 0,8 jour de dissolution tandis que dans le même temps en pratiquant le suivi *operando* par MEBE (courbe (B)), la perte de masse relative atteint environ 3%. À nouveau, le protocole utilisé au cours du suivi *operando* de la dissolution par MEBE conduit à une diminution des cinétiques de dissolution du dioxyde d'uranium.

Les suivis de dissolution par MEBE réalisés sur les échantillons frittés de  $UO_2$  et de  $U_{0,9}Ln_{0,1}O_{1,95}$  vont donc permettre une étude qualitative et descriptive des phénomènes de



dissolution observés à partir des images MEBE enregistrées. En revanche, l'étude quantitative de la dissolution de ces échantillons à l'échelle microscopique paraît compromise du fait de la modification des cinétiques de dissolution induite par le protocole mis en place pour le suivi *operando*.



**Figure 85.** Évolutions des pertes de masse normalisées  $N_L(U,t)$  ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ ) et des pertes de masse relatives  $\Delta m(U,t)/m_0$  (%) relevées lors du suivi *operando* de la dissolution d'un échantillon fritté de  $\text{UO}_2 + 3$  mol.% EP à  $60^\circ\text{C}$  dans  $\text{HNO}_3$  0,1 mol.L<sup>-1</sup> (A) et dans  $\text{HNO}_3$  1 mol.L<sup>-1</sup> (B) et sans suivi *operando* lors de la dissolution de pastilles de  $\text{UO}_2 + 3$  mol.% EP à  $60^\circ\text{C}$  dans  $\text{HNO}_3$  0,1 mol.L<sup>-1</sup> (C) et dans  $\text{HNO}_3$  1 mol.L<sup>-1</sup> (D).

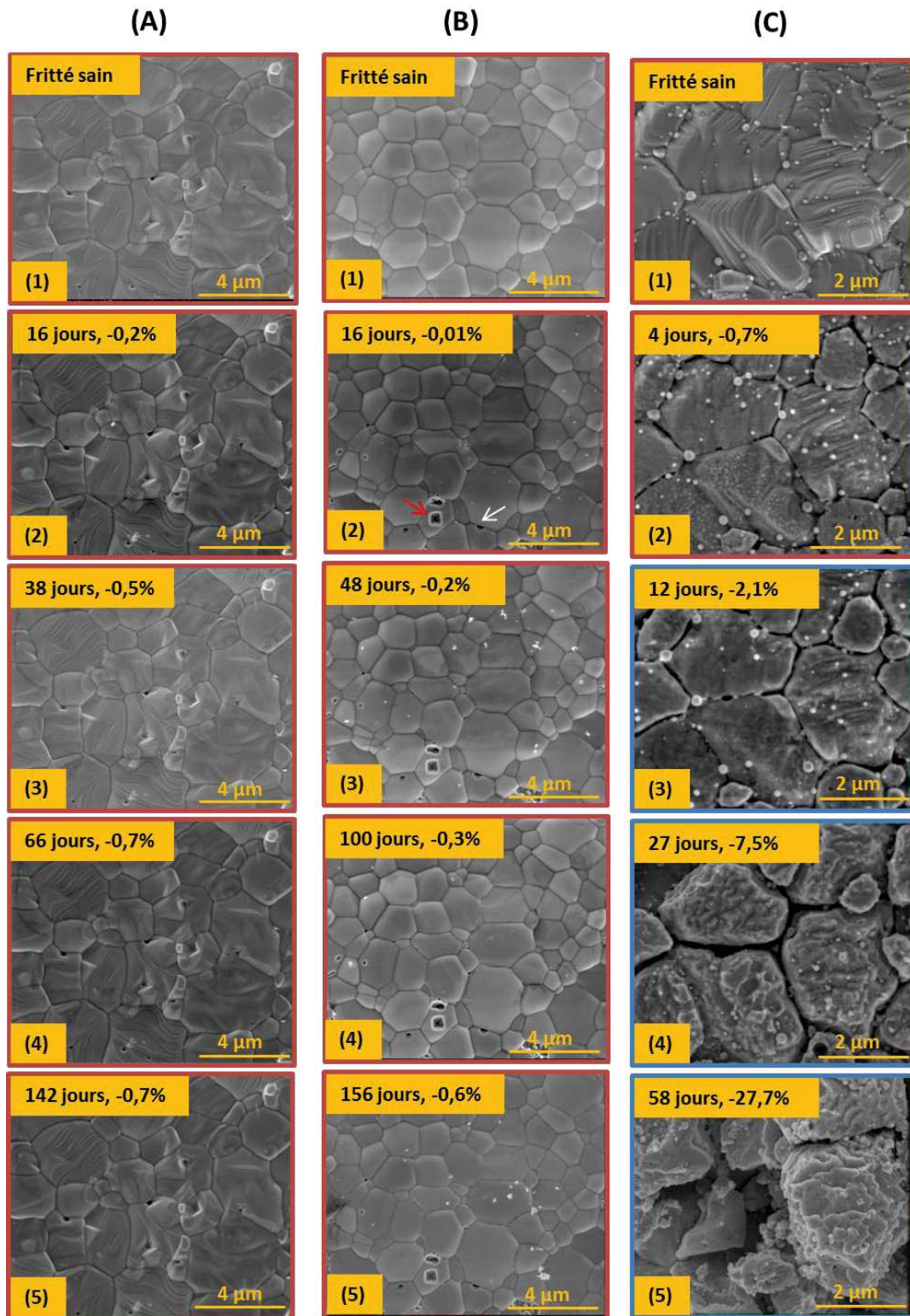
Dans le cas des échantillons de  $\text{UO}_2 + 3$  mol.% EP, les variations des durées de dissolution et des pertes de masse relatives enregistrées avec et sans suivi *operando* par MEBE (**Figure 85**) sont proches, contrairement à ce qui été observé dans le cas des échantillons frittés de  $\text{UO}_2$  et de  $\text{U}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ . En effet, avec suivi *operando* (courbe (A)) une perte de masse relative de l'ordre de 27% est atteinte après environ 55 jours de dissolution dans  $\text{HNO}_3$  0,1 mol.L<sup>-1</sup> et d'environ 25% sans suivi (courbe (C)), La même observation peut être réalisée dans  $\text{HNO}_3$  1 mol.L<sup>-1</sup>. En effet, une perte de masse relative de 0,9% est atteinte en 0,35 jour lors de l'étude avec suivi *operando* (courbe (B)) et en 0,23 jour (courbe (D)) sans

suivi *operando*. Le protocole utilisé dans le cadre du suivi *operando* de la dissolution, ne semble pas modifier les cinétiques de dissolution des échantillons frittés de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\%$  EP. Cette observation corrobore l'idée selon laquelle les mécanismes de dissolution sont différents en présence ou non des éléments platinoïdes sous forme de particules métalliques.

#### III.2.2. Suivi qualitatif de l'évolution microstructurale par MEBE

##### III.2.2.1. Dissolution dans $\text{HNO}_3$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

Chacune des valeurs de perte de masse normalisée présentées sur les **Figure 83**, **Figure 84** et **Figure 85** correspond à une observation par MEBE et donc à l'enregistrement d'une image de la pastille considérée pour une durée donnée de dissolution. Certaines micrographies de la surface des pastilles de  $\text{UO}_2$ , de  $\text{U}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}\text{O}_{1,95}$  et de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\%$  EP enregistrées lors du suivi *operando* de la dissolution réalisée dans  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$  sont présentées sur la **Figure 86**. Dans le cas de  $\text{UO}_2$  (**Figure 86 (A)**) et de  $\text{U}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}\text{O}_{1,95}$  (**Figure 86 (B)**) les images MEBE ont été enregistrées avec un grandissement de  $\times 10000$ , tandis que pour l'échantillon de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\%$  EP (**Figure 86 (C)**) elles ont été enregistrées au grandissement de  $\times 20000$ . Le choix de présenter les images MEBE enregistrées à des grandissements différents a été retenu afin d'observer une zone d'intérêt présentant un nombre de grains proches. En effet, la granulométrie moyenne relevée pour l'échantillon  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\%$  EP est plus faible que celle déterminée pour les deux autres systèmes (**Tableau 10**).



**Figure 86.** Micrographies enregistrées par MEBE de la surface d'un échantillon fritté de  $\text{UO}_2$  (A), de  $\text{U}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}\text{O}_{1,95}$  (B) et de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.\% EP}$  (C) lors des suivis *operando* menés pour tests de dissolution menés dans  $\text{HNO}_3$  à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$ . Les cadres rouges correspondent au régime de dissolution non catalysée et les cadres bleus au régime catalysé. Sont également reportées des aides visuelles pour la compréhension des discussions.

### Chapitre 3. Suivi *operando* de la dissolution

La dissolution de l'échantillon de  $\text{UO}_2$  de référence dans  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  ne semble pas progresser si l'on compare les micrographies de la zone d'intérêt (**Figure 86 (A)**). En effet, au regard des images MEBE présentées, aucune modification microstructurale n'est apparue malgré les 142 jours durant lesquels a été effectué ce suivi.

Dans le cas de l'échantillon fritté de  $\text{U}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ , dont le suivi de dissolution est présenté sur la **Figure 86 (B)**, les modifications sont également faibles ( $\Delta m(\text{U},t)/m_0 = 0,6\%$  après 156 jours de dissolution (**Figure 86 (B).(5)**). Toutefois, l'apparition de puits de corrosion de forme pyramidale à base carrée est observée dès 16 jours de dissolution (flèche rouge sur la **Figure 86 (B).(2)**). L'apparition de ces puits de corrosion peut être liée à la présence de défauts au sein des grains. L'obtention de puits de corrosion présentant cette géométrie particulière est généralement attribuée à la présence d'un défaut d'arrangement cristallin, appelé dislocation vis. La formation de ce type de dislocations a été modélisée par simulations Monte Carlo par Lasaga et Lutge [49]. Cette évolution microstructurale particulière a déjà été mise en évidence par Horlait *et al.* [15] lors du suivi *operando* de la dissolution d'oxydes mixtes de formule  $\text{Ce}_{0,41}\text{Nd}_{0,59}\text{O}_{1,705}$ . L'apparition de puits de corrosion a également été observée lors de la dissolution de  $\text{UO}_2$  en milieu nitrique par Shabbir *et al.* [50]. La formation de puits de corrosion cylindriques est également visible sur la **Figure 86 (B).(2)** (flèche blanche). La formation de ces puits de corrosion cylindriques a également été mise en évidence par Horlait *et al.* [15] qui l'ont attribuée à la présence d'un défaut d'arrangement cristallin, appelé dislocation coin.

Le suivi *operando* de dissolution de ces deux échantillons ( $\text{UO}_2$  et  $\text{U}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ ) dans  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  est toujours en cours. En effet, pour de si faibles taux de dissolution, il est difficile de mettre en évidence une importante évolution topographique de l'interface solide/solution y compris après de telles durées.

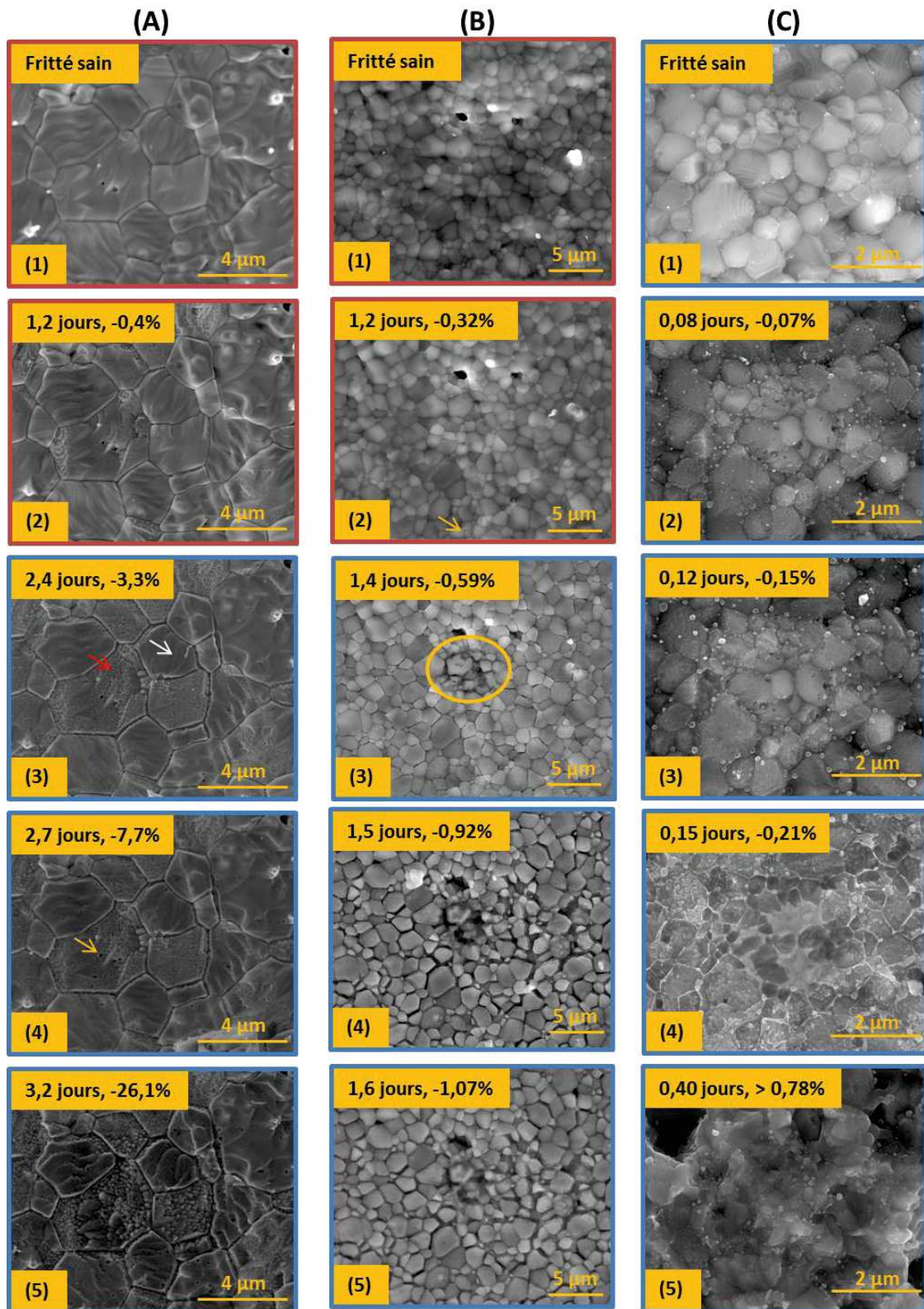
Dans le cas des échantillons frittés de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\%$  EP, dont les micrographies enregistrées lors du suivi *operando* de la dissolution sont présentées sur la **Figure 86 (C)**, la dissolution de la pastille paraît progresser nettement plus rapidement, la perte de masse relative atteignant  $27,7 \%$  après 58 jours de dissolution (**Figure 86 (C).(5)**). Dès les premiers temps de dissolution, le creusement des joints de grains est nettement visible (**Figure 86 (C).(2)** et **(3)**). D'après les observations réalisées dans le Chapitre 1, les particules d'éléments platinoïde métalliques sont majoritairement localisées au niveau des joints de grains. L'apparition de zones d'attaques préférentielles aux joints de grains semble alors liée à la présence de ces particules métalliques. Cette observation peut être expliquée par une

accumulation d'espèces réactives catalysant la dissolution à proximité des particules métalliques (**Figure 70**). Cette hypothèse sera examinée lors de l'étude quantitative du suivi *operando* de la dissolution.

Outre cette dissolution préférentielle localisée aux joints de grains, la surface des grains de  $\text{UO}_2$  est également modifiée et une rugosité importante se développe. En particulier, un creusement des grains autour des particules métalliques peut être observé sur la **Figure 86 (C). (2)**. La dissolution préférentielle à proximité des particules métalliques va conduire à leur détachement et leur libération au sein de la solution de dissolution. En effet, sur les **Figure 86 (C).(4)**, le nombre de particules métalliques est bien plus faible qu'en **Figure 86 (C).(1)**, jusqu'à devenir quasi nul sur la **Figure 86 (C).(5)**. La disparition progressive de ces particules métalliques dans la zone d'intérêt observée au MEBE ne signifie cependant pas nécessairement leur dissolution. La masse de matériau dissous augmentant au cours de la dissolution, la pastille peut progressivement perdre sa tenue mécanique conduisant à un déchaussement de certains grains comme sur la **Figure 86 (C).(5)**.

#### II.2.2.2. Dissolution dans $\text{HNO}_3$ 1 mol.L<sup>-1</sup>

Certaines micrographies MEBE de la surface des pastilles de  $\text{UO}_2$ , de  $\text{U}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}\text{O}_{1,95}$  et de  $\text{UO}_2 + 3$  mol.% EP enregistrées lors des suivis *operando* de dissolution réalisés dans  $\text{HNO}_3$  1 mol.L<sup>-1</sup> à 60°C sont présentées sur la **Figure 87**. Dans le cas de  $\text{UO}_2$  (**Figure 87 (A)**) les images MEBE ont été enregistrées pour un grandissement de  $\times 10000$ , tandis que pour  $\text{UO}_2 + 3$  mol.% EP (**Figure 87 (C)**), elles ont été enregistrées à un grandissement de  $\times 20000$ . Pour l'échantillon fritté de  $\text{U}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}\text{O}_{1,95}$  (**Figure 87 (B)**) les images MEBE présentées ont été enregistrées avec un grandissement de  $\times 5000$ . Dans ce cas, l'acquisition des images MEBE a été faite avec une tension du faisceau d'électrons élevée (30 keV contre 6 keV pour les autres études), les conditions d'acquisition des images ayant été optimisées au cours de ce travail de thèse. L'utilisation d'une tension de faisceau trop élevée de façon répétée a engendré une détérioration de la zone observée comme cela est visible sur la **Figure 87 (B)**. Ce résultat nous a conduits à diminuer la tension d'accélération pour les autres systèmes étudiés.



**Figure 87.** Micrographies enregistrées par MEBE de la surface d'un échantillon fritté de UO<sub>2</sub> (A), de U<sub>0,9</sub>Ln<sub>0,1</sub>O<sub>1,95</sub> (B), et de UO<sub>2</sub> + 3 mol.% EP (C) au cours des suivis *operando* menés lors des tests de dissolution menés dans HNO<sub>3</sub> 1 mol.L<sup>-1</sup> et à 60 °C. Les cadres rouges correspondent au régime de dissolution non catalysée et les cadres bleus au régime catalysé. Sont également reportées des aides visuelles pour la compréhension des discussions.

### Chapitre 3. Suivi *operando* de la dissolution

La dissolution de l'échantillon de  $\text{UO}_2$  n'est pas particulièrement localisée aux joints de grains (**Figure 87 (A)**). Dans un premier temps, comme le montre l'image MEBE de la **Figure 87 (A).(2)**, la dissolution entraîne plutôt une augmentation de la rugosité de la surface de certains grains. Cette observation est confirmée par les **Figure 87 (A).(3)** et **(4)** sur laquelle les cristallites (entités formant les grains) sont révélées par l'attaque de la surface des grains par l'acide nitrique. Cependant, la révélation des cristallites n'est pas observée sur tous les grains présents au sein de la zone sélectionnée. Cette différence de comportement entre les grains pourrait être liée à leur orientation cristalline favorisant plus ou moins la dissolution et se traduit également par un retrait normal différent de la surface des grains. Cette différence observée du fait de l'orientation cristalline des grains est clairement mise en évidence par les flèches rouge et blanche reportées sur la **Figure 87 (A).(3)**. L'apparition de puits de corrosion cylindriques est également observée à partir de la **Figure 87 (A).(4)** (flèche jaune).

La dissolution de l' $\text{UO}_2$  dans  $\text{HNO}_3$  1 mol.L<sup>-1</sup>, donc dans un milieu pour lequel la réaction de dissolution est majoritairement contrôlée par l'oxydation de l'uranium (IV) en uranium (VI), semble se traduire par une dissolution relativement homogène (sans zone de dissolution préférentielle) à la surface des grains, bien que des différences ténues puissent être observées entre les grains probablement en lien avec leur orientation cristalline.

Le suivi *operando* de la dissolution de l'échantillon de  $\text{U}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}\text{O}_{1,95}$  est présentée sur la **Figure 87 (B)**. Comme cela a été expliqué précédemment, l'utilisation d'une tension d'accélération trop importante a conduit à la détérioration de la zone observable à fort grandissement. Cette détérioration de la pastille est clairement démontrée à partir de la **Figure 87 (B).(3)** (cercle jaune), les images sont donc présentées à un grandissement plus faible ( $\times 5000$ ). Dès la **Figure 87 (B).(2)** (flèche jaune), correspondant à  $\Delta m(\text{U},t)/m_0 = 0,32\%$ , l'apparition de puits de corrosion de forme cylindrique est observée. La dissolution préférentielle des joints de grains est ensuite observée. Cette dissolution spécifique des joints de grains a été également remarquée par Horlait *et al.* [15] lors de la dissolution en milieu nitrique d'oxydes mixtes du type  $\text{Ce}_{0,41}\text{Nd}_{0,59}\text{O}_{1,705}$ . Un enrichissement en éléments lanthanides trivalents au sein des joints de grains entraînant une diminution locale de la durabilité chimique est envisagé pour expliquer ce phénomène. Tout comme pour  $\text{UO}_2$ , la surface de certains grains semble également altérée. La révélation des cristallites est visible sur certains grains et des différences de vitesse de retrait normal de la surface des grains sont observables. L'évolution microstructurale de ce système présente donc à la fois des différences, imputables à un enrichissement en éléments lanthanide trivalents au sein des

jointes de grains, et des similitudes avec  $\text{UO}_2$  indiquant qu'un mécanisme de dissolution similaire est probablement à l'œuvre.

La dissolution à l'échelle microscopique de l'échantillon de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ EP}$  est présentée sur la **Figure 87 (C)**. Contrairement à ce qui a pu être mis en évidence lors de la dissolution de ce même échantillon dans  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  (**Figure 86 (C)**), aucune zone d'attaque préférentielle à proximité des particules métalliques d'éléments platinoïde n'est observée. En effet, d'après la **Figure 87 (C)** la dissolution est homogène sur l'intégralité de la pastille. Cette importante différence d'évolution microstructurale de la pastille confirme ce qui a été mis en évidence à l'échelle macroscopique. Pour des concentrations d'acide nitrique supérieures à  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  un changement de mécanisme de dissolution prépondérant s'opère et l'effet lié à la présence des produits de fission est masqué. La dernière micrographie (**Figure 87 (C).(5)**) montre une dissolution massive des grains et la perte complète de la microstructure de départ, ceci alors que les pertes de masses relatives demeurent faibles ( $< 1 \%$ ).

Une importante différence de l'évolution microstructurale est observée entre les échantillons de  $\text{UO}_2$  et celui  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ EP}$ . L'échantillon fritté de  $\text{UO}_2$  présente un taux de dissolution de l'ordre de 26 % et une dissolution plutôt faible de sa surface, tandis que l'échantillon incorporant des éléments platinoïde semble fortement dissous mais ne présente un taux de dissolution que de seulement 1 %. Cette différence peut être expliquée par le fait, qu'en présence des éléments platinoïde, la dissolution est réalisée en régime catalysée tout au long du test de dissolution (**Figure 85 (B)**) alors que ce n'est pas le cas pour  $\text{UO}_2$  seul (régime non catalysé puis catalysé) (**Figure 83 (B)**). De plus, il est envisageable que la zone d'intérêt observée ne soit pas parfaitement représentative de la dissolution à l'échelle de la pastille, et que le taux de dissolution ainsi reporté soit plus représentatif de la dissolution de la pastille au global que de la zone d'intérêt.



### III.2.3. Conclusion

Le suivi *operando* de l'évolution microstructurale au cours de la dissolution des trois systèmes d'intérêt a permis d'obtenir des informations complémentaires concernant les mécanismes mis en jeu lors de la dissolution de  $\text{UO}_2$ . En effet, le suivi *operando* réalisé dans  $\text{HNO}_3$   $1 \text{ mol.L}^{-1}$  sur l'échantillon  $\text{UO}_2$  de référence, a révélé l'existence d'une attaque relativement homogène de la surface des grains, le développement d'une rugosité de surface traduisant la révélation des cristallites constituant les grains ainsi que l'apparition de puits de corrosion. Ainsi, l'attaque préférentielle des joints de grains n'est pas particulièrement observée pour ce matériau. En revanche, des différences de vitesses de retrait normal à la surface des grains en fonction de leur orientation sont mises en évidence. En revanche, la dissolution préférentielle des joints de grains apparaît clairement lors de la dissolution de  $\text{U}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ . Elle est attribuée à une probable accumulation des éléments lanthanide au sein des joints de grains. Tout comme pour l'échantillon  $\text{UO}_2$  de référence, la dissolution des grains est également observée, conduisant à une augmentation de la rugosité. Tous ces phénomènes conduisent à l'augmentation significative de la surface réactive développée par la pastille. Pour le troisième système,  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ EP}$ , la dissolution paraît d'emblée homogène et très rapide à la surface de la pastille.

Les suivis *operando* entrepris dans  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  pour l'échantillon de  $\text{UO}_2$  de référence et, dans une moindre mesure pour  $\text{U}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}\text{O}_{1,95}$  présentent des taux de dissolution trop faibles pour permettre d'observer une évolution microstructurale même si la formation de puits de corrosion a été observée lors de la dissolution de  $\text{U}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ . En revanche, pour l'échantillon fritté de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ EP}$ , la dissolution est principalement localisée à proximité des particules métalliques. Ces particules étant particulièrement localisées aux joints de grains, leur dissolution préférentielle a clairement été mise en évidence, ainsi que le détachement ultérieur des grains. Le mécanisme de dissolution proposé dans le Chapitre 2 pourrait être à l'origine de cette évolution microstructurale. En effet, si les particules d'éléments platinoïde métalliques permettent la réduction de l'acide nitrique et la production d'espèces azotées, accélérant la réaction de dissolution oxydante de  $\text{UO}_2$ , il est tout à fait envisageable que ces espèces fortement réactives s'accumulent dans les infractuosités creusées autour des particules métalliques accentuant encore le phénomène de dissolution préférentielle.

Les différences importantes de vitesse de dissolution relevées pour les trois systèmes considérés rendent difficile la comparaison directe des séquences d'images enregistrées dans

### Chapitre 3. Suivi *operando* de la dissolution

les mêmes conditions de dissolution. D'autre part le changement de mécanisme de dissolution prépondérant (régime catalysé ou non) avec l'avancement de la dissolution induisant des changements de l'évolution microstructurale, il est également complexe de comparer des images enregistrées pour ces trois systèmes dans des conditions de dissolution différentes, y compris pour des pertes de masse identiques. Les conditions d'étude des différents systèmes doivent donc être adaptées à leur vitesse de dissolution spécifique afin de pouvoir séquencer les différentes étapes de la dissolution et d'observer leur impact sur l'évolution microstructurale des matériaux.

### III.3. Extraction de données quantitatives à partir des reconstructions en 3D de l'interface solide/solution

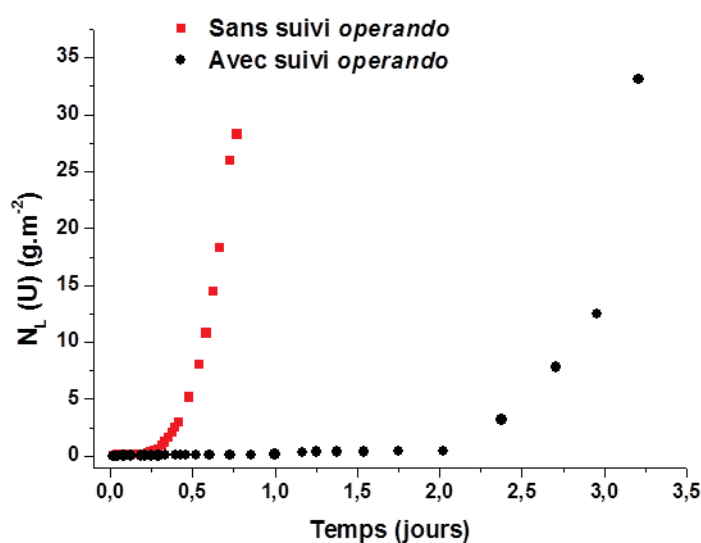
#### III.3.1. Choix des systèmes étudiés

L'enregistrement d'images stéréoscopiques lors du suivi *operando* de la dissolution et l'utilisation du logiciel MEX Alicona, a permis, pour la première fois, de réaliser une étude quantitative de l'évolution microstructurale en cours de dissolution. Cette étude a été menée sur deux des systèmes décrits précédemment : l'échantillon  $\text{UO}_2$  de référence dans  $\text{HNO}_3$  1 mol.L<sup>-1</sup> et l'échantillon de  $\text{UO}_2 + 3$  mol.% EP dans  $\text{HNO}_3$  0,1 mol.L<sup>-1</sup> à 60°C. En effet, ces deux systèmes ont permis d'obtenir des pertes de masse relatives proches en fin de dissolution:  $\Delta m(\text{U},t)/m_0 = 26,1$  % pour  $\text{UO}_2$  (**Figure 83 (B)**) et  $\Delta m(\text{U},t)/m_0 = 27,7$  % pour  $\text{UO}_2 + 3$  mol.% EP (**Figure 85 (A)**). Ces pertes de masse relatives similaires permettent de disposer de systèmes pour lesquels l'avancement de la dissolution est quasi identique. Un avancement de la dissolution de la pastille de l'ordre de 25 % en masse, va permettre d'obtenir une meilleure précision dans les reconstructions 3D car, comme cela a été démontré précédemment, plus les différences de hauteur à la surface de la pastille sont importantes, plus les erreurs sur les cartes de hauteurs sont faibles. De plus, dans ces deux cas, l'acquisition des images MEBE durant les suivis *operando* a été réalisée dans des conditions ne perturbant pas la zone sélectionnée.

#### III.3.2. Reconstructions 3D obtenues pour l'échantillon de référence $\text{UO}_2$

La **Figure 88** retrace l'évolution de la perte de masse normalisée en uranium en fonction de la durée de dissolution pour des tests de dissolution de  $\text{UO}_2$  réalisés dans  $\text{HNO}_3$  1 mol.L<sup>-1</sup> et à 60°C aux échelles microscopique et macroscopique. Comme cela a été décrit précédemment, le protocole utilisé lors du suivi *operando* de la dissolution entraîne une diminution de la vitesse de dissolution dans le cas de  $\text{UO}_2$  tout en conservant une allure de la courbe similaire. L'allure des courbes de dissolution a déjà été discutée et correspond à l'évolution schématisée présentée sur la **Figure 35**. Deux des trois régimes cinétiques mis en évidence sur ce schéma sont observables sur la **Figure 88**. Ils correspondent à l'établissement d'une vitesse de dissolution constante dans un régime dit permanent, puis à une augmentation forte et continue de cette vitesse. Cette augmentation est liée à la production en solution, des espèces azotées catalysant la réaction de dissolution oxydante de  $\text{UO}_2$ , mais également à une augmentation de la surface réactive développée par la pastille en cours de dissolution. Le

protocole employé pour réaliser le suivi *operando* induit une forte augmentation de la durée de la période d'induction (ou régime permanent). Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que, lors du suivi, l'échantillon est maintenu dans le milieu de dissolution pendant un temps correspondant à la durée de la période d'induction et extrait du milieu avant que le troisième régime cinétique ne s'établisse. Au moment où la pastille est sortie du milieu de dissolution celle-ci est rincée, puis séchée. Il est alors envisageable que les espèces réactives qui auraient pu s'accumuler à la surface de la pastille soient diluées et que de ce fait, que l'échantillon soit maintenu plus longtemps dans cette période d'induction.

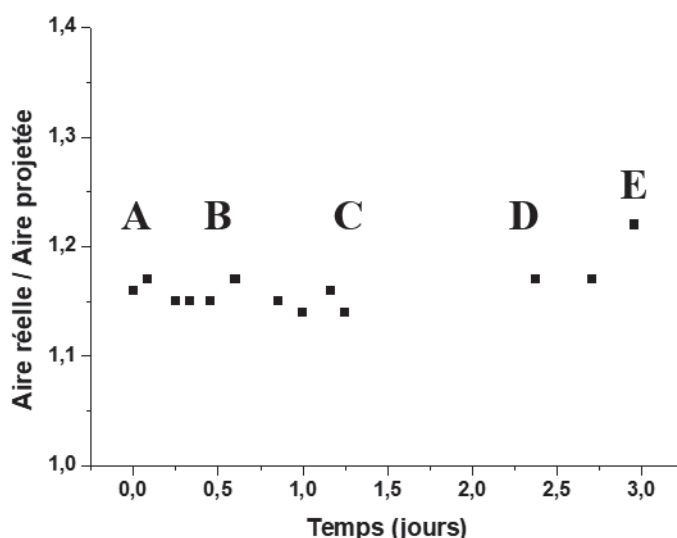


**Figure 88.** Évolutions des pertes de masse normalisées  $N_L (U,t)$  (exprimées en  $\text{g.m}^{-2}$ ) déterminées lors du suivi *operando* de la dissolution et lors de l'étude multiparamétrique de la dissolution (sans suivi *operando*) menée sur des échantillons frittés de  $\text{UO}_2$  dans  $\text{HNO}_3$   $1 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$ .

#### III.3.2.1. Suivi de l'évolution de la surface réactive en cours de dissolution

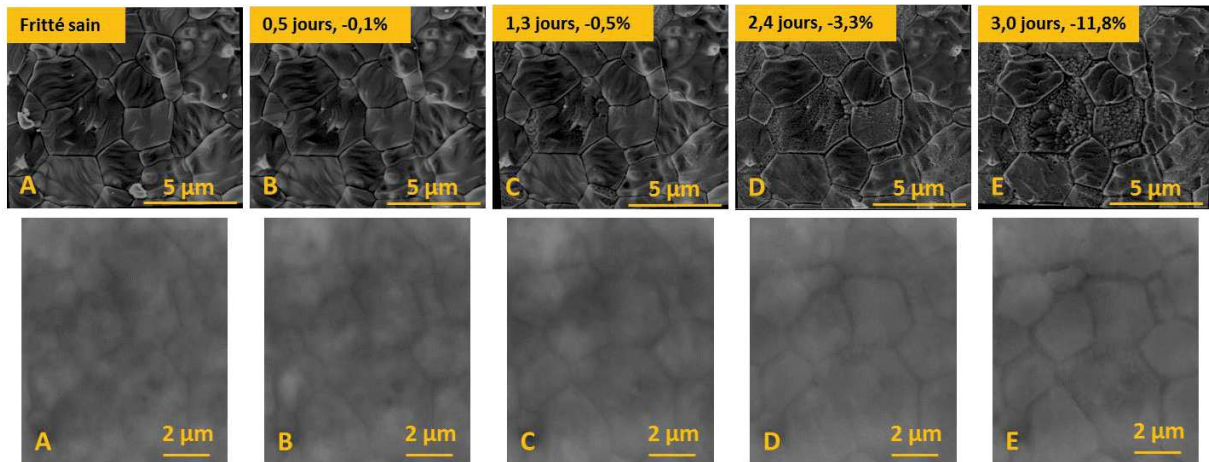
L'utilisation de reconstructions 3D de la surface de la pastille obtenues à partir des images stéréoscopiques enregistrées pour les différentes durées de dissolution vont permettre de suivre l'évolution de la surface réactive développée par la pastille en cours de dissolution. Cette surface réactive est utilisée afin d'accéder aux pertes de masse normalisées à partir des mesures des concentrations élémentaires en solution par analyses ICP-AES. Pour rappel, la valeur de surface réactive utilisée dans le cadre de l'étude multiparamétrique présentée dans le chapitre 2, était celle correspondant à la surface spécifique développée par la pastille préalablement à la dissolution. C'est pourquoi les vitesses de dissolution normalisées ont été

déterminées au cours du régime permanent lorsque la perte de masse relative est encore faible et que la surface réactive de la pastille au contact avec la solution n'a que très peu évolué. L'utilisation des reconstructions 3D va donc permettre de déterminer la surface réactive développée par la pastille en cours de dissolution et de procéder à la normalisation des vitesses de dissolution par cette surface réactive «plus proche de la réalité ». C'est à partir du logiciel MEX Alicona que les valeurs de surface réactive ont été calculées. Ces valeurs correspondent à l'aire de la surface topographique reconstruite. Les valeurs d'aires obtenues pour chaque durée de dissolution considérée, ramenées à l'aire de l'image (grandissement  $\times 10000$ ) sont présentées sur la **Figure 89**.



**Figure 89.** Évolution du rapport entre l'aire de la surface reconstruite par MEX et l'aire de l'image enregistrée de la zone d'intérêt (grandissement  $\times 10000$ ) obtenue lors de la dissolution d'un échantillon fritté de  $\text{UO}_2$  dans  $\text{HNO}_3$   $1 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$ . Les durées de dissolution repérées par une lettre (A, B, C, D et E) correspondent aux images MEBE présentées sur la **Figure 87** et **Figure 90**.

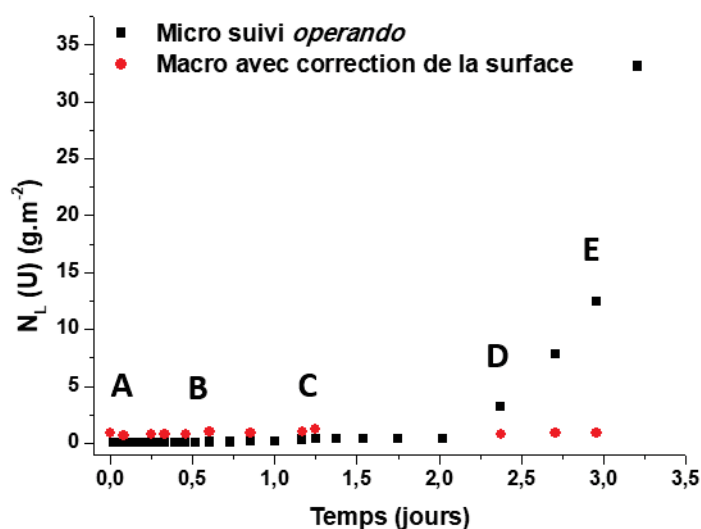
Les résultats présentés sur la **Figure 89** soulignent une faible évolution de l'aire topographique de la zone d'intérêt observée. Ce résultat est lié au fait que les cartes de hauteurs obtenues pour plusieurs intervalles de temps présentent très peu de différences car la dissolution de  $\text{UO}_2$  opère de manière relativement homogène. Ces faibles différences de hauteurs sont mises en évidence sur la **Figure 90**.



**Figure 90.** Micrographies MEBE (angle 0°) de la zone d'intérêt sélectionnée, enregistrées pour différentes durées lors de la dissolution d'un échantillon fritté de  $\text{UO}_2$  dans  $\text{HNO}_3$  1 mol.L<sup>-1</sup> à 60°C, et cartes de hauteurs correspondant aux reconstructions 3D obtenues par MEX à partir des images stéréoscopiques de la zone.

À partir des valeurs de l'aire de la surface reconstruite ( $\mu\text{m}^2$ ) et de celles du volume de vide du cœur ( $V_{vc}$  en  $\text{cm}^3$ ), il a été possible de calculer des volumes de matériaux dissous pour chaque durée de dissolution considérée. Par la suite, cette valeur de volume dissous est multipliée par la masse volumique du matériau dissous, en l'occurrence  $\text{UO}_2$  (donc  $11 \text{ g.cm}^{-3}$ ), afin d'obtenir la masse de matériau dissous à chaque temps de dissolution. Le rapport entre cette masse et la valeur de l'aire réelle permet d'accéder à une perte de masse normalisée (exprimée en  $\text{g.m}^{-2}$ ). L'évolution de cette perte de masse normalisée, déterminée à l'échelle microscopique, est présentée sur la **Figure 91** et comparée à l'évolution de la perte de masse normalisée déterminée à l'échelle macroscopique au cours du suivi *operando*.

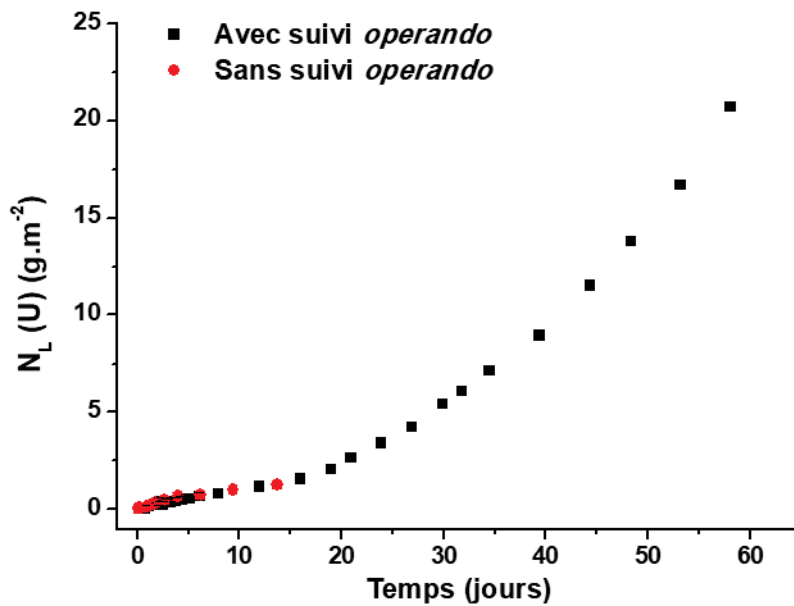
La comparaison des données obtenues à l'échelle macroscopique et microscopique montre que celles-ci sont en bonne adéquation au cours des deux premiers jours de l'expérience. Lorsque la dissolution atteint un régime catalysé, l'augmentation de la vitesse ne se traduit pas par une évolution microstructurale importante de la zone sélectionnée et les pertes de masse normalisées déterminées à l'échelle microscopique demeurent faibles. Ainsi, ce résultat soulève plusieurs questions quant à la représentativité de la zone observée par MEBE.



**Figure 91.** Évolutions des pertes de masse normalisées,  $N_L (U, t)$  ( $g.m^{-2}$ ) déterminées à l'échelle macroscopique et corrigées par la surface réactive réelle et à l'échelle microscopique lors de la dissolution d'une pastilles de  $UO_2$  dissoutes dans  $HNO_3$   $1 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $60^\circ C$ .

### III.3.3. Reconstructions 3D de l'échantillon de $UO_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ EP}$

À partir des valeurs de l'aire de la surface reconstruite ( $\mu m^2$ ) et celles du volume de vide du cœur ( $V_{vc}$  en  $cm^3$ ), il est possible de calculer des volumes de matériaux dissous pour chaque durée de dissolution considéré puis d'accéder à la masse de matériau dissous à partir de la masse volumique du matériau ( $11 \text{ g.cm}^{-3}$ ). Comme indiqué précédemment, le rapport entre la masse dissoute et la valeur de l'aire réelle permet de déterminer une perte de masse normalisée (exprimée en  $g.m^{-2}$ ). L'évolution des pertes de masse normalisées déterminées pour l'échantillon fritté de  $UO_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ EP}$  obtenues aux échelles microscopique et macroscopique dans  $HNO_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $60^\circ C$  est présentée sur la **Figure 92**. Comme cela a été décrit précédemment, le protocole utilisé lors du suivi *operando* de la dissolution entraîne une diminution de la vitesse de dissolution de  $UO_2$  tout en conservant une allure similaire de la courbe. Ils correspondent à une vitesse de dissolution constante dans un régime dit permanent puis à une forte augmentation de cette vitesse de dissolution. Cette dernière est reliée à une augmentation des concentrations en solution des espèces dites catalytiques mais également à une augmentation de la surface réactive développée par la pastille en cours de dissolution.

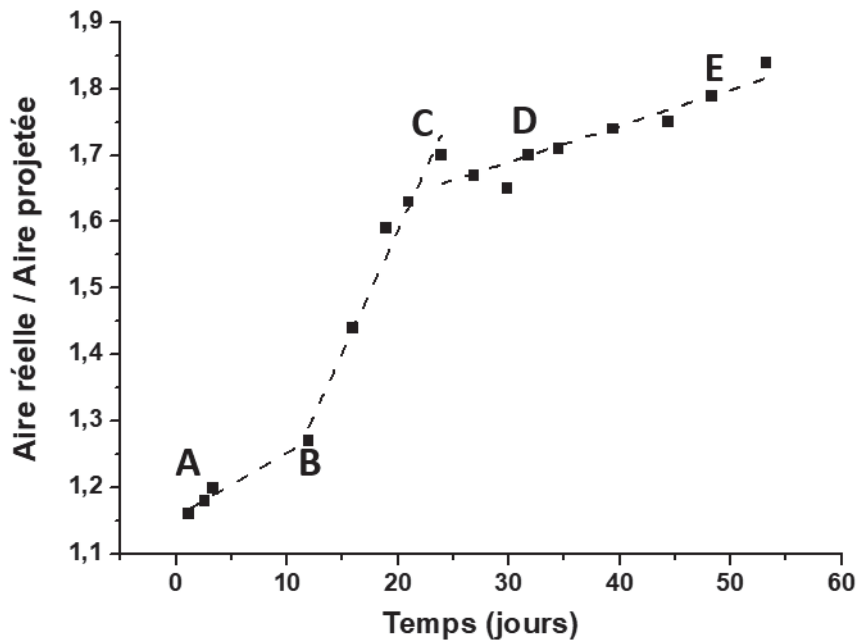


**Figure 92.** Évolutions des pertes de masse normalisées  $N_L (U,t)$  (exprimées en g.m<sup>-2</sup>) déterminées lors du suivi *operando* de la dissolution et lors de l'étude multiparamétrique de la dissolution (sans suivi *operando*) menée sur des échantillons frittés de UO<sub>2</sub> + 3 mol.% EP dans HNO<sub>3</sub> 0,1 mol.L<sup>-1</sup> à 60°C.

### III.3.3.1. Suivi de l'évolution de la surface réactive en cours de dissolution

L'utilisation de reconstructions 3D de la surface de la pastille obtenues à partir des images stéréoscopiques enregistrées pour les différents temps de dissolution, vont permettre de suivre l'évolution de la surface réactive développée par la pastille en cours de dissolution. Les valeurs de l'aire de la surface reconstruite obtenues pour chaque durée de dissolution considérée, ramenées à l'aire de l'image enregistrée sont présentées sur la **Figure 93**.

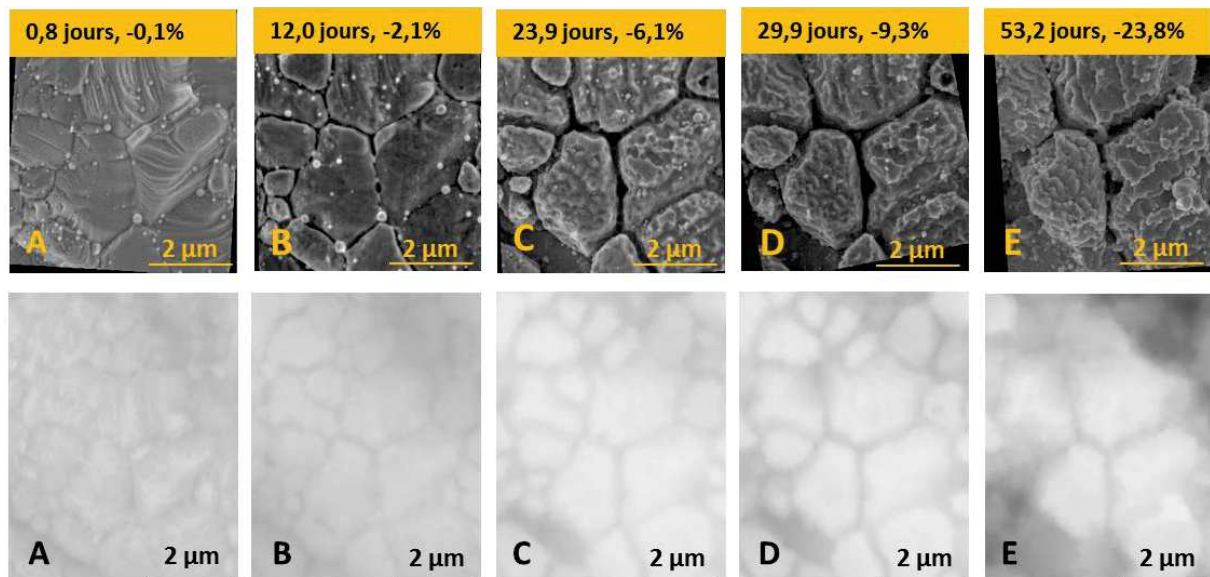




**Figure 93.** Évolution du rapport entre l’aire de la surface reconstruite par MEX et l’aire de l’image enregistrée de la zone d’intérêt (grandissement  $\times 20000$ ) lors de la dissolution d’un échantillon fritté de  $\text{UO}_2 + 3\% \text{ mol. EP}$  dans  $\text{HNO}_3$   $1 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$ . Les durées de dissolution repérées par une lettre (A, B, C, D et E) correspondent aux images MEBE présentées sur la **Figure 86**.

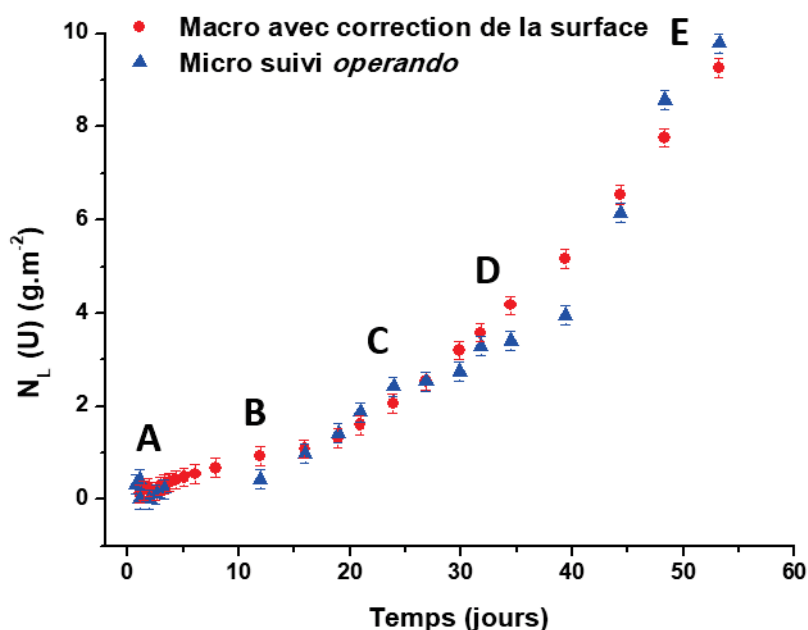
Contrairement à ce qui a été observé dans le cas de  $\text{UO}_2$ , une variation importante du rapport entre l’aire réelle et l’aire projetée est mise en évidence par la **Figure 93**. La description de l’évolution microstructurale réalisée à partir de la **Figure 86 (C)** et les profils de hauteurs fournis sur la **Figure 94** indiquent une dissolution hétérogène et majoritairement localisée aux joints de grains. Ces zones de dissolution préférentielle conduisent alors à d’importantes différences de hauteurs au sein de la zone d’intérêt et donc à une forte variation du rapport entre l’aire projetée et l’aire réelle. Cette variation semble suivre trois évolutions, dont deux paraissent similaires entre les points A et B (faibles durées de dissolution) puis entre les points D et E (longues durées de dissolution). Entre 15 et 30 jours de dissolution (B-D), le rapport des aires augmente plus intensément. Ces variations du rapport de surfaces peuvent être illustrées par les images MEBE présentées sur la **Figure 94**. Entre les points A ( $t = 0,8$  jour) et B ( $t = 12$  jours), l’augmentation du rapport des surfaces est liée au début du creusement des joints de grains. La forte augmentation du rapport entre les points B et D est liée au creusement et à l’élargissement des joints de grains. En effet, ce creusement est clairement mis en évidence au point C ( $t = 24$  jours) tout comme une attaque de la surface des

grains. Le creusement des grains peut conduire à un déchaussement de certains grains présents à la surface de la pastille contribuant également à la forte augmentation de la surface réactive du matériau. Au-delà du point D ( $t = 30$  jours), le rapport des surfaces évolue plus lentement, ce qui est confirmé par l'image MEBE présentée sur la **Figure 94 (E)**. Ainsi, l'augmentation de la surface réactive commence à ralentir au-delà d'une perte de masse relative de l'ordre de 10%. Cette observation confirme que l'augmentation de la vitesse de dissolution est donc essentiellement liée à l'évolution de la surface réactive de l'échantillon. Ces résultats paraissent en bon accord avec ceux obtenus par Taylor *et al.* [13] lors de la dissolution d'une pastille de  $\text{UO}_2$ . En effet, ces auteurs ont observé que la surface réactive du matériau atteignait une valeur maximale pour une perte de masse relative comprise entre 20 et 30 %.



**Figure 94.** Micrographies MEBE (angle  $0^\circ$ ) de la zone d'intérêt sélectionnée enregistrées pour différentes durées lors de la dissolution d'un échantillon fritté de  $\text{UO}_2 + 3$  mol.% EP dans  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$ , et cartes de hauteurs correspondant aux reconstructions 3D obtenues par MEX à partir des images stéréoscopiques de la zone.

Les résultats présentés sur la **Figure 93** ont permis de corriger les valeurs de la perte de masse normalisée déterminées à l'échelle macroscopique en prenant en compte l'évolution de la surface réactive. L'évolution des pertes de masse normalisées déterminées pour l'échantillon fritté de  $\text{UO}_2 + 3$  mol.% EP obtenues aux échelles microscopique et macroscopique dans  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$  est présentée sur la **Figure 95**.



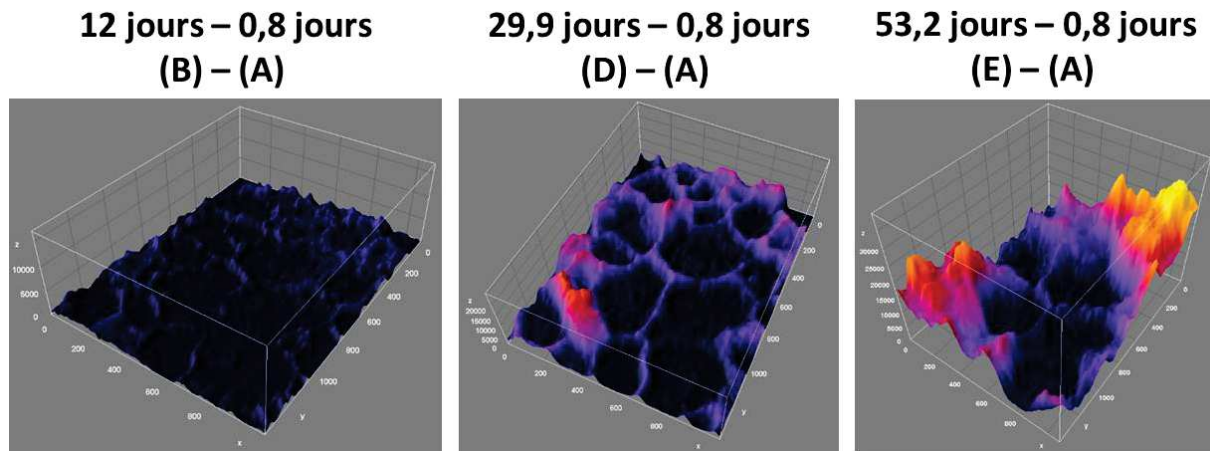
**Figure 95.** Évolutions des pertes de masse normalisées,  $N_L (U, t)$  ( $\text{g.m}^{-2}$ ) déterminées à l'échelle macroscopique et corrigées par la surface réactive réelle et à l'échelle microscopique lors de la dissolution d'une pastilles de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.\% EP}$  dissoutes dans  $\text{HNO}_3 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$ .

Contrairement à ce qui a pu être observé dans le cas de l'échantillon de référence  $\text{UO}_2$ , les courbes de dissolution déterminées à l'échelle macroscopique et microscopique sont proches dès lors que la correction de l'évolution de la surface réactive réelle est prise en compte. Ce résultat montre d'une part, que la zone sélectionnée est parfaitement représentative du comportement d'ensemble de la pastille et d'autre part, que le suivi *operando* permet non seulement de déterminer des vitesses de dissolution à l'échelle locale, mais aussi de corriger les vitesses de dissolution déterminées à l'échelle macroscopique par l'évolution de la surface réactive.

### III.3.3.2. Différence de cartes de hauteurs

Comme cela a été décrit dans la partie matériel et méthode, il est possible de comparer les reconstructions 3D obtenues par le logiciel MEX par soustraction entre des cartes de hauteurs déterminées à différentes durées de dissolution. Les cartes de différences de hauteur ainsi obtenues peuvent être représentées sous forme de vue 3D grâce au module 3D surface plot implémenté dans Fiji et donc de mettre en évidence les zones de dissolution préférentielles. Des comparaisons entre des reconstructions 3D obtenues lors de la dissolution

de l'échantillon fritté de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ EP}$  dans  $\text{HNO}_3 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$  sont présentées sur la **Figure 96** (et pour rappel, sur la **Figure 82** ).



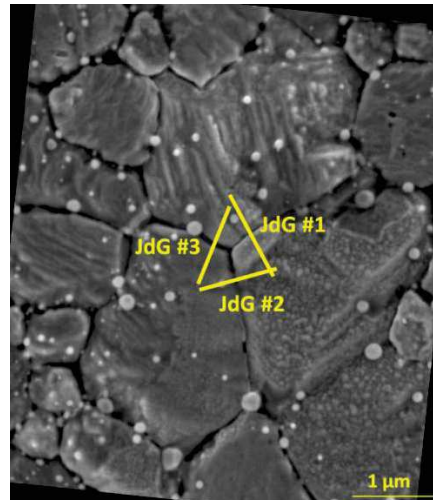
**Figure 96.** Soustractions des reconstructions 3D obtenues par MEX pour différentes durées de dissolution et vue 3D des images soustraites obtenues lors de la dissolution d'un échantillon fritté de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ EP}$  dans  $\text{HNO}_3 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$ .

Ces comparaisons mettent clairement en évidence une dissolution préférentielle aux joints de grains liée à la présence des particules métalliques contenant les éléments platinoïde. La différence entre les cartes de hauteurs obtenues après 0,8 et 53 jours de dissolution, permet également de confirmer le déchaussement de certains grains.

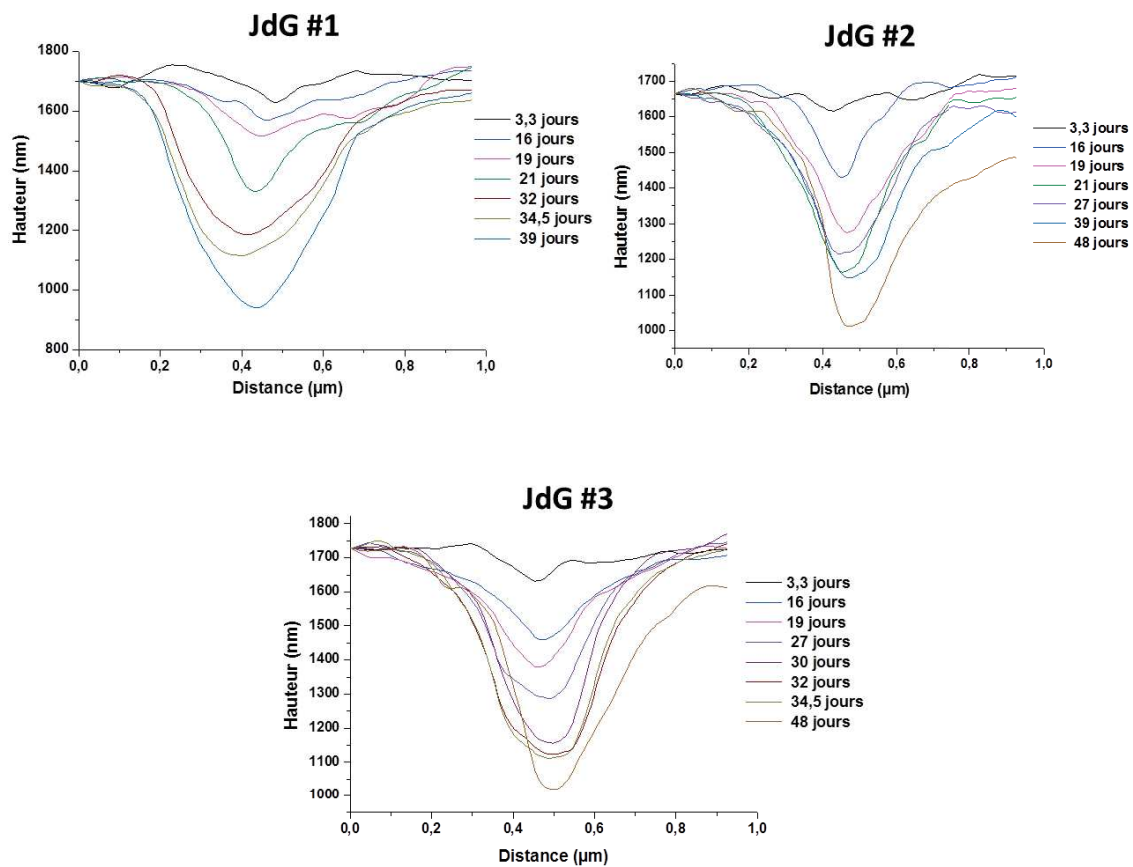
### III.3.3.2.i. Profils de hauteurs

Une fois alignées, les cartes de hauteurs obtenues pour différents temps de dissolution d'une même zone d'intérêt peuvent être compilées avec le logiciel FIJI. Grâce au module « plot profile » implémenté dans FIJI, il est possible de visualiser l'évolution des hauteurs sur un profil sélectionné sur la première image et ainsi d'accéder à des informations locales. Pour cette étude, trois joints de grains ont été sélectionnés et un profil d'environ  $1 \mu\text{m}$  de long et d'environ  $100 \text{ nm}$  de large ( $17 \text{ pixels}$  en grandissement  $\times 10000$ ) a été tracé perpendiculairement à chacun d'entre eux afin d'observer l'évolution de leurs hauteur et largeur en cours de dissolution. L'image MEBE et le tracé des profils perpendiculaires aux joints de grains sélectionnés sont présentés sur la **Figure 97** tandis que les profils de hauteur obtenus pour chacun des joints de grains sont reportés sur la **Figure 98**. Afin d'obtenir ces profils de hauteurs et de pouvoir comparer les différences de hauteurs observées pour chaque

durée de dissolution considérée, il a été nécessaire de définir un point de hauteur de référence à l'extérieur du joint de grains.



**Figure 97.** Localisation des trois profils sélectionnés afin d'évaluer la dissolution des joints de grains lors de la dissolution d'un échantillon fritté de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ EP}$  dans  $\text{HNO}_3 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$ .

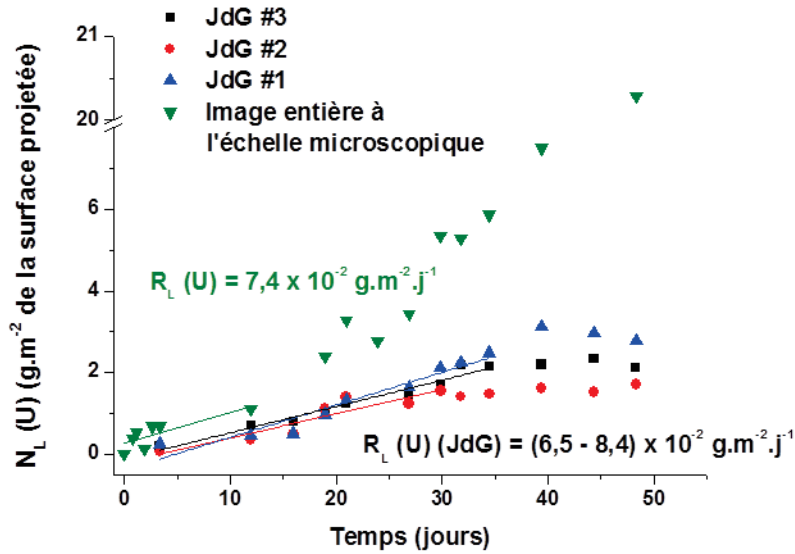


**Figure 98.** Évolution des profils de hauteurs perpendiculaires aux trois joints de grains considérés obtenue lors de la dissolution d'un échantillon fritté de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ EP}$  dans  $\text{HNO}_3 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$ .

Les profils présentés sur la **Figure 98** mettent clairement en évidence une augmentation de la profondeur et de la largeur des trois joints de grains lorsque l'avancement de la réaction de dissolution progresse. Ce résultat est en parfaite adéquation avec les observations réalisées à partir des **Figure 86**, **Figure 94** et **Figure 96**. La profondeur de trois joints de grains en fin de dissolution atteint 650 à 700 nm, tandis que leur largeur est de l'ordre de 200 nm. Pour les trois profils considérés, l'augmentation de la profondeur paraît ralentir après 34 jours de dissolution. Compte tenu des profondeurs atteintes et de la taille moyenne des grains pour ce matériau, il est tout à fait envisageable que le grain sous-jacent ait été atteint. Sur ces figures, il apparaît aussi que la dissolution est initiée au niveau des joints de grains, mais concerne rapidement le bord des grains adjacents. Ce scénario est compatible avec l'accumulation d'espèces réactives catalysant la réaction de dissolution dans l'interstice créé entre les grains. Pour valider cette hypothèse, il serait particulièrement intéressant de simuler les gradients de concentrations en catalyseur pouvant s'établir entre l'espace créé entre les grains, la couche limite à la surface des grains et la solution. Une telle simulation nécessiterait la connaissance des vitesses de production des espèces réactives, de dissolution catalysée des grains de  $\text{UO}_2$  et des vitesses de transport des espèces par diffusion au sein de la géométrie « réelle » observée au cours de ce travail.

#### *III.3.3.3.ii. Évaluation de la vitesse de dissolution des joints de grains*

À partir des profils tracés sur la **Figure 98**, il a aussi été possible d'accéder aux volumes dissous spécifiquement entre les grains. En effet, l'aire des profils sous la surface des grains adjacents a été calculée pour chaque durée de dissolution et multipliée par la largeur du profil (102 nm) afin d'évaluer le volume de matériau dissous au niveau des trois sections de joint de grains. Par la suite, ce volume a permis d'accéder à la masse de matériau dissous au sein du joint de grains. La perte de masse normalisée a alors été calculée par normalisation par la surface projetée du profil (traits jaunes observés sur la **Figure 97**). Les évolutions des pertes de masse normalisées des joints de grains ainsi mesurées sont présentées sur la **Figure 99**.



**Figure 99.** Évolutions des pertes de masse normalisées,  $N_L (U,t)$  ( $\text{g.m}^{-2}$ ) calculées pour une section de joints de grains et de la perte de masse normalisée par la surface de l'image déterminée à l'échelle microscopique lors de la dissolution d'une pastille de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.\% EP}$  dans  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$ .

L'évolution de la perte de masse normalisée déterminée pour chaque joint de grains présente une allure similaire. Ces pertes de masse augmentent tout d'abord linéairement avant d'atteindre une valeur constante après 30 à 35 jours de dissolution. Les vitesses de dissolution normalisées des trois joints de grains étudiés sont proches et atteignent des valeurs comprises entre  $R_{L,0} (U) = 6,5 \times 10^{-2}$  et  $8,4 \times 10^{-2} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  et voisines de la vitesse de dissolution normalisée déterminée à l'échelle de l'image entière ( $R_{L,0} (U) = 7,7 \pm 2,2 \times 10^{-2} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ) durant les 13 premiers jours de dissolution. Au-delà, la vitesse déterminée pour l'image entière augmente, tandis que celle des joints de grains demeure constante jusqu'à 30 à 35 jours de dissolution avant de devenir négligeable. Ainsi, la confrontation de ces résultats montre clairement que la dissolution s'opère initialement aux niveau des joints de grains, puis que d'autres phénomènes tels que l'attaque des grains eux-mêmes conduisant à développement de rugosité, de puits de corrosion et le détachement des grains contribuent à la vitesse de dissolution globale de la zone observée lorsque la durée des tests de dissolution augmente.

### III.3.4. Conclusion

Une méthode de reconstruction 3D de la surface d'un matériau en cours de dissolution a été mise au point au cours de ce travail pour les trois systèmes étudiés. L'obtention de reconstructions 3D à l'échelle microscopique a permis de suivre l'évolution de la surface réactive de la pastille en cours de dissolution. Ce paramètre constitue l'un des paramètres clés permettant d'expliquer l'augmentation de la vitesse de dissolution relevée lors de la dissolution des systèmes étudiés, notamment au cours du troisième régime cinétique associée à cette augmentation continue de la vitesse de dissolution normalisée. Dans le cas de l'échantillon de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol. \% EP}$ , la normalisation de la perte de masse par la surface réactive réelle de la pastille a permis de confirmer l'impact de ce paramètre et de confirmer la corrélation entre l'augmentation de la vitesse de dissolution et l'évolution de la surface réactive de l'échantillon. En revanche, dans le cas de l'échantillon  $\text{UO}_2$  de référence, l'augmentation de vitesse de dissolution observée à l'échelle macroscopique ne se traduit pas par une augmentation franche de l'aire des reconstructions 3D de la zone sélectionnée. Deux hypothèses peuvent être évoquées pour expliquer ce résultat : soit la zone sélectionnée n'est pas représentative de l'ensemble de la pastille, soit la dissolution de l'échantillon de référence se traduit majoritairement par un retrait normal homogène de la surface des grains qu'il n'est pas possible de quantifier d'un point de vue microscopique sans disposer d'une surface de référence dont la hauteur ne varie pas en cours de dissolution. Compte tenu de l'attaque relativement homogène de la surface des grains de  $\text{UO}_2$ , la seconde hypothèse est sans doute la plus probable et est à corréler à un mécanisme de dissolution prépondérant impliquant des espèces azotées catalysant la réaction de dissolution oxydante de  $\text{UO}_2$ . L'absence de surface de référence constitue à l'heure actuelle la principale limite de la méthode développée. En effet, les vitesses déterminées à l'échelle microscopique ne sont fiables et ne traduisent la vitesse de dissolution déterminée à l'échelle macroscopique que si la hauteur des grains demeure à un niveau constant et que les volumes dissous proviennent majoritairement des espaces créés entre les grains (pores, puits de corrosion, jonctions triples ou joints de grains). Il paraît donc crucial de développer, à l'avenir, une méthode permettant de maintenir une surface de référence protégée de la dissolution à l'interface solide/solution afin d'évaluer les volumes dissous par retrait normal de la surface des grains.

En outre, l'utilisation des reconstructions 3D obtenues pour l'échantillon fritté de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol. \% EP}$  a permis d'étudier l'évolution de profils perpendiculaires aux joints de grains amenant à la détermination des vitesses spécifiques de dissolution puis d'accéder à la vitesse



### Chapitre 3. Suivi *operando* de la dissolution

de dissolution de ces joints de grains. Les résultats obtenus semblent démontrer que dans les premiers instants de la dissolution, la valeur de la vitesse de dissolution est contrôlée par la dissolution des joints de grains. Ce scénario est compatible avec l'accumulation d'espèces réactives catalysant la réaction de dissolution dans l'espace plus confiné créé entre les grains. Les résultats obtenus ouvrent donc des perspectives en termes de modélisation des phénomènes de transport d'espèces réactives couplé aux cinétiques réactionnelles à l'échelle microscopique.



## Bilan du Chapitre 3

La mise au point d'une méthode de suivi *operando* de l'évolution de l'interface solide/solution en cours de dissolution a permis d'améliorer notre compréhension des mécanismes de dissolution impliqués pour les différents systèmes étudiés, notamment à travers la description précise de l'évolution microstructurale des pastilles.

Ainsi, l'étude à l'échelle microscopique de la dissolution de  $\text{UO}_2$  dans  $\text{HNO}_3$  1 mol.L<sup>-1</sup> à 60°C a révélé une dissolution relativement homogène de la surface de la pastille en accord avec le mécanisme de dissolution prépondérant en régime catalysé contrôlé par l'oxydation de l'uranium (IV) en uranium (VI). En revanche, Dans le cas des échantillons incorporant des éléments lanthanide trivalents, la présence de zones de dissolution préférentielles localisées aux joints de grains a été observée. Ce phénomène a été attribué à une possible accumulation de ces éléments en bordure des grains, conduisant à une diminution locale de la durabilité chimique du matériau. L'étude de la dissolution à l'échelle microscopique de  $\text{UO}_2$  + 3 mol.% EP dans  $\text{HNO}_3$  0,1 mol.L<sup>-1</sup> à 60°C a permis de mettre en évidence une dissolution préférentielle à proximité des particules métalliques. Ce résultat paraît en bon accord avec le mécanisme de dissolution proposé dans le Chapitre 2 au cours duquel des espèces azotées catalysant la dissolution oxydante de  $\text{UO}_2$  pourraient être formées et s'accumuleraient à proximité des particules métalliques. En milieu plus concentré ( $\text{HNO}_3$  1 mol.L<sup>-1</sup> à 60°C), une dissolution massive et relativement homogène des grains est observée, confirmant ainsi le changement de mécanisme suggéré dans le Chapitre 2 pour des concentrations en acide nitrique supérieures à 0,5 mol.L<sup>-1</sup>. Dans ces conditions, l'impact de la présence des particules métalliques ne se traduit pas par une évolution microstructurale spécifique.

La reconstruction 3D de la surface de matériaux en cours de dissolution a également permis d'accéder à la vitesse de dissolution normalisée de zones de dissolution préférentielles (ici, les joints de grains) et de quantifier l'influence de la dissolution de ces zones particulière sur le comportement global du matériau.

## Fiche résumé du Chapitre 3

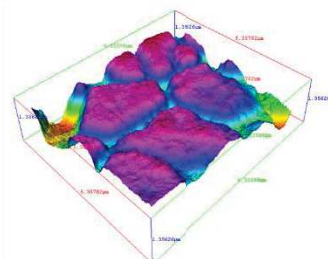
### Suivi *operando* de de la dissolution en milieu nitrique

- Concentrations  $\text{HNO}_3$  : 0,1 – 1 mol.L<sup>-1</sup>
- Température : 60°C

#### Suivi *operando*

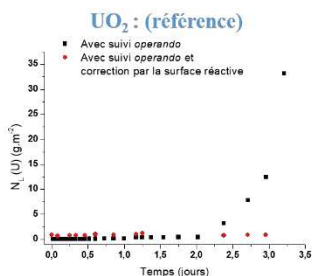


- ✓ Dissolution à l'échelle microscopique
- ✓ Amélioration des conditions d'acquisition des images MEBE

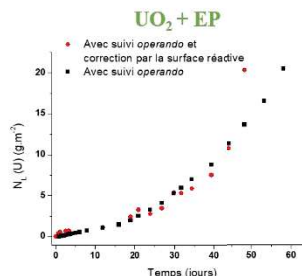


- ✓ Mise au point de la méthode de reconstruction 3D  
→ Logiciel MEX Alicona

#### Mise en évidence de l'évolution de la surface réactive



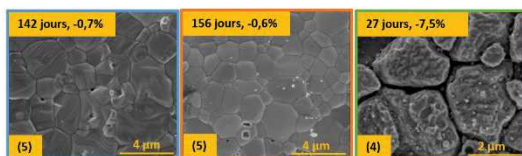
- ✓ Augmentation de  $R_l(U)$  majoritairement liée à l'augmentation de la  $S_{réactive}$



- ✓ Augmentation de  $R_l(U)$  liée au mécanisme de dissolution (oxydation de l'U(IV))

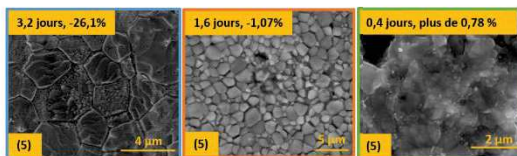
#### Evolution microstructurale des pastilles

**HNO<sub>3</sub> 0,1 mol.L<sup>-1</sup> T = 60°C**



- ✓ Faible évolution microstructurale pour UO<sub>2</sub> et U<sub>0,9</sub>Ln<sub>0,1</sub>O<sub>1,95</sub>
- ✓ Dissolution préférentielle à proximité des EP

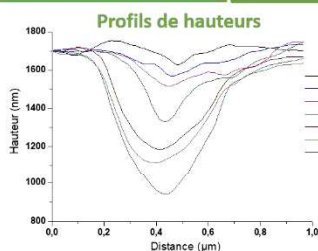
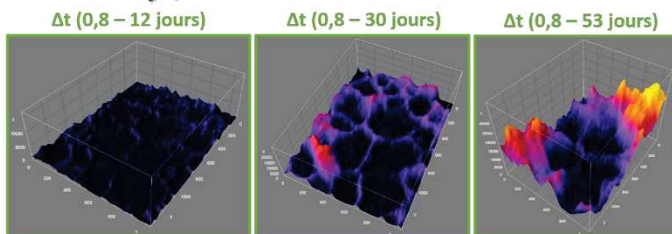
**HNO<sub>3</sub> 1 mol.L<sup>-1</sup> T = 60°C**



- ✓ Dissolution selon le mécanisme d'oxydation(IV)  
→ Et Dissolution préférentielle aux joints de grains : U<sub>0,9</sub>Ln<sub>0,1</sub>O<sub>1,95</sub>

#### Reconstructions 3D : UO<sub>2</sub> + EP

**HNO<sub>3</sub> 0,1 mol.L<sup>-1</sup> T = 60°C**



Elargissement et creusement des JdG



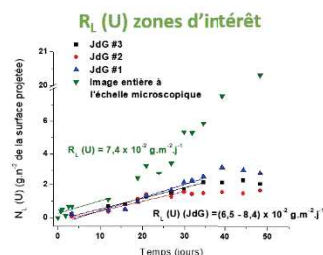
Reconstructions 3D



Cartes de hauteurs



Mise en évidence de zones dissolution préférentielle



## Références bibliographiques

- [1] C. Fischer, V. Karius, P. G. Weidler, A. Luttge, *Langmuir*, **2008**, *24*, 3250-3266.
- [2] C. Fischer, I. Kurganskaya, T. Schafer, A. Luttge, *Applied Geochemistry*, **2014**, *43*, 132-157.
- [3] J. R. A. Godinho, C. V. Putnis, S. Piazzolo, *Crystal Growth & Design*, **2014**, *14*, 69-77.
- [4] A. Luttge, R. S. Arvidson, *Journal of the American Ceramic Society*, **2010**, *93*, 3519-3530.
- [5] A. Luttge, E. W. Bolton, A. C. Lasaga, *American journal of Science*, **1999**, *299*, 652-678.
- [6] A. Luttge, U. Winkler, A. C. Lasaga, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, **2003**, *67*, 1099-1116.
- [7] C. Fischer, S. Finkeldei, F. Brandt, D. Bosbach, A. Luttge, *Acs Applied Materials and Interfaces*, **2015**, *7*, 17857-17865.
- [8] C.L. Corkhill, E. Myllykyla, D.J. Bailey, S.M. Thornber, J. Qi, P. Maldonado, M. C. Stennett, A. Hamilton, N.C. Hyatt, *Acs Applied Materials & interfaces*, **2014**, *6*, 12279-12289.
- [9] C. L. Corkhill, D. J. Bailey, F. Y. Tocino, M. C. Stennett, J. A. Miller, J. L. Provis, K. P. Travis, N. C. Hyatt, *Acs Applied Materials & interfaces*, **2016**, *8*, 10562-10571.
- [10] D. Bosbach, M. Hochella, *Chemical Geology*, **1996**, *132*, 227-236.
- [11] P. M Dove, F. M Platt, *Chemical Geology*, **1996**, *127*, 331-338.
- [12] A. Lüttge, E. W. Bolton, A. C. Lasaga, *American Journal of Science*, **1999**, *299*, 652-678.
- [13] R.F. Taylor, E.W. Sharratt, L.E.M.D. Chazal, D.H. Logsdail, *Journal of Applied Chemistry*, **1963**, *13*, 32-40.
- [14] T. Fukasawa, Y. Ozawa, *Journal of Radioanalytical and Nuclear*, **1986**, *106*, 345-356.
- [15] D. Horlait, L. Claparede, F. Tocino, N. Clavier, J. Ravaux, S. Szenknect, R. Podor, N. Dacheux, *Journal of Materials Chemistry A*, **2014**, *2*, 5193-5203.
- [16] F. Tocino, *Thèse de l'Université de Montpellier*, Contrôle microstructural des réactions rédox à l'interface solide/solution lors de la dissolution d'oxydes mixtes à base d'uranium (IV), **2015**.
- [17] S. Szenknect, A. Mesbah, D. Horlait, N. Clavier, S. Dourdain, J. Ravaux, N. Dacheux, *Journal of Physical Chemistry C*, **2012**, *116*, 12027-12037.
- [18] S. Finkeldei, F. Brandt, K. Rozov, A. A. Bukaemskiy, S. Neumeier, D. Bosbach, *Applied geochemistry*, **2014**, *49*, 31-41.
- [19] N. Hingant, *Thèse de l'Université Paris-sud-XI d'orsay*, Synthèse, frittage et dissolution de solutions solides d'oxydes mixtes de thorium et d'uranium (IV): influence de la méthode de préparation du précurseur, **2008**.
- [20] E. Du Fou de Kerdaniel, N. Clavier, N. Dacheux, O. Terra, R. Podor, *Journal of Nuclear Materials*, **2007**, *362*, 451-458.
- [21] L. Priester, *EDP Sciences, Les Ulis*, Les joints de grains - de la théorie à l'ingénierie, **2006**.
- [22] N. Thangaraj, U. Dahmenn, *Structure and Properties of Interfaces in Materials*, **1992**, *238*, 171.
- [23] D. Wolf, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci*, **2001**, 435.
- [24] D. Horlait, F. Tocino, N. Clavier, N. Dacheux, S. Szenknect, *Journal of Nuclear Materials*, **2012**, *429*, 237-244.
- [25] Y. Ito, Y. Lei, N. D. Browning, T. J. Mazanec, *Nanophase and Nanocomposite Materials Iv*, **2002**, *703*, 489-494.
- [26] J. C. Conesa, *Surface Science*, **1995**, *339*, 339-352.
- [27] F. Dabosi, G. Béranger, B. Baroux., *EDP Sciences, Paris.*, **1994**.
- [28] J. Römer, M. Plaschke, G. Beuchle, J. I. Kim, *Journal of Nuclear Materials*, **2003** *322*, 80-86.

- [29] C. M. Pina, L. Fernández-Díaz, M. Prieto, A. Putnis, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2000**, *64*, 215-221.
- [30] I.N. MacInnis, S.L. Brantley, *Chemical Geology.*, **1993**, *105*, 31-49.
- [31] E. Ruiz-Agudo, C. V. Putnis, C. Jiménez-López, C. Rodriguez-Navarro, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2009**, *73*, 3201-3217.
- [32] M. Shabbir, R.G. Robins, *Journal of Nuclear Materials*, **1968**, *25 (2)*, 236-237.
- [33] J. Villain, D. R. Grepel, J. Lapujoulade, *Journal of Physics F-Metal Physics*, **1985**, *15*, 809-834.
- [34] J.-M. Gautier, E.H. Oelkers, J. Schott, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2001**, *65*, 1059-1070.
- [35] G. Jordan, S. R. Higgins, C. M. Eggleston, K. G. Knauss, W. W. Schmahl, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2001**, *65*, 4257-4266.
- [36] G. Jordan, S.R. Higgins, C.M. Eggleston, S.M. Swapp, D.E. Janney, K.G. Knauss, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1999**, *63*, 3183-3191.
- [37] D. Warin, *Communication interne CEA*, **1989**.
- [38] S. Fournier, *Thèse de l'Université Montpellier 2*, Etude de la dissolution des oxydes mixtes (U, Pu)O<sub>2</sub> à fortes teneurs en plutonium, **2001**.
- [39] S. Pillon, *Communication interne CEA* **1990**.
- [40] D. Vollath, H. Wedemeyer, H. Elbel, E. Gunther, *Nuclear Technology*, **1985**, *71*, 240-245.
- [41] Stokes, Debbie J., *Principles and Practice of Variable Pressure/Environmental Scanning Electron Microscopy (VP-ESEM)*, **2008**, 1-16.
- [42] J. Shena, D. Zhanga, F-H. Zhang, Y. Gana, *Applied Surface Science*, **2017**, *422*, 482-491.
- [43] M-L. Zani, *Mesures*, **2003**, 758.
- [44] Notice logiciel MEX Alicona.
- [45] L. A. Franco, A. Sinatora, *Precision Engineering*, **2015**, *40*, 106-111.
- [46] <http://bigwww.epfl.ch/thevenaz/stackreg/>, 15/09/2017.
- [47] [https://imagej.net/Linear\\_Stack\\_Alignment\\_with\\_SIFT](https://imagej.net/Linear_Stack_Alignment_with_SIFT), 15/09/2017.
- [48] D. Lowe, *International journal of computer vision*, **2004**, *60 (2)*, 91-110.
- [49] A.C. Lasaga, A. Lutttge, *Science mag*, **2001**, 291.
- [50] M. Shabbir, R.G. Robins, *Journal of Nuclear Materials*, **1968**, *25*, 236-237.



# **Conclusion générale**





L'étape de dissolution des combustibles nucléaires usés, réalisée en milieu acide nitrique, est complexe notamment en raison d'hétérogénéités de composition au sein des combustibles nucléaires à l'issue de leur passage en réacteur. En effet, au sein du réacteur, les pastilles de combustible vont être soumises à différents phénomènes d'origines neutronique, thermique et/ou mécanique susceptibles d'entraîner des modifications importantes des propriétés physico-chimiques et microstructurales du matériau. Ces modifications vont notamment engendrer la formation d'une quarantaine de produits de fission. Ces produits de fission, retrouvés au sein de différentes phases [1,2], vont fortement influencer la vitesse de dissolution des combustibles. Il paraît donc important d'étudier de manière détaillée l'influence de la présence de telles phases sur la vitesse globale de dissolution du combustible mais également de tenter d'améliorer les conditions permettant leur dissolution quantitative. A l'heure actuelle, les études ayant traité de la durabilité chimique des combustibles irradiés sont basées sur un inventaire élémentaire global en solution. Les expériences de dissolution/lixiviation/altération ont été réalisées soit en milieu nitrique concentré dans le but de reproduire les conditions dans lesquelles se déroulent les opérations de retraitement des combustibles usés, soit en solution aqueuse à un pH proche de la neutralité et en conditions réductrices afin de reproduire les conditions d'un stockage direct en formation géologique profonde. Cependant, ces études ne permettent pas à l'heure actuelle de hiérarchiser l'impact de tous les contributeurs à la réaction globale de dissolution des combustibles usés. Ainsi, il est notamment apparu important d'évaluer l'effet de l'incorporation ou de la précipitation des principaux produits de fission sur la durabilité chimique de  $\text{UO}_2$ .

Un état de l'art a permis d'identifier, de localiser et de quantifier les produits de fission d'intérêt au sein du combustible usé. Du fait du nombre et de la variété des produits de fission observés, des problèmes liés à la radioactivité induite par certains d'entre eux et de leur spéciation complexe au sein du combustible, il a été décidé de découpler la problématique en étudiant indépendamment trois systèmes :

- le dioxyde d'uranium ( $\text{UO}_2$ ), étudié en tant que matériau de référence ;
- le dioxyde d'uranium incorporant des éléments lanthanide dissous au sein de la structure fluorine ;
- le dioxyde d'uranium incorporant des éléments platinoïde précipités sous forme de particules métalliques.

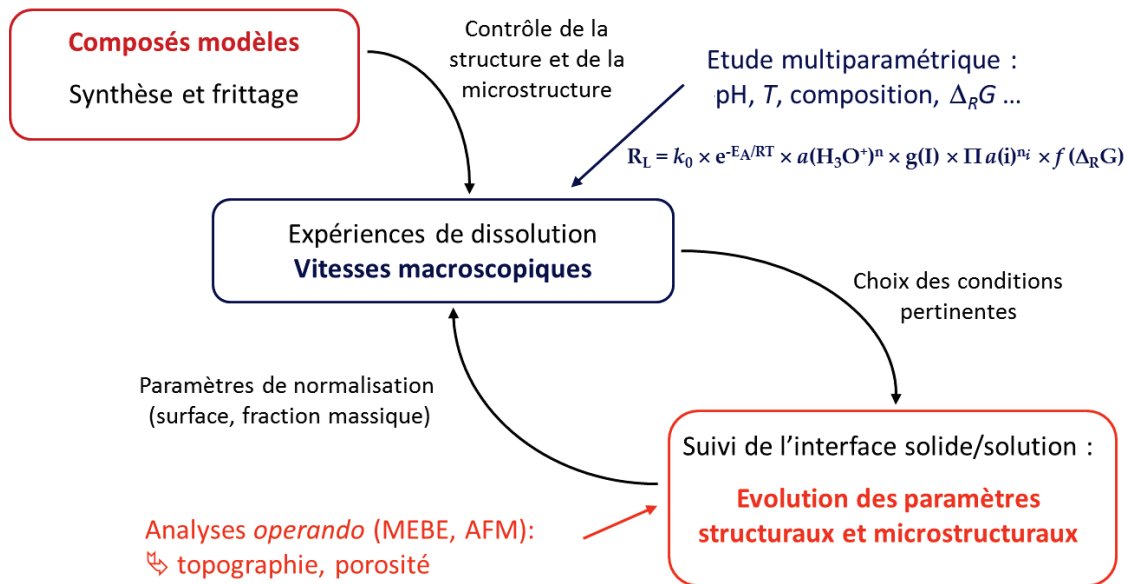
Ainsi, le fait de découpler la problématique en incorporant les produits de fission séparément et en comparant leur comportement au cours de leur dissolution avec un échantillon de  $\text{UO}_2$  de référence, a permis de différencier et d'en hiérarchiser les effets.

Dans un premier temps, la préparation de composés modèles dont la structure, la composition et la microstructure s'apparentent à celle du combustible réel utilisé a été entreprise. La précipitation oxalique a été utilisée pour obtenir le dioxyde d'uranium de référence ainsi que les échantillons de  $\text{UO}_2$  incorporant une série d'éléments lanthanide trivalents, tandis que la voie hydroxyde a permis de préparer des échantillons contenant des éléments platinoïde. Une étape de traitement thermique a ensuite été employée afin de convertir les différents précurseurs synthétisés en oxydes. Différentes techniques ont été utilisées afin de caractériser les propriétés physico-chimiques de ces oxydes. Tout d'abord, des analyses par ICP-AES réalisées au sein des solutions issues de la précipitation des différents précurseurs ont permis de vérifier la précipitation quantitative des différents produits de fission d'intérêt. Les éléments lanthanide ont ainsi été incorporés à hauteur de 10 mol.% et 20 mol.% au sein de  $\text{UO}_2$  selon la répartition suivante : Y = 7 % ; Pr = 12 % ; La = 13 % ; Ce = 26 % et Nd = 42 %. Les éléments platinoïde ont été quant à eux ajoutés au dioxyde d'uranium à hauteur de 3 mol.% en tenant compte de la répartition suivante : Rh = 10 % ; Pd = 36 % ; Ru = 54 %. Ainsi, la distribution relative au sein de chaque famille d'éléments se rapproche de celle déterminée dans les combustibles usés [1,2]. Pour chaque système, l'analyse par diffraction des rayons X sur poudre a révélé uniquement la présence de  $\text{UO}_2$  de structure fluorine ( $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ). Les affinements réalisés par la méthode Rietveld ont permis de vérifier l'incorporation des éléments lanthanide (associée à l'augmentation du volume de maille) et l'absence d'éléments platinoïdes (pas de modification du volume de maille) au sein de la structure fluorine.

La mise en forme des poudres d'oxydes ainsi préparées, comprenant une étape de broyage, de pastillage suivie du frittage réalisé à 1550°C pendant 8 heures sous atmosphère réductrice, a permis d'obtenir des pastilles présentant des taux de densification de l'ordre de 90 %. Lors de l'étape de frittage des échantillons contenant les éléments platinoïde, la formation d'agrégats bi- ou tri-métalliques à base de rhodium, de ruthénium et/ou de palladium a été observée par MEB et X-EDS. Toutefois, ces analyses n'ont pas permis d'exclure totalement la présence de ces trois éléments au sein des grains de  $\text{UO}_2$ . Ces agrégats métalliques, d'une taille voisine de 600 nanomètres, étaient présents en surface et au sein des échantillons, majoritairement localisés aux joints de grains. Cette étape de mise en forme a

donc permis l'obtention de pastilles denses de microstructure proche de celle retrouvée au sein du combustible réel utilisé.

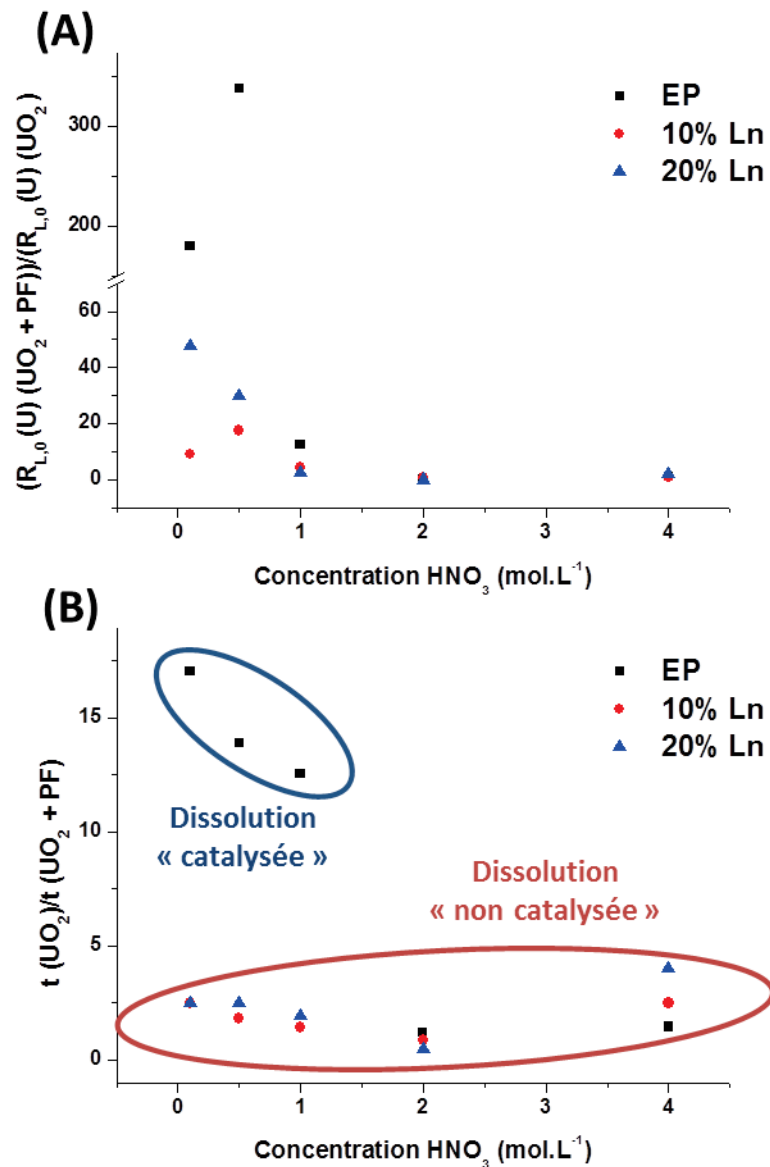
Dans un second temps, l'étude du comportement des trois systèmes modèles au cours de tests de dissolution a été menée en utilisant une approche « multi-échelle » (**Figure 100**) associant des mesures de vitesse globale de dissolution dans différentes conditions au suivi à l'échelle microscopique de l'évolution de la topographie de l'interface solide/solution.



**Figure 100.** Représentation schématique de la méthodologie générale employée au cours de ce travail pour étudier la cinétique de dissolution des échantillons frittés préparés.

L'étude multiparamétrique de la dissolution des échantillons frittés a été menée pour différentes concentrations d'acide nitrique (0,1 – 0,5 – 1 – 2 – 4 mol.L<sup>-1</sup>) et températures (22 – 40 – 60°C). Pour l'échantillon UO<sub>2</sub> de référence, cette étude a tout d'abord permis de mettre en évidence l'enchaînement de trois régimes cinétiques successifs. La présence d'un pulse traduisant un relâchement initial rapide de l'uranium dans le milieu de dissolution a été mis en évidence pour les concentrations d'acide nitrique et les températures les plus faibles. Ce pulse initial, dont la durée dépend fortement des conditions dans lesquelles sont réalisés les tests de dissolution, est suivi par un second régime cinétique au cours duquel la vitesse de dissolution demeure constante (régime permanent). Au cours du troisième régime cinétique, une augmentation significative et continue de la vitesse de dissolution est observée. Cette accélération est attribuée, d'une part à l'augmentation de la surface spécifique de la pastille au cours de la dissolution et d'autre part, à l'augmentation de la concentration en solution d'espèces catalytiques produites par la réaction de dissolution de UO<sub>2</sub> dans l'acide nitrique.

C'est au cours de ce second régime, appelé « période d'induction » ou régime permanent, que toutes les vitesses de dissolution normalisées ont été déterminées afin d'être comparées (c'est-à-dire lorsque la surface de la pastille et la concentration des espèces en solution présentes au sein du milieu réactionnel peuvent être considérées comme constantes et proches des conditions initiales). A l'exception du pulse initial, cette succession d'étapes a également été observée pour les systèmes incorporant des éléments lanthanide ou platinoïde. L'absence de pulse initial est probablement liée à la forte augmentation de vitesse de dissolution dans le cas des échantillons incorporant les produits de fission par rapport à  $\text{UO}_2$  pour les milieux acides les moins concentrés. Parallèlement, la durée de la période d'induction diminue de manière significative. La **Figure 101** souligne les effets liés à la présence des produits de fission d'intérêt sur la vitesse de dissolution normalisée de  $\text{UO}_2$  associée au régime permanent et sur sa durée pour tous les milieux étudiés. On note une nette augmentation de la vitesse de dissolution normalisée de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ EP}$ , de  $\text{U}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}\text{O}_{1,95}$  et de  $\text{U}_{0,8}\text{Ln}_{0,2}\text{O}_{1,9}$  par rapport à l'échantillon  $\text{UO}_2$  de référence, différence fortement réduite pour devenir inexistante pour des concentrations d'acide nitrique supérieures ou égales à  $2 \text{ mol.L}^{-1}$ .

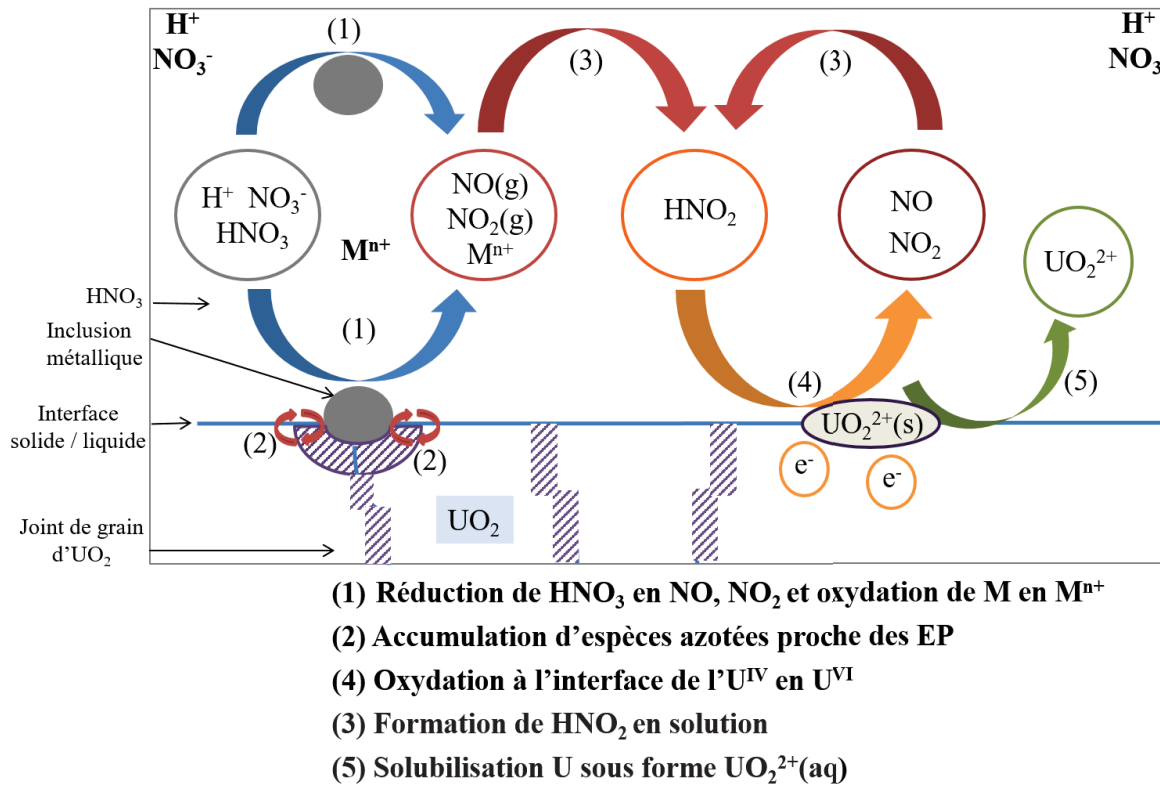


**Figure 101.** Rapports entre les vitesses de dissolution normalisées  $R_{L,0}(U)$  (g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup>) (A) et les durées des régimes permanents  $t$  (jours) (B) déterminés lors de la dissolution d'échantillons frittés de  $U_{0,9}Ln_{0,1}O_{1,95}$  et  $UO_2 + 3$  mol.% EP par rapport à l'échantillon  $UO_2$  de référence pour différentes concentrations d'acide nitrique et à température ambiante.

Ainsi, la **Figure 101 (A)** permet de hiérarchiser les effets liés à la présence des produits de fission sur la dissolution de  $UO_2$ . Il apparaît que les éléments platinoïde induisent une plus forte augmentation de la vitesse de dissolution normalisée que les éléments lanthanide. En effet, cette augmentation atteint un facteur 330 en présence d'éléments platinoïde métalliques dans  $HNO_3$  0,5 mol.L<sup>-1</sup> tandis qu'elle est voisine de 20 à 50 selon le taux d'incorporation d'éléments lanthanide lorsque la concentration en acide nitrique est inférieure ou égale à 0,5 mol.L<sup>-1</sup>. La **Figure 101 (B)** met également en évidence une

diminution significative de la durée du régime permanent en présence d'éléments platinoïde métalliques pour des concentrations d'acide nitrique inférieures à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  tandis que l'impact des éléments lanthanide sur la durée du régime permanent est nettement plus limité. Les EP semblent donc présenter un rôle catalytique sur la dissolution de  $\text{UO}_2$ . Cette différence pourrait souligner l'existence d'une différence de mécanisme de dissolution au cours de ce régime permanent. Plusieurs causes peuvent être invoquées pour expliquer le rôle des éléments lanthanide. Tout d'abord, leur incorporation peut s'accompagner de la présence de lacunes d'oxygène au sein de la structure fluorine [3] qui conduit à une nette diminution de l'énergie de cohésion du réseau cristallin, entraînant une diminution de la durabilité chimique du matériau. Une autre possibilité pour compenser le déficit de charges positives généré par l'incorporation d'éléments trivalents pourrait résider dans la stabilisation d'une fraction de l'uranium à un degré supérieur (V ou VI) au sein de la structure cristalline. Dans ces conditions, la vitesse de relâchement de l'uranium pentavalent devrait être significativement différente de celle de l'uranium tétravalent, conduisant également à des modifications importantes dans le mécanisme de dissolution.

Ce travail a également permis d'identifier deux causes potentielles à l'augmentation de la vitesse de dissolution en présence d'éléments platinoïde par rapport à l'échantillon  $\text{UO}_2$  de référence. La première pourrait résider dans une contribution liée à la présence des particules métalliques renfermant les éléments platinoïde au sein de la phase solide, créant ainsi des défauts microstructuraux à l'interface EP métalliques /  $\text{UO}_2$  susceptibles de fragiliser le matériau. La seconde contribution serait, quant à elle, liée à des modifications chimiques intervenant au sein de la solution, induites par la présence des particules métalliques. En effet, les éléments platinoïde métalliques réagissent avec l'acide nitrique pour produire des espèces azotées en solution et notamment de l'acide nitreux. Cette espèce a été identifiée comme une espèce catalytique de premier ordre dans la réaction de dissolution oxydante de  $\text{UO}_2$  en milieu acide nitrique. Les différentes contributions liées à la présence des éléments platinoïde métalliques sur le mécanisme de dissolution de  $\text{UO}_2$  sont représentées schématiquement sur la **Figure 102**.

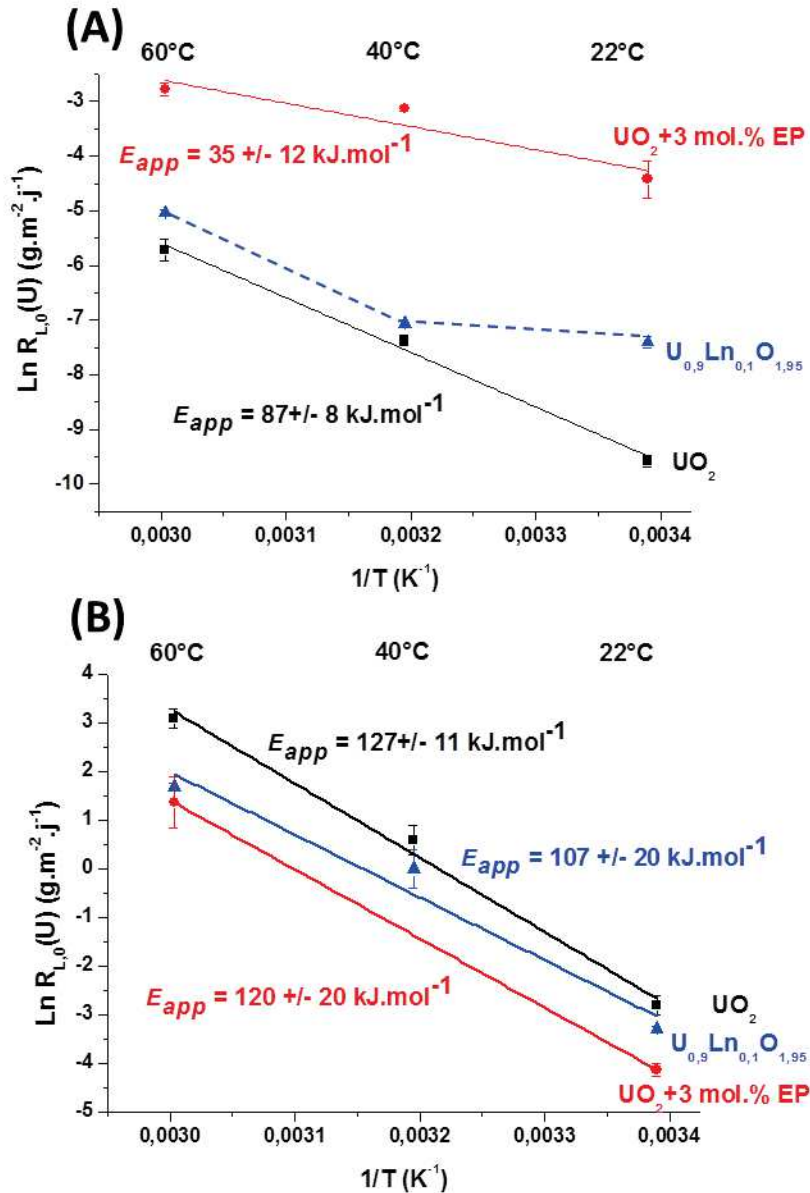


**Figure 102.** Représentation schématique du mécanisme de dissolution décrivant l'impact des éléments platinoïde métalliques lors de la dissolution de  $\text{UO}_2$ .

Pour chaque système étudié, les effets de l'acidité et de la température du milieu sur la vitesse de dissolution ont été examinés. Des modifications significatives dans le mécanisme de dissolution prépondérant ont été observées. En effet, les paramètres cinétiques (ordre partiel par rapport à l'activité en protons  $n$  et énergie d'activation  $E_{app}$ ) suggèrent un changement de mécanisme de dissolution pour l'échantillon  $\text{UO}_2$  de référence selon les conditions retenues pour les tests de dissolution. En effet, alors que la réaction de dissolution est principalement gouvernée par des phénomènes de surface pour les faibles concentrations d'acide nitrique, un mécanisme prépondérant impliquant l'oxydation de l'uranium (IV) en uranium (VI) se met en place lorsque la concentration d'acide nitrique est supérieure à  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ . Le même phénomène a été observé lors de la dissolution de  $\text{UO}_2$  en présence des produits de fission d'intérêt. En revanche, dès que la concentration en acide nitrique atteint  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ , l'effet lié à la présence des produits de fission s'atténue (**Figure 101**) en raison de la mise en place d'un mécanisme de la dissolution oxydante de  $\text{UO}_2$  par les ions nitrate. L'évolution de  $\ln R_{L,0}(\text{U})$  en fonction de l'inverse de la température est présentée sur la **Figure 103** pour les expériences menées dans  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  (**A**) et dans  $\text{HNO}_3$   $2 \text{ mol.L}^{-1}$  (**B**). La comparaison des valeurs des énergies d'activation obtenues met en avant le changement de mécanisme de dissolution de  $\text{UO}_2$  suggéré précédemment. Par ailleurs, la



diminution significative de la valeur d'énergie d'activation obtenue en présence d'éléments platinoïde métalliques confirme l'existence d'un effet catalytique lié à ces éléments pour les faibles concentrations d'acide nitrique. Enfin, l'abaissement de l'énergie d'activation apparente observé pour  $U_{0,9}Ln_{0,1}O_{1,95}$  à faible concentration en acide nitrique peut également traduire un changement de mécanisme ou l'abaissement de l'énergie de cohésion du matériau.



**Figure 103.** Variation de  $\ln R_{L,0}(U)$  en fonction de l'inverse de la température relevée lors des tests de dissolution menés sur des échantillons frittés de  $UO_2$ , de  $U_{0,9}Ln_{0,1}O_{1,95}$  et de  $UO_2 + 3 \text{ mol.\% EP}$  dans  $HNO_3$  0,1 mol.L<sup>-1</sup> (A) et dans  $HNO_3$  2 mol.L<sup>-1</sup> (B). Les lignes continues correspondent aux régressions linéaires des données obtenues.

Parallèlement, l'étude de la dissolution à l'échelle microscopique a été menée en suivant l'évolution de l'interface solide/liquide en cours de dissolution pour chaque système.

La microscopie électronique à balayage en mode environnementale (MEBE) a été utilisée comme outil analytique pour réaliser ce suivi *operando*. Cette étude a permis de mettre en évidence une évolution microstructurale différente pour les échantillons frittés de  $\text{UO}_2$  de référence par rapport à ceux renfermant des produits de fission. En effet, alors que la présence de zones de dissolution préférentielles, localisées aux jonctions triples et aux joints de grains a été clairement démontrée en présence des produits de fission, la dissolution de  $\text{UO}_2$  apparaît nettement plus homogène. D'après la littérature, la distribution des éléments lanthanide trivalents au sein de la structure fluorine peut être hétérogène, un enrichissement en lanthanides trivalents étant fréquemment observé à la surface des grains [4,5]. Pour des échantillons frittés, ce phénomène peut se traduire par un léger enrichissement au sein des joints de grains par rapport au cœur des grains. Si la teneur en élément lanthanide trivalent présente un impact fort sur la durabilité chimique des solutions solides  $\text{U}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-x/2}$  comme cela a été démontré pour  $\text{Th}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-x/2}$  et pour  $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-x/2}$  [3,6], une dissolution préférentielle des zones enrichies en éléments lanthanide (donc des joints de grains) est donc attendue.

L'étude à l'échelle macroscopique de la dissolution des échantillons  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\%$  EP a démontré le rôle catalyseur majeur joué par les éléments platinoïde métalliques. Or, l'étude par MEBE a révélé que ces particules étaient majoritairement localisées aux joints de grains. La dissolution préférentielle du matériau à proximité de ces particules est donc également attendue. Ce phénomène est par ailleurs accentué d'une part par l'accumulation d'espèces réactives résultant de réactions entre les éléments platinoïde et l'acide nitrique (plus importante au sein des espaces créés entre les grains en raison d'un renouvellement plus lent de la solution) et, d'autre part par la présence d'une plus grande densité de défauts localisés aux interfaces EP métalliques /  $\text{UO}_2$ .

Par ailleurs, la méthodologie de suivi *operando* de l'évolution de l'interface a été développée avec succès, dans le cadre de ce travail, pour extraire des données quantitatives à partir des micrographies MEBE, lesquelles ont été comparées aux données obtenues à l'échelle macroscopique. Les conditions d'acquisition des images ont été optimisées de façon à procéder à la reconstruction 3D de la topographie de l'interface solide/solution grâce à l'utilisation du logiciel MEX. Ainsi, pour le système  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\%$  EP, cette reconstruction a permis de déterminer des vitesses de dissolution à l'échelle locale et de les comparer avec les mesures à l'échelle globale. En outre, elle a également permis de suivre l'évolution de la surface réactive des échantillons frittés en cours de la dissolution.

Les résultats obtenus au cours de ce travail ont donc permis d'améliorer les connaissances et la compréhension de certains mécanismes de dissolution mis en jeu lors de l'étape de dissolution du combustible usé dans des conditions proches de celles associées à son retraitement. L'étude des vitesses de dissolution de  $\text{UO}_2$  dans certaines conditions de dissolution peu reportées dans la littérature a permis quant à elle d'obtenir de données de dissolution inédites. De plus, la mise en place d'une méthode de suivi *operando* de la dissolution couplée à la reconstruction 3D de la surface du matériau en cours de dissolution a permis d'accéder à des vitesses locales originales au sein de zones où la dissolution intervient préférentiellement.

Ce travail de thèse ouvre donc la voie à de nombreuses perspectives. Dans un premier temps et dans le but d'affiner les connaissances relatives au mécanisme de dissolution de  $\text{UO}_2$  en milieu nitrique, il apparaît nécessaire de corréler les résultats obtenus à l'évolution de la concentration des espèces azotées et notamment à celle de l'acide nitreux. En effet, cette étude permettrait de valider le mécanisme de dissolution proposé et de confirmer le rôle clef de cette espèce dans le mécanisme global de dissolution. La détermination des vitesses de dissolution dans des conditions contrôlées permettrait alors d'accéder à des paramètres cinétiques originaux, à inclure au sein d'un modèle cinétique de dissolution de  $\text{UO}_2$  prenant en compte le rôle de l'acide nitreux. Les résultats obtenus au cours de ce travail, notamment l'évolution de la perte de masse normalisée,  $N_L(U,t)$  lors de la mise en place du troisième régime catalysé, pourraient être simulés et servir de validation pour le modèle proposé. La même étude en présence des éléments platinoïde permettrait d'en expliquer le rôle catalytique, en particulier sur la production de  $\text{HNO}_2$ , et donc sur le mécanisme global de dissolution (**Figure 102**). Dans ce cadre, l'analyse précise de la concentration en éléments platinoïde en solution paraît nécessaire, l'utilisation de l'ICP-AES n'ayant pas permis de suivre l'évolution des concentrations en Ru, Rh et Pd au cours de la dissolution de  $\text{UO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ EP}$ . L'analyse de la composition chimique et l'identification précise des phases indissoutes constitue également un sujet de toute première importance. Il devrait être couplé à la préparation et à la caractérisation poussée d'un panel d'échantillons frittés de  $\text{UO}_2$  incorporant des teneurs variables d'éléments platinoïde, seuls ou en mélange. Il conviendrait notamment d'analyser plus particulièrement leur répartition et leur spéciation au sein des échantillons ce qui compléterait avantageusement les résultats obtenus au cours de ce travail.

Concernant les solutions solides  $U_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ , une étude spécifique de l'influence du taux d'incorporation en éléments lanthanide trivalents sur la durabilité chimique du matériau paraît également nécessaire. Compte tenu de la complexité chimique de tels solutions solides, une étude structurale précise visant à comprendre la spéciation des différents éléments (U, Ln dont Ce) au sein de ces solides s'avère nécessaire. L'objectif est notamment de trancher entre les différentes possibilités de compensation de charges au sein de la structure fluorine (incorporation de lacunes en oxygène et/ou présence d'uranium pentavalent) en fonction des conditions de préparation des oxydes mixtes.

En dernier lieu, l'étude des effets liés à l'incorporation des produits de fission sur les vitesses et les mécanismes de dissolution nécessite d'être complétée pour d'autres familles de produits de fission, notamment ceux localisés au sein de précipités d'oxydes dans le combustible usé. Parmi les produits de fission d'intérêt, il apparaît nécessaire de compléter les études relatives au rôle spécifique du molybdène (présent notamment sous forme d'oxydes en association ou non avec des éléments monovalents et/ou divalents ou de particules métalliques). L'étude de la spéciation de ces éléments dans la matrice  $UO_2$  en fonction de leur teneur et des conditions de préparation de composés modèles renfermant du molybdène s'avère donc cruciale et doit faire l'objet d'une étude à part entière. Enfin, les effets liés à la présence d'éléments monovalents (tels que Cs et Rb) ou divalents (tels que Sr et Ba) au sein de  $UO_2$  sur sa vitesse de dissolution mérite également d'être envisagée. Pour l'ensemble de ces études, la confrontation de mesures à l'échelle macroscopique (inventaires élémentaires au sein de la solution) et microscopique (suivi *operando* de l'interface solide/solution en cours de dissolution) contribuera, sans aucun doute, à une meilleure compréhension d'ensemble des mécanismes de dissolution mis en jeu. Dans ce cadre, l'évaluation des vitesses de dissolution par mesures à l'échelle microscopique peut néanmoins être encore améliorée. Il paraît notamment crucial de maintenir à l'interface solide/solution une surface de référence protégée de la dissolution permettant d'évaluer le retrait normal à la surface des grains.

## Références bibliographiques

- [1] H. Kleykamp, *Journal of Nuclear Materials*, **1985**, *131*, 221-246.
- [2] H. Kleykamp, *Nuclear technology*, **1987**, *80*, 412-422.
- [3] D. Horlait, N. Clavier, S. Szenknect, N. Dacheux, V. Dubois, *Inorganic Chemistry*, **2012**, *51*, 3868-3878.
- [4] F. Tocino, S. Szenknect, A. Mesbah, N. Clavier, N. Dacheux, *Progress in Nuclear Energy*, **2014**, *72*, 101-106.
- [5] F. Tocino, *Thèse de l'Université de Montpellier*, Contrôle microstructural des réactions rédox à l'interface solide/solution lors de la dissolution d'oxydes mixtes à base d'uranium (IV), **2015**.
- [6] D. Horlait, F. Tocino, N. Clavier, N. Dacheux, S. Szenknect, *Journal of Nuclear Materials*, **2012**, *429*, 237-244.

# **Annexes**



**Annexe A : ICP-AES**

Les déterminations de concentrations en ions lanthanides et en thorium relâchés en solution ont été réalisées par mesure ICP-AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry). Les mesures sont effectuées après dilution des prélèvements et étalonnage de l'appareil pour la détection des éléments visés à l'aide de solutions standards (préparées par dilution d'étalons SPEX et réparties sur une gamme de concentrations s'étendant de 0 à 40 mg.L<sup>-1</sup>). Les analyses ont été effectuées sur un Spectro Arcos EOP.

**Annexe B : Microscopie électronique à balayage**

La microscopie électronique à balayage (MEB) utilise un faisceau focalisé d'électrons monocinétique pour balayer la surface d'un matériau. L'interaction électrons-matière va générer divers types de particules et rayonnements qui seront recueillis par différents détecteurs pour imager et analyser le matériau. La collection des électrons secondaires va ainsi permettre de reconstruire une image de la surface de l'échantillon, la collection des électrons rétrodiffusés va permettre de mettre en évidence des contrastes locaux de composition tandis que l'analyse spectroscopique de l'énergie des rayonnements X émis par le matériau va renseigner sur la composition chimique de celui-ci. Le microscope électronique à balayage utilisé est de marque FEI et de modèle Quanta 200. Cet appareil possède plusieurs fonctions qui ont permis de réaliser une palette variée d'expérimentations. Ce MEB permet tout d'abord de travailler dans des conditions « classiques », c'est-à-dire sous vide secondaire (de l'ordre de 10<sup>-4</sup> Pa), l'absence de gaz permettant notamment de travailler sous des tensions d'accélération basses dans le but à la fois de préserver les échantillons fragiles (conditions de travail non destructives) et d'obtenir des informations d'extrême surface du matériau. Grâce à un système permettant de produire un gradient de pression entre le canon à électrons (10<sup>-7</sup> Pa) et la chambre expérimentale, il est possible de travailler dans une gamme de pression allant de 10 à 4000Pa sous différentes atmosphères (eau, gaz inerte, air...). Ce fonctionnement du MEB est appelé mode environnemental. L'ionisation du gaz dans la chambre permet de compenser les charges électriques qui s'accumulent en surface du matériau et qui gênent la réalisation d'images. Cette évacuation des charges électriques par le gaz permet l'étude en MEB sans préparation préalable (métallisation) de composés non ou peu conducteurs. L'intérêt particulier de l'utilisation des conditions environnementales réside également dans la conservation d'échantillons détruits sous vide ou en conditions sèches. Ainsi, en se plaçant à



des pressions supérieures à quelques centaines de Pascals en vapeur d'eau, et en refroidissant l'échantillon grâce à une platine Peltier entre 1 et 5°C, on se place à des valeurs proches de pression de vapeur saturante ce qui permet de préserver et d'observer des phases hydratées. Par ailleurs, dans l'enceinte du MEB, un four est également adaptable. Il est ainsi possible de suivre l'évolution d'un échantillon en température. Pour les conversions d'oxalates ici réalisées, des conditions proches des calcinations effectuées en four ont pu être appliquées. Les expérimentations sont réalisées sous une pression réduite (de l'ordre de 200 Pa d'air). Les rampes de montées en température appliquées sont de 20°C.min<sup>-1</sup> et des paliers d'environ 15 minutes sont réalisés, le temps de laisser l'échantillon se stabiliser à la température souhaitée puis d'enregistrer les clichés. Enfin ce microscope est également couplé à un analyseur chimique (mode EDS, pour Energy Dispersive Spectroscopy). Chaque élément chimique ayant sa propre signature spectrale, il est alors possible, en comparaison de spectres de composés standards de quantifier précisément la composition d'un matériau. Le détecteur utilisé pour réaliser les analyses EDS est un Bruker AXS X-Flash 5010. Préalablement, les échantillons indifféremment sous forme de poudre ou d'éclats de pastilles sont ainsi enrobés à l'aide de résine Epoxy, très finement polis, puis enfin métallisés au carbone.

### **Annexe C : Diffraction des rayons X sur poudre**

Les diffractogrammes X sur poudre des échantillons ont été enregistrés grâce à un diffractomètre Bruker D8 Advance (rayonnement Cu, K $\alpha$ 1,2,  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), équipé d'un détecteur linéaire Lynx-eye. Les diffractogrammes d'oxalates et d'oxydes ont été habituellement enregistrés en mode  $\theta$ -2 $\theta$  respectivement entre 5 et 55° et entre 15 et 80°, en considérant des pas de 0,01° et des temps d'intégration respectivement de 0,60 et 0,46 secondes par pas. L'affinement des paramètres de maille a été réalisé par la méthode Rietveld en utilisant la fonction de Thomson-Cox-Hastings (fonction pseudo-Voigt convoluée avec la fonction d'asymétrie due à la divergence axiale) dans le logiciel Fullprof.

### **Annexe D : Analyses thermogravimétriques**

La conversion thermique de plusieurs oxalates en oxydes a été suivie par ATD/ATG. L'appareil utilisé est un Setaram Setsys Evolution équipé d'un thermocouple en Pt/Pt-30%Rh. Après enregistrement du blanc du creuset en alumine, l'analyse est réalisée en programmant

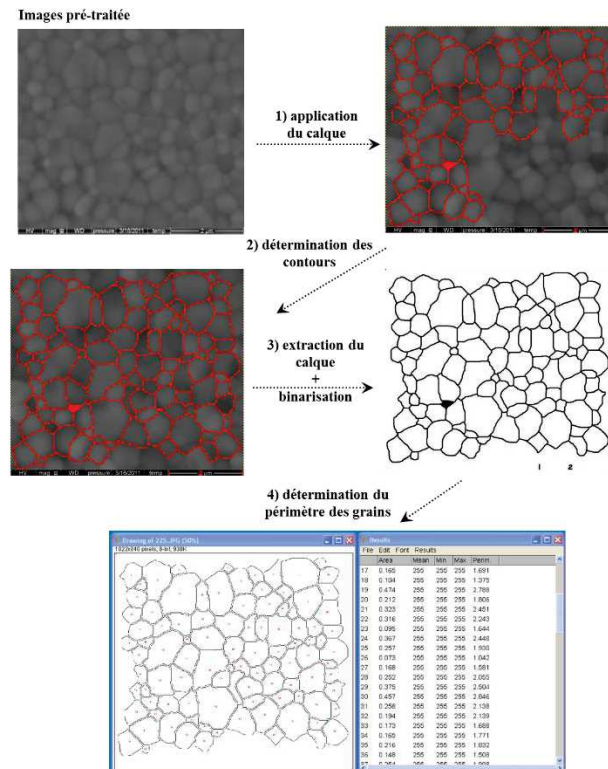
une montée en température de  $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à  $800^{\circ}\text{C}$  de manière se rapprocher des conditions employées lors de la conversion en four.

### **Annexe E : Taux de densification et pycnométrie**

Les pastilles cylindriques de 5 mm de diamètre ont été mises en forme en pressant de manière isostatique 150 à 200 mg de poudre par des pistons en carbure de tungstène. Une pression de 250 MPa est ensuite appliquée et maintenue quelques secondes. Après démoulage, le compact ainsi formé est placé dans une nacelle en alumine puis calciné indifféremment dans un four à moufles ou tubulaire pour procéder au frittage du composé. La détermination de la densification est réalisée par mesure de la densité « géométrique » (volume du fritté déterminé à l'aide d'un pied à coulisse électronique), comparée à la valeur de densité calculée à partir du volume de maille déterminé par affinement des résultats de diffraction des rayons X. Par la suite, la répartition de la porosité entre les porosités ouverte et fermée a été déterminée par pycnométrie à hélium réalisées à l'aide d'un appareil Micromeritics - AccuPyc II 1340.

### **Annexe F : Détermination de la taille des grains**

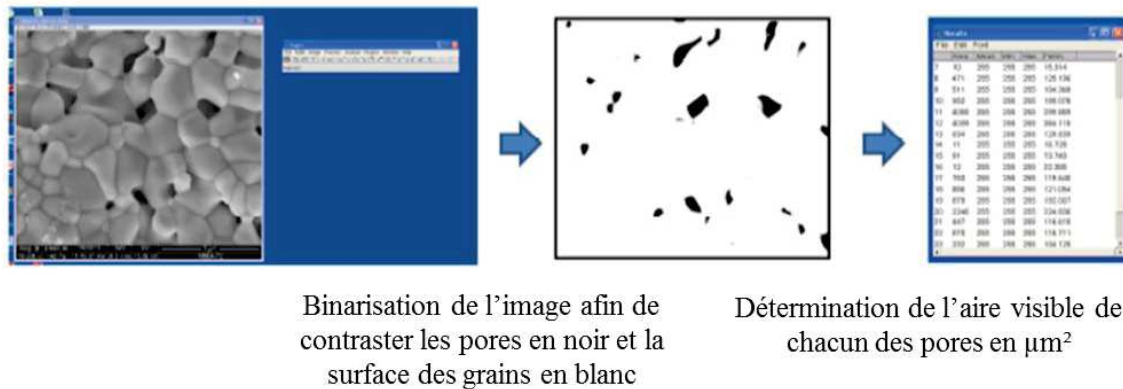
La taille moyenne de grains des a été déterminée par analyse de micrographies obtenues par MEB grâce au logiciel Fiji. La délimitation du contour des grains a été réalisée grâce au logiciel Gimp et la détermination du périmètre des grains a été obtenue grâce au logiciel Fiji. La procédure est résumée sur la **Figure 104**.



**Figure 104.** Procédure mise en place pour déterminer la répartition de la taille des grains.

## Annexe G : Détermination de la surface spécifique développée par les pastilles

Les échantillons frittés présentant le plus souvent de faibles surfaces spécifiques, une détermination par la méthode BET (**Annexe H**) s'est presque toujours avérée impossible. D'autre part, les estimations de la surface spécifique d'un fritté par détermination « géométrique » conduit à des sous-estimations de plusieurs ordres de grandeur, principalement car la surface des pores n'est pas prise en compte. Pour obtenir une estimation plus précise de la surface spécifique de tels échantillons, une méthode de calcul a été développée au sein du Laboratoire des Interfaces de Matériaux en Evolution (méthode SESAM). Elle est basée sur l'utilisation de données d'imagerie MEB et d'un logiciel de traitement d'image (ImageJ). Les premières étapes de cette méthode sont expliquées dans la **Figure 105** ci-après.



**Figure 105.** Démarche de détermination de la surface spécifique d'un fritté à partir d'analyses d'image MEBE par la méthode SESAM.

A l'issue du traitement, les aires visibles des pores sont ainsi déterminées. En posant l'hypothèse que tous les pores sont cylindriques et que leur hauteur est égale à leur diamètre, on peut ainsi en déduire l'aire de chaque pore contenu dans l'image. A partir des mesures de masse, de porosité, de diamètre et de hauteur de la pastille, il est alors possible de déduire la surface réactive de l'objet.

#### Annexe H : Détermination de la surface spécifique développée par les poudres

Les mesures de surface spécifique par la méthode BET (Brunauer-Emmet-Teller) ont été accomplies par adsorption/désorption de diazote  $\text{N}_2$  à 77K indifféremment sur deux appareillages Micromeritics TRISTAR et ASAP 2020 en réalisant des isothermes 10 points. Pour des quantités de produit limitées et/ou des surfaces spécifiques attendues faibles, l'utilisation de l'appareil ASAP 2020 a été privilégiée en utilisant l'adsorption de krypton.



# **Résumé et abstract**

### Résumé :

L'étape de dissolution des combustibles nucléaires usés, réalisée en milieu nitrique concentré, est complexe notamment du fait de leur complexité chimique et microstructurale à l'issue de leur passage en réacteur. Ainsi, la présence de produits de fission (PF) localisés au sein des différentes phases cristallines constitutives du combustible usé peut impacter la vitesse de dissolution. Dans ce cadre, trois systèmes représentatifs du matériau combustible initial  $\text{UO}_2$ , de  $\text{UO}_2$  contenant des PF dissous au sein de la phase fluorine ou formant des précipités métalliques ont été obtenus par conversion de précurseurs préparés par voie humide (oxalate, hydroxyde). Pour chaque système, des pastilles denses et de microstructures proches de celle retrouvée au sein du combustible usé ont été préparées à l'issue d'une étape de mise en forme suivie d'un traitement thermique à haute température.

L'étude multiparamétrique de la dissolution (approche macroscopique) conduite dans plusieurs solutions d'acide nitrique et à diverses températures a souligné l'impact important joué par la composition chimique sur la durabilité chimique des échantillons. Ainsi, l'incorporation d'éléments lanthanide a conduit à une augmentation de la vitesse de dissolution par rapport à l'échantillon  $\text{UO}_2$  de référence, laquelle est demeurée largement inférieure à celle relevée en présence d'éléments platinoïde. Par ailleurs, les effets de l'acidité et de la température du milieu sur la vitesse de dissolution ont été examinés et des modifications significatives dans le mécanisme de dissolution prépondérant ont été suggérées pour des concentrations d'acide nitrique supérieures à  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Pour les trois systèmes sélectionnés, l'évolution de l'interface solide/solution a également été suivie en cours de dissolution à travers une étude *operando*, réalisée par Microscopie Electronique à Balayage en mode Environnemental (approche microscopique). En présence d'éléments lanthanide ou à proximité des éléments platinoïde métalliques, ce suivi a démontré l'existence de zones de dissolution préférentielles dont les joints de grains et les jonctions triples. Le couplage des résultats obtenus à travers ces deux approches a permis de fournir des données complémentaires en vue d'une meilleure compréhension des mécanismes de dissolution mis en jeu en présence des différents PF considérés.

### Abstract:

The dissolution of spent nuclear fuels, performed in concentrated nitric acid solution, is a complex process due to some chemical and microstructural heterogeneities. As instance, the presence of Fission Products (FP) in various phases constitutive of spent nuclear fuels can affect the chemical durability of the materials. In this context, three systems of interest representing fresh  $\text{UO}_2$  used as reference material, and  $\text{UO}_2$  doped with FP products dissolved in the fluorite structure (lanthanide elements) or incorporated as metallic precipitates (platinoids) were prepared by oxalic or hydroxide precipitation. Dense pellets with microstructure representative for spent nuclear fuel were prepared through sintering step at high temperature.

The multiparametric study of the dissolution (macroscopic approach) was developed by varying independently several parameters. While incorporation of lanthanide elements induced a significant increase of the normalized dissolution rates, it remained lower compared to that observed for platinoids. Moreover, increase of nitric acid concentration or temperature led to the decrease of the chemical durability of the prepared materials. Additionally, significant modification of the preponderant mechanism of dissolution occurred for nitric acid concentration higher than  $0.5 \text{ mol.L}^{-1}$ .

For the three selected systems, the monitoring of the evolving solid/solution interface (microscopic approach) was performed *operando* by Environmental Scanning Electron Microscopy. Compared to pure  $\text{UO}_2$ , the presence of FP (lanthanide elements or metallic platinoids) induced preferential dissolution of grain boundaries and triple junctions. Coupling the results obtained from micro- and macroscopic approaches led to complementary data of strong interest in order to improve the understanding of the role of FP during the dissolution of  $\text{UO}_2$ .