



**HAL**  
open science

# Contrôle microstructural des réactions rédox à l'interface solide/solution lors de la dissolution d'oxydes mixtes à base d'uranium (IV)

Florent Tocino

► **To cite this version:**

Florent Tocino. Contrôle microstructural des réactions rédox à l'interface solide/solution lors de la dissolution d'oxydes mixtes à base d'uranium (IV). Matériaux. Université Montpellier, 2015. Français. NNT : 2015MONT247 . tel-02107707

**HAL Id: tel-02107707**

**<https://theses.hal.science/tel-02107707>**

Submitted on 23 Apr 2019

**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

UNIVERSITE MONTPELLIER

Préparée au sein de l'école doctorale 459 : Sciences Chimiques Balard

Et de l'unité de recherche : Institut de Chimie Séparative de Marcoule  
(ICSM)

Spécialité : Chimie des matériaux

Présentée par Florent Tocino

**Contrôle microstructural des réactions  
rédox à l'interface solide/solution lors de la  
dissolution d'oxydes mixtes à base  
d'uranium (IV)**

Soutenance prévue le 14/12/2015 devant le jury composé de

Pr. Nicolas Dacheux, Professeur, Université Montpellier	Directeur de thèse
Dr. Guillaume Heisbourg, Ingénieur, Centre R&D EDF	Examineur
Dr. Claire Le Naour, Chargée de recherche, IPNO	Rapporteur
Dr. Philippe Moisy, Directeur de recherche, CEA Marcoule	Examineur
Dr. Nathalie Moncoffre, Directrice de recherche, IPNL	Rapporteur
Pr. Jerzy Zajac, Professeur, Université Montpellier	Examineur
Dr. Stéphane Grandjean, Ingénieur, CEA Marcoule	Invité
Dr. Stéphanie Szenknect, Ingénieur, CEA Marcoule	Invitée



**“The problem is not the problem.  
The problem is your attitude about the problem.”**

**Captain Jack Sparrow**



# Remerciements

Je remercie tout d'abord le professeur **Nicolas Dacheux** qui a dirigé mon travail de thèse au sein du Laboratoire des Interfaces de Matériaux en Évolution. Il m'est très difficile d'exprimer toute la gratitude que j'éprouve envers cette personne remarquable d'une efficacité redoutable, qui reste toujours disponible pour ses étudiants malgré sa charge de travail.

Naturellement je tiens à exprimer toute ma gratitude envers le docteur **Stéphanie Szenknect** qui a encadré ce travail de thèse au quotidien. Une personne toujours de bonne humeur, très riieuse et disposant de qualités scientifiques exceptionnelles.

Je tiens également à remercier les autres permanents du laboratoire. Le docteur **Nicolas Clavier**, toujours disponible et altruiste, qui sait toujours se mettre au niveau des étudiants. Le docteur **Adel Mesbah** adepte de la remarque cynique mais pertinente. Et enfin le docteur **Laurent Claparède**, le dernier mais pas des moindres, puisqu'il m'a « tout appris » alors que je n'étais que stagiaire et lui doctorant.

J'adresse des remerciements sincères aux docteurs **Claire Le Naour** et **Nathalie Moncoffre** pour avoir accepté d'être rapporteur de ce manuscrit, ainsi qu'au professeur **Jerzy Zajac** et aux docteurs **Guillaume Heisbourg** et **Philippe Moisy** pour avoir fait partie de mon jury de soutenance.

Tout ce travail n'aurait pu être réalisé sans l'aide des nombreuses personnes gérant les divers appareillages que j'ai eu la chance d'utiliser, mes sincères remerciements s'adressent donc à : Mme **Véronique Dubois** et au docteur **Tony Chave** (ICP-AES), M. **Bruno Corso** (DRX). En ce qui concerne les travaux de microscopie électronique et de spectroscopie, je tiens à remercier M. **Johann Ravaux**, M. **Henri-Pierre Brau** et le docteur **Renaud Podor**.

J'adresse également mes remerciements aux personnes ayant participé aux nombreuses collaborations de ce travail de thèse : les docteurs **Martina Klinkenberg** et **Stefan Neumeier** de l'Institut de Recherche sur le Climat et l'Énergie de Jülich (réalisation des lames minces), les docteurs **Guillaume Wang**, **Jaysen Nelayah** et **Christian Ricolleau** de l'Université Paris VII (expériences de MET-HR et EELS) et enfin le docteur **Xavier Le Goff** et M. **Julien Favrichon** (développement du logiciel SIP2D).

Je voudrais par ailleurs remercier les stagiaires, que j'ai eu l'occasion d'encadrer de près ou de loin, pour leur participation. M. **Ilyès Ben Kacem**, M. **Paul-Henri Imbert** et M. **Anthony Delannoy**.

Un grand merci à tous mes camarades (ex)thésards pour tous ces bons moments : les docteurs **Fanny**, **Julien**, **Rémi** et **Alvaro** ainsi que **Violaine**, **Kévin**, **Bertrand**, **Théo**, **Clémence**, **Benoit** et **Matthieu**.

J'aimerais remercier l'ensemble du personnel de l'ICSM pour sa sympathie et la bonne ambiance (de travail) qu'il instaure au quotidien.

Enfin je souhaite associer à ces remerciements toutes les personnes qui partagent ma vie et qui m'ont soutenu durant ces trois ans. Mes parents et mes amis, sans qui rien n'aurait été possible.

# **SOMMAIRE**



# Table des matières

<b>Introduction .....</b>	<b>1</b>
<b>I. Synthèses et caractérisations des oxydes mixtes d'actinides et de lanthanides .....</b>	<b>5</b>
I.1. État de l'art.....	5
I.1.1. Méthodes de synthèse des oxydes mixtes répertoriées dans la littérature.....	5
I.1.2. Oxalates d'éléments actinides et lanthanides : domaine d'existence et structure des solutions solides .....	9
I.1.3. Conversion thermique des précurseurs oxalates.....	12
I.1.4. Dioxydes d'éléments actinides et lanthanides .....	15
I.1.5. Mise en forme et densification des oxydes par frittage .....	16
I.2. Synthèses et caractérisations des oxydes mixtes d'actinides et de lanthanides.....	17
I.2.1. Synthèses et caractérisations des oxydes pulvérulents .....	17
I.2.2. Frittage et caractérisations des pastilles.....	27
I.2.3. Caractérisations fines des oxydes préparés .....	38
<b>II. Dissolution d'oxydes mixtes à base d'uranium et de thorium, paramètres physico-chimiques .....</b>	<b>61</b>
II.1. Description générale des mécanismes de dissolution et formalisme cinétique .....	61
II.1.1. Définition des grandeurs utilisées pour l'étude macroscopique de la cinétique de dissolution.....	62
II.1.2. Paramètres influençant la dissolution d'un matériau .....	65
II.1.3. Dissolution des pôles purs (UO <sub>2</sub> et ThO <sub>2</sub> ) et de l'oxyde mixte (U/Th)O <sub>2</sub> : État de l'art.....	68
II.2. Protocoles expérimentaux de dissolution .....	76
II.2.1. Dissolution en conditions statiques .....	76
II.2.2. Dissolution en conditions dynamiques.....	77
II.3. Étude de la dissolution des échantillons pulvérulents.....	79
II.3.1. Influence de la teneur en uranium .....	80
II.3.2. Influence de l'acidité.....	83

II.3.3. Influence de la température .....	88
II.4. Étude de la dissolution des échantillons frittés .....	94
II.4.1. Influence de l'acidité .....	94
II.4.2. Influence de la température .....	97
II.4.3. Influence du milieu de dissolution .....	99
II.4.4. Influence de l'acide nitreux .....	102
<b>III. Influence des paramètres microstructuraux sur la dissolution d'oxydes mixtes à base d'uranium et de thorium.....</b>	<b>115</b>
III.1. Influence du taux de densification .....	117
III.2. Évolution de la surface réactive en cours de dissolution .....	121
III.2.1. Cas d'un échantillon fritté de $U_{0,5}Th_{0,5}O_2$ .....	122
III.2.2. Cas d'un échantillon fritté de $U_{0,75}Th_{0,25}O_2$ .....	132
III.3. Influence de l'hétérogénéité cationique .....	137
III.4. Évolution de l'interface solide/solution lors de la dissolution d'un échantillon fritté hétérogène.....	144
<b>IV. Dissolution d'oxydes mixtes <math>M^{IV}_{1-x}M^{III}_xO_z</math>.....</b>	<b>155</b>
IV.1. Etude comparative de la dissolution de $Th_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$ , de $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$ et de $U_{0,75}Gd_{0,25}O_{1,875}$ .....	156
IV.2. Dissolution des échantillons frittés de $M^{IV}_{1-x}M^{III}_xO_z$ .....	158
IV.2.1. Influence de l'acidité sur la durabilité chimique .....	158
IV.2.2. Influence de la température sur la durabilité chimique .....	163
IV.2.3. Influence de la nature de l'acide sur la durabilité chimique.....	164
IV.2.4. Influence de l'hétérogénéité cationique sur la durabilité chimique.....	169
IV.3. Étude de la dissolution des solutions solides $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$ .....	173
IV.4. Dissolution des échantillons frittés de $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$ .....	175
IV.4.1. Influence de l'acidité .....	175
IV.4.2. Influence de la température.....	178
IV.4.3. Influence de la nature du milieu de dissolution .....	179
IV.4.4. Influence de l'hétérogénéité cationique.....	182
<b>Conclusion.....</b>	<b>193</b>

## Index des figures

- Figure 1. Analyses par microsonde de Castaing de la microstructure de MO<sub>x</sub> obtenus par différentes méthodes de fabrication : MIMAS (11% en Pu) (A), COCA (6% en Pu) (B) et coprécipitation oxalique (27,5% en Pu) (C) [11] (les zones riches en Pu sont plus claires)..... 7
- Figure 2. Représentation des structures cristallines des oxalates d'uranium U(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 6H<sub>2</sub>O (A) et U(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O (B), (U●, C●, O●). ..... 10
- Figure 3. Représentation de la structure cristalline P2<sub>1</sub>/c des oxalates de type Ln<sup>III</sup>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>1,5</sub>, 5H<sub>2</sub>O (Ln = La à Er), (Ln●, C●, O●). ..... 10
- Figure 4. Représentation de la structure cristalline de M<sub>1-x</sub>An<sup>IV</sup><sub>1-x</sub>Ln<sup>III</sup><sub>x</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2,5</sub>, nH<sub>2</sub>O (P6<sub>3</sub>/mmc) (M●, C●, O●, An ou Ln●). ..... 11
- Figure 5. Représentation de la structure fluorine des dioxydes AnO<sub>2</sub> (An = Th, U, Am ou Pu) et de CeO<sub>2</sub>..... 15
- Figure 6. Représentation schématique des différentes étapes du frittage en fonction de la durée du traitement thermique [81]. ..... 17
- Figure 7. Observations par MEBE des échantillons de U<sub>0,75</sub>Th<sub>0,25</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, nH<sub>2</sub>O (A), (H<sub>3</sub>O)<sub>0,25</sub>U<sub>0,75</sub>Ce<sub>0,25</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, nH<sub>2</sub>O (B), (H<sub>3</sub>O)<sub>0,25</sub>U<sub>0,75</sub>Nd<sub>0,25</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, nH<sub>2</sub>O (C) et (H<sub>3</sub>O)<sub>0,25</sub>Th<sub>0,75</sub>Nd<sub>0,25</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, nH<sub>2</sub>O (D). ..... 20
- Figure 8. Diagrammes DRX obtenus à l'issue de la synthèse de U<sub>0,75</sub>Th<sub>0,25</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, nH<sub>2</sub>O (A) et (H<sub>3</sub>O)<sub>0,25</sub>U<sub>0,75</sub>Ce<sub>0,25</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, nH<sub>2</sub>O (B) par coprécipitation oxalique (✖ : données expérimentales, — : diagramme calculé, — : résidus). ..... 21
- Figure 9. Résultats d'une analyse thermogravimétrique obtenue lors de la conversion thermique de (H<sub>3</sub>O)<sub>0,25</sub>U<sub>0,75</sub>Ce<sub>0,25</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, nH<sub>2</sub>O..... 22
- Figure 10. Observations par MEBE des poudres de U<sub>0,75</sub>Th<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> (A), de U<sub>0,75</sub>Ce<sub>0,25</sub>O<sub>2-y</sub> (B), de U<sub>0,75</sub>Nd<sub>0,25</sub>O<sub>1,875</sub> (C) et Th<sub>0,75</sub>Nd<sub>0,25</sub>O<sub>1,875</sub> (D). ..... 25
- Figure 11. Diagrammes DRX obtenus pour les oxydes U<sub>0,75</sub>Th<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> (A), U<sub>0,75</sub>Ce<sub>0,25</sub>O<sub>2-y</sub> (B), U<sub>0,75</sub>Nd<sub>0,25</sub>O<sub>1,875</sub> (C) et Th<sub>0,75</sub>Nd<sub>0,25</sub>O<sub>1,875</sub> (D) (✖ : données expérimentales, — : diagramme calculé, — : résidus). ..... 26
- Figure 12. Observations par MEBE des frittés de U<sub>0,75</sub>Th<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> (A), U<sub>0,75</sub>Ce<sub>0,25</sub>O<sub>2-y</sub> (B), U<sub>0,75</sub>Nd<sub>0,25</sub>O<sub>1,875</sub> (C) et Th<sub>0,75</sub>Nd<sub>0,25</sub>O<sub>1,875</sub> (D). ..... 29
- Figure 13. Résultats issus de l'évaluation de la distribution cationique par cartographies X-EDS réalisées sur les frittés U<sub>0,75</sub>Th<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> (centrée : (A1), intégrée et normalisée : (A2)), U<sub>0,75</sub>Ce<sub>0,25</sub>O<sub>2-y</sub> (centrée : (B1), intégrée et normalisée : (B2)), U<sub>0,75</sub>Nd<sub>0,25</sub>O<sub>1,875</sub> (centrée : (C1), intégrée et normalisée : (C2)) et Th<sub>0,75</sub>Nd<sub>0,25</sub>O<sub>1,875</sub> (centrée : (D1), intégrée et normalisée : (D2)). ..... 31

Figure 14. Résultats issus de l'évaluation de la distribution cationique par cartographies X-EDS réalisées sur les frittés $U_{0,75}Th_{0,25}O_2$ « hétérogène » (centrée : (A1), intégrée et normalisée : (A2)), $U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$ « hétérogène » (centrée : (B1), intégrée et normalisée : (B2)), $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$ « hétérogène » (centrée : (C1), intégrée et normalisée : (C2)) et $Th_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$ « hétérogène » (centrée : (D1), intégrée et normalisée : (D2)). Les courbes des composés homogènes sont rappelées en traits pleins sur les figures (A1), (B1), (C1) et (D1). .....	34
Figure 15. Cliché obtenu en mode BSE (A) et cartographie X-EDS (B) de la même zone du composé $U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$ « hétérogène », uranium (rouge) et cérium (bleu).....	35
Figure 16. Micrographies obtenues par MEBE d'oxalates mixtes $Th_{0,5}U_{0,5}(C_2O_4)_2, 2H_2O$ préparés par voie hydrothermale (A) et par coprécipitation directe (B). .....	36
Figure 17. Micrographies obtenues par MEBE d'oxydes mixtes obtenus par coprécipitation (II) puis calcination à 500°C: échantillon non broyé (A) et broyé (B). .....	37
Figure 18. Analyse de la répartition cationique au sein des échantillons de $U_{0,5}Th_{0,5}O_2$ préparés selon les 5 axes, non broyé (A) et broyé (B). Axe I (—), Axe II (—), Axe III (—), Axe IV (—) et Axe V (—). .....	38
Figure 19. Clichés MET-HR des oxydes de $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$ (A) et $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$ (B) calcinés à 500°C.....	40
Figure 20. Distribution des tailles des particules des oxydes de $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$ (A) et $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$ (B) calcinés à 500°C.....	40
Figure 21. Découpe automatique de la lame, vue par FIB (A), vue par MEB (B). Découpe extérieure, vue par FIB +10° (C) et extraction par l'aiguille (D).....	42
Figure 22. Lame brute (A), lame en cours d'amincissement (B), lame finale (détecteur InLens) (C) et lame finale (détecteur SE2) (D).....	43
Figure 23. Cliché obtenu par MET-HR sur une lame mince de $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$ (A), et zoom sur le joint de grain (B). .....	44
Figure 24. Image HAADF obtenue lors de l'observation de la lame FIB $U_{0,75}Th_{0,25}O_2$ .....	45
Figure 25. Cliché MET (A) et profil X-EDS (B) obtenus lors de l'analyse de la lame mince du solide $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$ . .....	46
Figure 26. Spectre EELS enregistré sur un grain du composé $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$ . Pics $M_5$ et $M_4$ de l'uranium. ....	48
Figure 27. Spectre EELS enregistré sur un grain du composé $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$ après traitement mathématique. Pics $[M_5]$ et $[M_4]$ de l'uranium. ....	49
Figure 28. Spectre EELS enregistré sur un grain du composé $U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$ . Pics $M_5$ et $M_4$ du cérium et spectres de référence [95].....	50
Figure 29. Représentation schématique de l'évolution de la perte de masse normalisée lors de la dissolution d'un matériau céramique réfractaire [20]. .....	64

- Figure 30. Diagrammes potentiels = f(pH) de l'uranium (A) et de l'acide nitrique (B) [39]. . 69
- Figure 31. Photographie de réacteurs de dissolution et d'une étuve utilisés pour les tests de dissolution réalisés en mode statique (HNO<sub>3</sub> 2 M, T=90°C). ..... 77
- Figure 32. Photographie du dispositif expérimental et schéma du réacteur utilisé dans les expériences de dissolution réalisées en conditions dynamiques. .... 79
- Figure 33. Pertes de masses normalisées obtenues lors de la dissolution de Th<sub>1-x</sub>U<sub>x</sub>O<sub>2</sub> dans HNO<sub>3</sub> 2 M à 60°C. x = 0,16 ; 0,23 ; 0,33 (A) et x = 0,52 ; 0,71 (B) [30]. ..... 81
- Figure 34. Évolution des pertes de masse normalisées N<sub>L</sub>(U) (■) et N<sub>L</sub>(Th) (●) obtenues lors de la dissolution de Th<sub>0,25</sub>U<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub> dans HNO<sub>3</sub> 1 M à 60°C. .... 83
- Figure 35. Variation de log R<sub>L,0</sub> (i) en fonction de - log (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) lors de la dissolution de Th<sub>1-x</sub>U<sub>x</sub>O<sub>2</sub> à 60°C : (x = 0,16 ; Th : □ et U : ■) - (x = 0,52 ; Th : ◇ et U : ◆) - (x = 0,75 ; Th : ○ et U : ●) - (x = 1 ; U : ★) ainsi que Th<sub>0,81</sub>Ce<sub>0,19</sub>O<sub>2</sub> utilisé comme solide de référence (Th : △ et Ce : ▲). Les données entourées mettent en évidence un décalage par rapport à la tendance linéaire attribué soit à la saturation des sites réactifs (forte acidité), soit à la précipitation du thorium (faible acidité) [30]. ..... 86
- Figure 36. Variation de R<sub>L,0</sub> (U) (■) et (Th) (■) en fonction de la température, lors de la dissolution de Th<sub>0,48</sub>U<sub>0,52</sub>O<sub>2</sub> dans HNO<sub>3</sub> 2 M. .... 89
- Figure 37. Variation de Ln (R<sub>L,0</sub>(i)) (i = U : symboles pleins, Th : symboles vides) en fonction de l'inverse de la température lors de la dissolution de Th<sub>1-x</sub>U<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (x = 0,16 ; 0,52 ; 0,75 et 1) dans HNO<sub>3</sub> 2 M [30]. Résultats obtenus pour Th<sub>0,81</sub>Ce<sub>0,19</sub>O<sub>2</sub> en tant que matériau de référence [13] car peu sensible aux réactions redox dans les conditions expérimentales de cette étude. 91
- Figure 38. Variations des rapports R<sub>L,0</sub> (Th)/R<sub>L,0</sub> (Th, x = 0,16) (A) et R<sub>L,0</sub> (U)/R<sub>L,0</sub> (U, x = 0,16) (B) observés lors de la dissolution des solutions solides Th<sub>1-x</sub>U<sub>x</sub>O<sub>2</sub> dans HNO<sub>3</sub> 2 M en fonction de la température. .... 93
- Figure 39. Évolution des pertes de masses normalisées (A) et des vitesses instantanées (B) obtenues lors de la dissolution de U<sub>0,75</sub>Th<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> dans HNO<sub>3</sub> 0,1 mol.L<sup>-1</sup> à T = 22°C. (uranium (■) et thorium (■)). ..... 95
- Figure 40. Variation de log(R<sub>L</sub>(U)) en fonction de - log(H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) relevée lors de la dissolution d'échantillons frittés (■) et pulvérulents (extrapolation) (▲) de U<sub>0,75</sub>Th<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> en milieu nitrique à température ambiante. .... 96
- Figure 41. Variation de Ln(R<sub>L</sub>(U)) en fonction de l'inverse de la température relevée lors de la dissolution des frittés de U<sub>0,75</sub>Th<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> (■) et des poudres (●) dans HNO<sub>3</sub> 2 M à différentes températures. .... 98
- Figure 42. Évolution des pertes de masses normalisées N<sub>L</sub>(i) obtenues lors de la dissolution de U<sub>0,75</sub>Th<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M (A) et HCl 0,5 M (B) à température ambiante. U (■) et Th (■). ..... 99
- Figure 43. Variations de log(R<sub>L</sub>(M<sup>IV+</sup>)) en fonction de -log(H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) relevées lors de la dissolution d'échantillons de U<sub>0,75</sub>Th<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> en milieu nitrique (■), sulfurique (□) et chlorhydrique (⊠) à 22°C. .... 101

- Figure 44. Évolution des pertes de masses normalisées relevées lors de la dissolution de pastilles frittées de  $U_{0,75}Th_{0,25}O_2$  dans  $HNO_3$  0,1 M (●) et 1 M (●) en présence d'hydrazine. .... 102
- Figure 45. Évolution de  $N_L(U)$  relevées lors de la dissolution de pastilles frittées de  $U_{0,75}Th_{0,25}O_2$  dans  $HCl$  0,1 M en présence de concentrations croissantes de nitrite de sodium :  $C_{NaNO_2} = 1 \times 10^{-2} M$  (▲),  $2 \times 10^{-2} M$  (▲) et  $3 \times 10^{-2} M$  (▲) (A). Schéma représentatif du rôle des ions nitrite sur les vitesses de dissolution (B)..... 104
- Figure 46. Variation des vitesses de dissolution normalisées relevées lors de la dissolution de pastilles frittées de  $U_{0,75}Th_{0,25}O_2$  dans  $HCl$  0,1 M en fonction de la concentration de  $NaNO_2$  de la solution de dissolution. .... 105
- Figure 47. Micrographies réalisées par MEBE des pastilles frittées à 1300°C (A), 1400°C (B) et 1500°C (C) [32]. .... 118
- Figure 48. Évolution des pertes de masses (A) et des pertes de masses normalisées  $N_L(Th)$  (B) et  $N_L(U)$  (C) lors de la dissolution dans  $HNO_3$  2 M à 90°C d'échantillons frittés de  $Th_{0,84}U_{0,16}O_2$  préparés à 1300°C (▲), 1400°C (●) et 1500°C (■) ..... 120
- Figure 49. Évolution des pertes de masses normalisées  $N_L(U)$  (■) et  $N_L(Th)$  (■) relevées lors de la dissolution d'un échantillon fritté de  $Th_{0,5}U_{0,5}O_2$  dans  $HNO_3$  2M à 90°C..... 123
- Figure 50. Observations par MEBE de la surface d'un échantillon fritté de  $Th_{0,5}U_{0,5}O_2$  en cours de dissolution ( $HNO_3$  2M,  $T=90^\circ C$ )..... 124
- Figure 51. Évolution des pertes de masses normalisées  $N_L(U)$  (■) et  $N_L(Th)$  (■) relevées lors de la dissolution de  $Th_{0,5}U_{0,5}O_2$  dans  $HNO_3$  2M à 90°C et de la surface spécifique déterminée par la méthode SESAM (★). Représentation du polynôme du second degré associé (—) et des pertes de masses normalisées  $N_L(U)$  (■) et  $N_L(Th)$  (■) corrigées en fonction de l'évolution de la surface spécifique. .... 125
- Figure 52. Comparaison des vitesses de dissolution des zones d'intérêt de l'échantillon fritté de  $Th_{0,5}U_{0,5}O_2$  lors de sa dissolution dans  $HNO_3$  2 M à 90°C. .... 126
- Figure 53. Traitement d'une image MEBE (A) par le logiciel SIP2D (B). Identification des joints de grains (repérés en rouge), pores intra granulaires (vert), pores inter granulaires (bleu) et grains (noir). .... 127
- Figure 54. Évolution des aires relatives (2D) des zones d'intérêt lors de la dissolution d'un échantillon fritté de  $Th_{0,5}U_{0,5}O_2$  dans  $HNO_3$  2 M à 90°C : pores intra granulaires (■), pores inter granulaire (■), joints de grains (■) et grains (■)..... 128
- Figure 55. Évolution des aires « réelles » des zones d'intérêt lors de la dissolution d'un échantillon fritté de  $Th_{0,5}U_{0,5}O_2$  dans  $HNO_3$  2 M à 90°C : aires associées aux pores intra granulaires (■), aux pores inter granulaire (■), aux joints de grains (■) et aux grains (■). ... 129
- Figure 56. Évolution de la surface réactive sur une même micrographie déterminée par les méthodes SESAM (■) et SIP2D (■)..... 130
- Figure 57. Pertes de masse normalisées (exprimées en  $g.m^{-2}$ ) associées aux pores intra granulaires (■), aux pores inter granulaires (■) et aux joints de grains (■). .... 131

- Figure 58. Évolution des pertes de masses normalisées  $N_L(U)$  (■) et  $N_L(Th)$  (■) relevées lors de la dissolution d'un échantillon fritté de  $U_{0,75}Th_{0,25}O_2$  dans  $HNO_3$  4 M à  $22^\circ C$ . ..... 132
- Figure 59. Observations par MEBE ( $\times 10\ 000$ ) de la surface d'un échantillon fritté de  $U_{0,75}Th_{0,25}O_2$  au cours de sa dissolution dans  $HNO_3$  4 M à  $22^\circ C$ . ..... 133
- Figure 60. Évolution de la surface spécifique déterminée par la méthode SESAM de l'échantillon fritté de  $U_{0,75}Th_{0,25}O_2$  relevée lors de sa dissolution dans  $HNO_3$  4 M à  $22^\circ C$ . . 134
- Figure 61. Évolution des pertes de masses normalisées  $N_L(U)$  (■) et  $N_L(Th)$  (■) relevées lors de la dissolution d'une pastille de  $U_{0,75}Th_{0,25}O_2$  dans  $HNO_3$  4 M à  $22^\circ C$  et évolution des pertes de masses normalisées  $N_L(U)$  (■) et  $N_L(Th)$  (■) corrigées de l'évolution de la surface réactive. .... 135
- Figure 62. Variation du rapport  $S_{spé}/S_0$  en fonction du pourcentage de solide dissous, déterminé lors de la dissolution d'échantillons frittés de  $U_{0,5}Th_{0,5}O_2$  (■) et de  $U_{0,75}Th_{0,25}O_2$  (■). ..... 136
- Figure 63. Évolution des pertes de masses normalisées  $N_L(U)$  (■) et  $N_L(Th)$  (■) relevées lors de la dissolution d'un échantillon fritté  $U_{0,75}Th_{0,25}O_2$  présentant une hétérogénéité importante dans  $HNO_3$  4 M à  $T = 22^\circ C$ . ..... 137
- Figure 64. Variation de  $\log(R_L(U))$  en fonction de  $-\log(H_3O^+)$  relevée lors de la dissolution d'un échantillon hétérogène (U : ■, Th : ■) de  $U_{0,75}Th_{0,25}O_2$  en milieu nitrique à température ambiante. (Rappel des valeurs pour le composé homogène U : ■, Th : ■). ..... 139
- Figure 65. Évolution des pertes de masses normalisées  $N_L(U)$  observées lors de la dissolution dans  $HNO_3$  2 M à  $90^\circ C$  d'échantillons frittés de  $Th_{0,5}U_{0,5}O_2$  préparés par différents axes : axe V (■), axe IV (■), axe III (■), axe II (■) et axe I (■) et ayant subi des étapes de broyage préalable à l'étape de frittage (A) ou non (B). ..... 141
- Figure 66. Évolution des pertes de masses normalisées  $N_L(Th)$  observées lors de la dissolution dans  $HNO_3$  2 M à  $90^\circ C$  d'échantillons frittés de  $Th_{0,5}U_{0,5}O_2$  préparés par différents axes : axe V (■), axe IV (■), axe III (■), axe II (■) et axe I (■) et ayant subi des étapes de broyage préalable à l'étape de frittage (A) ou non (B). ..... 141
- Figure 67. Évolution des pertes de masses normalisées  $N_L(U)$ (■) et  $N_L(Th)$  (■) relevées lors de la dissolution d'un échantillon fritté de  $Th_{0,5}U_{0,5}O_2$  dans  $HNO_3$  2 M à température ambiante. .... 144
- Figure 68. Suivi *operando* par cartographie X-EDS réalisé lors de la dissolution d'un échantillon fritté de  $Th_{0,5}U_{0,5}O_2$  hétérogène dans  $HNO_3$  2 M, à température ambiante. Échantillon initial (A), échantillon altéré pendant 1 heure 30 (B), 3 heures (C) et 5 heures (D). ..... 145
- Figure 69. Évolution de la fraction massique en uranium (■) observée au cours de la dissolution d'un échantillon fritté de  $Th_{0,5}U_{0,5}O_2$  dans  $HNO_3$  2 M, à température ambiante et ajustement des données (—)..... 146
- Figure 70. Évolution des pertes de masses normalisées  $N_L(U)$ (■) et  $N_L(Th)$  (■) relevées lors de la dissolution de  $Th_{0,5}U_{0,5}O_2$  dans  $HNO_3$  2 M à température ambiante et retraitées en tenant compte de l'évolution de la fraction massique. .... 146

- Figure 71. Suivi *operando* par MEBE d'un échantillon fritté de  $\text{Th}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{O}_2$  en cours de dissolution dans  $\text{HNO}_3$  2 M à température ambiante, initialement (A) et après 1 heure 30 (B), 3 heures (C) et 5 heures (D). ..... 147
- Figure 72. Évolution de la surface spécifique d'un échantillon fritté de  $\text{Th}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{O}_2$  hétérogène (■) en cours de dissolution dans  $\text{HNO}_3$  2 M à température ambiante et représentation de l'ajustement réalisé (—). ..... 148
- Figure 73. Évolution des pertes de masses normalisées  $N_L(\text{U})$ (■) et  $N_L(\text{Th})$ (■) relevées lors de la dissolution d'un échantillon fritté de  $\text{Th}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{O}_2$  dans  $\text{HNO}_3$  2 M à température ambiante à l'issue de la double correction relative à l'évolution de la fraction massique et de la surface réactive. .... 148
- Figure 74. Évolution des pertes de masses normalisées obtenues lors de la dissolution d'échantillons frittés de  $\text{Th}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$  (A) dans  $\text{HNO}_3$  1 M et de  $\text{U}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$  (B) et  $\text{U}_{0,75}\text{Gd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$  (C) dans  $\text{HNO}_3$  0,1 M à  $T = 22^\circ\text{C}$  : néodyme (■), thorium (■), uranium(■) et gadolinium(■). ..... 159
- Figure 75. Variation de  $\log(R_L(\text{M}^{\text{IV}+}))$  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  $22^\circ\text{C}$ . ..... 162
- Figure 76. Variations de  $\text{Ln}(R_L(\text{Th}))$  et  $\text{Ln}(R_L(\text{U}))$  en fonction de l'inverse de la température relevées lors de la dissolution de  $\text{Th}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$  (A) et de  $\text{U}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$  (B) dans  $\text{HNO}_3$  2 M à différentes températures. .... 164
- Figure 77. Évolution des pertes de masses normalisées  $N_L(i)$  obtenues lors de la dissolution d'échantillons frittés de  $\text{Th}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$  (A,C) et de  $\text{U}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$  (B,D) dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M (A,B) et  $\text{HCl}$  0,5 M (C,D) à  $T = 22^\circ\text{C}$ . Résultats obtenus pour Th (■), U (■), et Nd (■). 165
- Figure 78. Variations de  $\log(R_L(\text{Th}))$  en fonction de  $-\log(\text{H}_3\text{O}^+)$  relevées lors de la dissolution d'échantillons frittés de  $\text{Th}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$  en milieux nitrique (■), sulfurique (■) et chlorhydrique (■) à  $22^\circ\text{C}$ . .... 167
- Figure 79. Variations de  $\log(R_L(\text{U}))$  en fonction de  $-\log(\text{H}_3\text{O}^+)$  relevées lors de la dissolution d'échantillons frittés de  $\text{U}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$ , en milieux nitrique (■), sulfurique (■) et chlorhydrique (■) à  $22^\circ\text{C}$ . .... 168
- Figure 80. Évolution des pertes de masses normalisées obtenues lors de la dissolution d'échantillons frittés de  $\text{Th}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$  (A) et de  $\text{U}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$  (B) présentant une certaine hétérogénéité cationique, dans  $\text{HNO}_3$  2 M à  $T = 22^\circ\text{C}$  (uranium (■), thorium (■) et néodyme (■)). ..... 169
- Figure 81. Variations de  $\log(R_L(\text{Th}))$  en fonction de  $-\log(\text{H}_3\text{O}^+)$  relevées lors de la dissolution d'échantillons frittés de  $\text{Th}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$  « homogènes » (■) et « hétérogènes » (■) dans plusieurs milieux nitriques et à  $22^\circ\text{C}$ . ..... 171
- Figure 82. Variations de  $\log(R_L(\text{M}))$  en fonction de  $-\log(\text{H}_3\text{O}^+)$  relevées lors de la dissolution d'échantillons frittés de  $\text{U}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$  « homogène » (U : ■, Nd : ■) et « hétérogène » (U ■, Nd : ■) dans plusieurs milieux nitriques et à  $22^\circ\text{C}$ . .... 172

Figure 83. Évolution des pertes de masses normalisées (A) et des vitesses instantanées (B) relevées lors de la dissolution d'échantillons frittés de  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$  dans  $HNO_3$  0,5 M à  $T = 22^\circ C$ . Relâchement de U (■) et de Ce (■)..... 176

Figure 84. Variation de  $\log(R_L(U))$  en fonction de  $-\log(H_3O^+)$  relevée lors des dissolutions d'échantillons frittés de  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$  (■) en milieu nitrique et à  $22^\circ C$ ..... 177

Figure 85. Variation de  $\ln(R_L(U))$  en fonction de l'inverse de la température relevée lors de la dissolution d'échantillons frittés de  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{1,875}$  dans  $HNO_3$  2 M à différentes températures. .... 179

Figure 86. Évolution des pertes de masses normalisées obtenues lors de la dissolution d'un échantillon fritté de  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$  dans  $H_2SO_4$  0,5 M (A) et  $HCl$  0,5 M (B) à  $T = 22^\circ C$ . Relâchements de U (■) et de Ce (■)..... 180

Figure 87. Variation de  $\log(R_L(U))$  en fonction de  $-\log(H_3O^+)$  relevée lors de dissolution d'échantillons frittés de  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$  en milieux nitrique (■), sulfurique (■) et chlorhydrique (⊗) à  $22^\circ C$ ..... 182

Figure 88. Évolution des pertes de masses normalisées obtenues lors de la dissolution d'échantillons frittés de  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$  « hétérogène » dans  $HNO_3$  4 M à  $T = 22^\circ C$ . Relâchements de U (■) et Ce (■)..... 183

Figure 89. Variation de  $\log(R_L(U))$  en fonction de  $-\log(H_3O^+)$  relevée lors des dissolutions de  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$  « homogène » (U : ■, Ce : ■) et « hétérogène » (U ■ : , Ce : ■) en milieu nitrique à  $22^\circ C$ .. .... 185

Figure 90. Démarche de détermination de la surface spécifique d'un fritté à partir d'analyses d'image MEBE par la méthode SESAM..... 130

## Index des tableaux

<b>Tableau 1.</b> Températures de départ des matières volatiles, CO et CO <sub>2</sub> , lors de la décomposition des oxalates de thorium et d'uranium (IV). .....	14
<b>Tableau 2.</b> Températures de décomposition de différents oxalates d'actinides tétravalents. .	14
<b>Tableau 3.</b> Paramètres de maille des oxydes de structure type fluorine (CFC, Fm3m).....	15
<b>Tableau 4.</b> Principales caractéristiques physico-chimiques des frittés. ....	27
<b>Tableau 5.</b> Données révélatrices de la distribution cationique des échantillons frittés.....	31
<b>Tableau 6.</b> Principales caractéristiques physico-chimiques des frittés « hétérogènes ». ....	32
<b>Tableau 7.</b> Données révélatrices de la distribution cationique des échantillons frittés « hétérogènes ».....	34
<b>Tableau 8.</b> Résultats des rapports des pics M <sub>5</sub> et M <sub>4</sub> pour les trois composés sur chaque zone d'intérêt. ....	49
<b>Tableau 9.</b> Ordres partiels de réactions et énergies d'activation obtenus lors de la dissolution de matériaux de type oxydes. ....	68
<b>Tableau 10.</b> Vitesses de dissolution normalisées R <sub>L,0</sub> (U) et R <sub>L,0</sub> (Th) obtenues lors de la dissolution de Th <sub>1-x</sub> U <sub>x</sub> O <sub>2</sub> dans HNO <sub>3</sub> 2 M à 60°C et les rapports de congruence associés [30]. .....	80
<b>Tableau 11.</b> Vitesses de dissolution normalisées R <sub>L,0</sub> (Th) et R <sub>L,0</sub> (U), exprimées en g.m <sup>-2</sup> .j <sup>-1</sup> , et rapports de congruence $r = R_{L,0}(U) / R_{L,0}(Th)$ associés obtenus lors de la dissolution de Th <sub>1-x</sub> U <sub>x</sub> O <sub>2</sub> (x = 0,16 ; 0,52 ; 0,75 et 1) dans HNO <sub>3</sub> à 60°C [30]. .....	85
<b>Tableau 12.</b> Vitesses de dissolution normalisées R <sub>L,0</sub> (Th) et R <sub>L,0</sub> (U) (g.m <sup>-2</sup> .j <sup>-1</sup> ) et rapports de congruence (U/Th) obtenus lors de la dissolution dans HNO <sub>3</sub> 2 M à différentes températures de solutions solides Th <sub>1-x</sub> U <sub>x</sub> O <sub>2</sub> (x = 0,16 ; 0,52 ; 0,75 et 1) calcinées à 1000°C [30].....	90
<b>Tableau 13.</b> Paramètres cinétiques déterminés lors de la dissolution de Th <sub>1-x</sub> U <sub>x</sub> O <sub>2</sub> (x = 0,16 ; 0,52 ; 0,75 et 1) dans HNO <sub>3</sub> 2 M à différentes températures (T = 40°C, 60°C, 75°C et 90°C) [30]. .....	91
<b>Tableau 14.</b> Principales caractéristiques physico-chimiques des échantillons frittés de U <sub>0,75</sub> Th <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub> .....	94
<b>Tableau 15.</b> Vitesses de dissolution normalisées (exprimées en g.m <sup>-2</sup> .j <sup>-1</sup> ) obtenues lors de la dissolution des pastilles frittées de U <sub>0,75</sub> Th <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub> dans l'acide nitrique à température ambiante et rapports de congruence $r = R_L(Th) / R_L(U)$ associés. ....	96
<b>Tableau 16.</b> Vitesses de dissolution exprimées en g.m <sup>-2</sup> .j <sup>-1</sup> déterminées lors de la dissolution de frittés de U <sub>0,75</sub> Th <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub> dans HNO <sub>3</sub> 2 M à différentes températures (22°C-90°C) et rapports de congruence $r = R_L(Th) / R_L(U)$ associés. ....	97

<b>Tableau 17.</b> Vitesses de dissolution normalisées (exprimées en $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ) obtenues lors de la dissolution des pastilles frittées de $\text{U}_{0,75}\text{Th}_{0,25}\text{O}_2$ dans $\text{H}_2\text{SO}_4$ et rapports de congruence $r = R_L(\text{Th})/R_L(\text{U})$ associés. ....	100
<b>Tableau 18.</b> Vitesses de dissolution normalisées (exprimées en $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ) obtenues lors de la dissolution des pastilles frittées de $\text{U}_{0,75}\text{Th}_{0,25}\text{O}_2$ dans $\text{HCl}$ et rapports de congruence $r = R_L(\text{Th})/R_L(\text{U})$ associés. ....	100
<b>Tableau 19.</b> Spéciation de $\text{NO}_2^-$ dans $\text{HCl}$ 0,1M.....	106
<b>Tableau 20.</b> Quantités d'acide nitreux et de nitrites injectées et quantité d'uranium relâchée en solution durant les expériences de dissolution de pastilles frittées de $\text{U}_{0,75}\text{Th}_{0,25}\text{O}_2$ dans $\text{HCl}$ 0,1 M + $\text{NaNO}_2$ . ....	106
<b>Tableau 21.</b> Caractéristiques des pastilles frittées et vitesses de dissolution normalisées obtenues lors de la dissolution d'échantillons frittés de $\text{Th}_{0,84}\text{U}_{0,16}\text{O}_2$ dans $\text{HNO}_3$ 2 M à $90^\circ\text{C}$ [32]. ....	118
<b>Tableau 22.</b> Vitesses de dissolution normalisées (exprimées en $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ) relevées lors de la dissolution d'échantillons frittés « hétérogènes » de $\text{U}_{0,75}\text{Th}_{0,25}\text{O}_2$ à température ambiante dans plusieurs milieux nitriques et rapports de congruence $r = R_L(\text{Th})/R_L(\text{U})$ associés.....	138
<b>Tableau 23.</b> Vitesses de dissolution normalisées $R_{L,0}(\text{U})$ et $R_{L,0}(\text{Th})$ (exprimées $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ) mesurées lors de la dissolution d'échantillons frittés de $\text{Th}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{O}_2$ dans $\text{HNO}_3$ 2 M à $T=90^\circ\text{C}$ pour les 5 axes de synthèse et ayant subi, ou non, une étape de broyage et rapports de congruence $r = R_L(\text{U})/R_L(\text{Th})$ associés. ....	142
<b>Tableau 24.</b> Rapports des vitesses de dissolution normalisées $R_{L,0}(\text{U})$ et $R_{L,0}(\text{Th})$ obtenus pour les échantillons broyés (B) et non-broyés (NB) déterminés lors de la dissolution d'échantillons frittés de $\text{Th}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{O}_2$ dans $\text{HNO}_3$ 2 M à $90^\circ\text{C}$ pour les 5 axes de synthèses. .	143
<b>Tableau 25.</b> Caractéristiques physico-chimiques des échantillons frittés utilisés lors des tests de dissolution.....	158
<b>Tableau 26.</b> Vitesses de dissolution normalisées (exprimées en $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ) obtenues lors de la dissolution des pastilles frittées de $\text{Th}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$ dans $\text{HNO}_3$ à température ambiante et rapports de congruence $r = R_L(\text{Nd})/R_L(\text{Th})$ associés. ....	160
<b>Tableau 27.</b> Vitesses de dissolution normalisées (exprimées en $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ) obtenues lors de la dissolution des pastilles frittées de $\text{U}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$ dans $\text{HNO}_3$ à température ambiante et rapports de congruence $r = R_L(\text{Nd})/R_L(\text{U})$ associés.....	160
<b>Tableau 28.</b> Vitesses de dissolution normalisées (exprimées en $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ) obtenues lors de la dissolution des pastilles frittées de $\text{U}_{0,75}\text{Gd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$ dans $\text{HNO}_3$ à température ambiante et rapports de congruence $r = R_L(\text{Gd})/R_L(\text{U})$ associés.....	161
<b>Tableau 29.</b> Vitesses de dissolution normalisées (exprimées en $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ) déterminées lors de la dissolution d'un échantillon fritté de $\text{Th}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$ dans $\text{HNO}_3$ 2 M à différentes températures et rapports de congruence $r = R_L(\text{Nd})/R_L(\text{Th})$ associés.....	163

**Tableau 30.** Vitesses de dissolution normalisées (exprimées en  $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ) déterminées lors de la dissolution d'un échantillon fritté de  $\text{U}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$  dans  $\text{HNO}_3$  2 M à différentes températures et rapports de congruence  $r = R_L(\text{Nd})/R_L(\text{U})$  associés. .... 163

**Tableau 31.** Vitesses de dissolution normalisées (exprimées en  $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ) obtenues lors de la dissolution des pastilles frittées de  $\text{Th}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$  et de  $\text{U}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$  dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et rapports de congruence  $r = R_L(\text{Nd})/R_L(\text{Th})$  ou  $R_L(\text{Nd})/R_L(\text{U})$  associés..... 166

**Tableau 32.** Vitesses de dissolution normalisées (exprimées en  $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ) obtenues lors de la dissolution des pastilles frittées de  $\text{Th}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$  et de  $\text{U}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$  dans  $\text{HCl}$  et rapports de congruence  $r = R_L(\text{Nd})/R_L(\text{Th})$  ou  $R_L(\text{Nd})/R_L(\text{U})$  associés..... 166

**Tableau 33.** Vitesses de dissolution normalisées (exprimées en  $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ) déterminées lors de la dissolution d'échantillons frittés de  $\text{Th}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$  « hétérogènes » dans plusieurs milieux nitriques et à température ambiante, rapports de congruence  $r = R_L(\text{Nd})/R_L(\text{Th})$  associés et rapport des vitesses  $R_L(\text{homogène})/R_L(\text{hétérogène})$ . .... 170

**Tableau 34.** Vitesses de dissolution (exprimées en  $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ) déterminées lors de la dissolution d'échantillons frittés de  $\text{U}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$  « hétérogènes » dans plusieurs milieux nitriques et à température ambiante, rapports de congruence  $r = R_L(\text{Nd})/R_L(\text{U})$  associés et rapport des vitesses  $R_L(\text{homogène})/R_L(\text{hétérogène})$ . .... 172

**Tableau 35.** Principales caractéristiques physico-chimiques des échantillons frittés de  $\text{U}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_{2-y}$ . .... 175

**Tableau 36.** Vitesses de dissolution normalisées (exprimées en  $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ) obtenues lors de la dissolution d'échantillons frittés de  $\text{U}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_2$  dans plusieurs solutions d'acide nitrique à température ambiante et rapports de congruence  $r = R_L(\text{Ce})/R_L(\text{U})$  associés..... 176

**Tableau 37.** Vitesses de dissolution normalisées (exprimées en  $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ) déterminées lors de la dissolution d'échantillons frittés de  $\text{U}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_{2-y}$  dans  $\text{HNO}_3$  2 M à différentes températures et rapports de congruence  $r = R_L(\text{Ce})/R_L(\text{U})$  associés..... 179

**Tableau 38.** Vitesses de dissolution normalisées (exprimées en  $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ) obtenues lors de la dissolution d'échantillons frittés de  $\text{U}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_2$  dans plusieurs solutions d'acide sulfurique et rapports de congruence  $r = R_L(\text{Ce})/R_L(\text{U})$  associés. .... 180

**Tableau 39.** Vitesses de dissolution normalisées (exprimées en  $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ) obtenues lors de la dissolution d'échantillons frittés de  $\text{U}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_2$  dans plusieurs solutions d'acide chlorhydrique et rapports de congruence  $r = R_L(\text{Ce})/R_L(\text{U})$  associés..... 181

**Tableau 40.** Vitesses de dissolution normalisées (exprimées en  $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ) déterminées lors de la dissolution d'échantillons frittés de  $\text{U}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_2$  « hétérogènes » dans plus solutions d'acide nitrique à température ambiante et rapports de congruence  $r = R_L(\text{Ce})/R_L(\text{U})$  associés..... 184



**INTRODUCTION**  
**GÉNÉRALE**



## **Introduction**

Le développement industriel de pays émergents associé à la prise de conscience, notamment dans les pays dits développés, des effets du réchauffement climatique dus à l'utilisation massive de combustibles fossiles, pousse un grand nombre de pays à promouvoir les énergies faiblement émettrices de gaz à effet de serre. En France, l'énergie nucléaire tient un rôle prépondérant dans ce domaine et peut être utilisée au même titre que les énergies renouvelables dans le but de garantir notre indépendance énergétique tout en diminuant notre impact environnemental.

La France dispose aujourd'hui de 58 Réacteurs à Eau Pressurisée (REP) assurant en moyenne 80% de notre production d'électricité. La part de l'énergie nucléaire au sein de notre « mix » énergétique peut toutefois varier sensiblement en fonction des aléas climatiques, notamment à travers la modification de la part associée à l'utilisation des ressources hydrauliques. Cependant, certaines installations sont vieillissantes et leur remplacement partiel par de nouveaux types de réacteurs est envisagé à court ou moyen terme. Ainsi, en avril 2007, la France a lancé la construction d'un réacteur de troisième génération (European Pressurized Reactor, EPR) à Flamanville dans la Manche, et participe conjointement avec d'autres pays à l'étude de nouveaux concepts de réacteurs de quatrième génération. Le déploiement à l'échelle industrielle de ces derniers devrait permettre de répondre, à terme, à certaines attentes en matière de compétitivité économique, de sûreté, de respect de l'environnement et de non-prolifération [1].

La mise en service de ces nouveaux réacteurs peut nécessiter le développement d'une nouvelle gestion des actinides, en amont et en aval du cycle du combustible nucléaire. Ainsi, les oxydes mixtes d'actinides tels que (U,Pu)O<sub>2</sub> déjà utilisés dans les REP, seront très probablement les combustibles de référence pour la troisième génération de réacteurs (EPR), mais aussi pour certains concepts de réacteurs de quatrième génération (comme le Sodium cooled Fast Reactor, SFR). Par ailleurs, dans le but d'économiser les ressources, de diminuer la radiotoxicité à long terme des colis de déchets et de limiter la prolifération du plutonium, une stratégie de recyclage des actinides est souvent évoquée. Dans ce cadre, l'incorporation d'actinides mineurs (notamment le neptunium et l'américium) pourrait intervenir au sein de nouveaux combustibles (recyclage homogène) ou de couvertures fertiles (recyclage hétérogène) [2 ; 3]. Enfin, certains pays ayant retenu le cycle thorium en tant qu'alternative

potentielle étudient des combustibles mixtes d'actinides à base de thorium pouvant incorporer de l'uranium, du plutonium et/ou des actinides mineurs aux degrés d'oxydations III et IV [4].

Dans ce contexte, il apparaît primordial de séparer les éléments valorisables présents au sein du combustible usagé des déchets ultimes qu'il renferme, en gardant en mémoire le double objectif de préservation des ressources et de réduction de la radiotoxicité à long terme des colis de déchets. Pour cela, le combustible doit être totalement dissous en milieu aqueux préalablement à la mise en place d'une série d'opérations d'extractions liquide-liquide permettant la récupération des éléments valorisables. Actuellement, l'ensemble de ces opérations (procédé PUREX) permet de séparer l'uranium et le plutonium des déchets ultimes avec d'excellents taux de récupération.

L'objectif de ce travail de thèse a donc été d'apporter une contribution à la compréhension du comportement de futurs combustibles lors d'étapes de dissolution. Pour cela, il s'est agi d'étudier la dissolution de composés modèles de formules  $(\text{Th,U})\text{O}_2$ ,  $(\text{U,Nd})\text{O}_2$ ,  $(\text{U,Gd})\text{O}_2$ ,  $(\text{U,Ce})\text{O}_2$  et  $(\text{Th,Nd})\text{O}_2$  dans différentes conditions de dissolution, préalablement à l'étude de combustibles  $\text{MO}_x$  réels  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ . En effet, l'utilisation d'éléments lanthanides en tant que simulants des actinides mineurs est souvent reportée dans la littérature [5 ; 6]. Elle permet de s'affranchir des contraintes expérimentales liées aux fortes activités spécifiques associées aux isotopes d'actinides mineurs. Ainsi, le néodyme ou le gadolinium sont fréquemment utilisés en tant que simulants de l'américium ou du curium [7 ; 8] tandis que le cérium est souvent employé pour évaluer le comportement du plutonium, en raison de l'existence de similitudes dans plusieurs propriétés chimiques et physico-chimiques [9 ; 10]. Par ailleurs, les éléments lanthanides trivalents représentent une fraction importante des produits de fission [6].

En premier lieu, les études menées au cours de ce travail ont eu pour objectif de mieux évaluer le rôle des réactions d'oxydo-réduction sur les cinétiques de dissolution des solides à travers la mise en place d'une étude multiparamétrique (température, acidité, composition, microstructure, etc.). Parallèlement, une attention particulière a été consacrée à l'évolution de l'interface solide/solution en cours de dissolution. Pour cette raison, des études particulières dites *operando* ont été entreprises au cours de ce travail. Ce manuscrit s'articule donc autour de quatre chapitres étroitement liés :

- Dans la première partie, un état de l'art permettra de dresser le bilan des différentes voies de synthèse envisagées avant de s'intéresser plus particulièrement à la synthèse par voie oxalique retenue dans le cadre de ce travail. Par la suite, la

synthèse des poudres d'oxydes puis leur caractérisation par diverses techniques sera abordée préalablement à celle d'échantillons frittés ;

- Le second chapitre traitera de la dissolution de solutions solides d'oxydes à base d'uranium (IV) et de thorium. Ce chapitre sera consacré à la description des mécanismes de dissolution siégeant aux interfaces solide/solution. Dans ce cadre, une étude multiparamétrique permettra d'identifier les paramètres d'influence pertinents puis d'en évaluer les effets respectifs ;
- Dans la troisième partie, le rôle de paramètres microstructuraux sur la dissolution de telles solutions solides sera examiné. Une attention particulière sera alors portée à l'évolution de l'interface solide/solution en cours de dissolution et des conséquences en découlant en termes de variations de surface et de composition chimique. Dans ce cadre, des expérimentations de dissolution *operando* seront développées ;
- La dernière partie du manuscrit traitera de la dissolution de solutions solides à base d'éléments tri- et tétravalents. Elle s'attachera alors à mettre en lumière les contributions relatives entre phénomènes d'oxydo-réduction et effets structuraux liés à la présence de lacunes en oxygène et d'en souligner la prépondérance selon les milieux de dissolution étudiés

**Références bibliographiques**

- [1] T. Abe, K. Asakura. Uranium oxide and MO<sub>x</sub> production. *Comprehensive Nuclear Materials*. 2. (2012). 393-422.
- [2] M. Ichimiya, Y.T. Sagamaya. *American Nuclear Society*. 90. (2004). 46-47.
- [3] W. Hoffelner. Materials for the very high temperature reactor (VHTR): A versatile nuclear power station for combined cycle electricity and heat production. *Chimia*. 59. (2005). 977-982.
- [4] H. Akie, T. Muromura, H. Takano, S. Matsuura. A new fuel material for once-through weapons plutonium burning. *Nuclear Technology*. 107. (1994). 182-192.
- [5] H. Matzke, V. Rondinella, T. Wiss. Materials research on inert matrices: a screening study. *Journal of Nuclear Materials*. 274. (1999). 47-53.
- [6] G.T. Seaborg. Overview of the actinide and lanthanide (the f) elements. *Radiochimica Acta*. 61. (1993). 115-122.
- [7] Z.S. Cetiner. The influence of pH and temperature on the aqueous geochemistry of neodymium in near surface conditions. *Environmental monitoring and assessment*. 151. (2009). 279-287.
- [8] C. Lopez, X. Deschanel, J. Bart, J. Boubals, C. Den Auwer, E. Simoni. Solubility of actinide surrogates in nuclear glasses. *Journal of Nuclear Materials*. 312. (2003). 76-80.
- [9] R.D. Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica*. 32. (1976). 751-767.
- [10] H.S. Kim, C.Y. Joung, B.H. Lee, J.Y. Oh, Y.H. Koo, P. Heimgartner. Applicability of CeO<sub>2</sub> as a surrogate for PuO<sub>2</sub> in a MO<sub>x</sub> fuel development. *Journal of Nuclear Materials*. 378. (2008). 98-104.

# **CHAPITRE I.**

## **Synthèses et caractérisations des oxydes mixtes d'actinides et de lanthanides**



# **I. Synthèses et caractérisations des oxydes mixtes d'actinides et de lanthanides**

## **I.1. État de l'art**

### **I.1.1. Méthodes de synthèse des oxydes mixtes répertoriées dans la littérature**

Certaines propriétés physico-chimiques de matériaux céramiques, telle que la durabilité chimique, peuvent être fortement modifiées en fonction de la méthode de synthèse employée et du traitement thermique effectué. En effet la voie de synthèse influence grandement les propriétés structurales, microstructurales et morphologiques des solides finaux [1]. Ainsi tous les matériaux synthétisés dans le cadre de ce travail ont été préparés suivant la même voie. Plusieurs procédés peuvent être utilisés pour préparer des matériaux céramiques de type oxyde. Ceux-ci peuvent être classés en deux familles principales : les méthodes dites de synthèse par « voie sèche » principalement basée sur la métallurgie des poudres, et celles qualifiées de synthèse par « voie humide », faisant intervenir des précurseurs préparés en phase aqueuse.

#### ***I.1.1.1. Méthode de synthèse par voie sèche***

Le principe des méthodes d'élaboration par voie sèche (réactions en phase solide) consiste à mélanger de manière intime des solides pulvérulents, par exemple à travers des étapes de cobroyage. Ces méthodes sont développées pour la préparation industrielle de nombreux matériaux céramiques dont les combustibles nucléaires de type MOx (U,Pu)O<sub>2</sub>.

En France, la totalité du combustible MOx est préparée par le procédé MELOX, qui constitue lui-même une évolution du procédé MIMAS (MICronization of a MAster blend) [1]. Les solides initiaux sont alors des poudres d'oxydes d'actinides UO<sub>2</sub> et PuO<sub>2</sub> qui proviennent principalement du retraitement du combustible nucléaire après son passage en réacteur ainsi que du recyclage du plutonium militaire. Ce procédé intègre deux étapes successives essentielles.

- Un cobroyage à sec au sein d'un broyeur à boule d'un mélange des deux oxydes UO<sub>2</sub> et PuO<sub>2</sub>, à une teneur de l'ordre de 25% à 30% en masse de PuO<sub>2</sub> ;
- Une dilution de ce mélange initial dans UO<sub>2</sub> par brassage dans un mélangeur à sec, ramenant ainsi le mélange à la teneur finale désirée en plutonium (en général aux alentours de 4,5% en isotopes fissiles).

Cette méthode permet ainsi d'obtenir un mélange intime d' $\text{UO}_2$  et de  $\text{PuO}_2$  [1]. L'étape de broyage permet une l'homogénéisation des précurseurs tandis que l'étape de dilution confère à la poudre de bonnes propriétés d'écoulement, facilitant ainsi l'approvisionnement régulier et continu des matrices de pressage [2].

Toutefois le combustible fabriqué par ce type de procédé présente encore une hétérogénéité cationique importante (fluctuation de la répartition du plutonium au sein de la matrice d'oxyde), pouvant induire la formation de points chauds lors de son passage en réacteur. Des examens microscopiques en laboratoire ont, en effet, montré que la microstructure du MOx est généralement constituée de trois phases [3] :

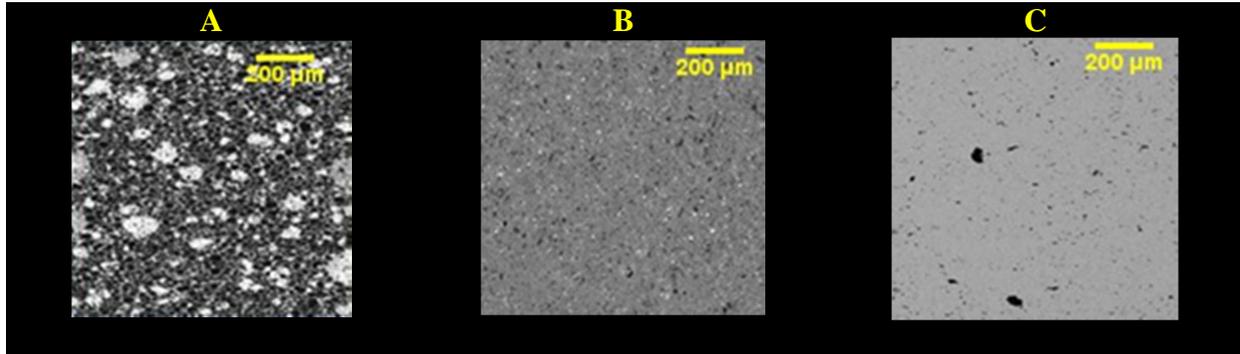
- Une phase dont la teneur en plutonium est faible (2,7 % massique) mais contenant toutefois 14,4 % du plutonium initial.
- Une phase constituée d'amas dont la teneur en plutonium atteint 20,2 % et représentant 37,7 % du plutonium total.
- Une phase de teneur en plutonium intermédiaire (7,3 %) enrobant les deux précédentes et représentant 45,5 % du plutonium total.

Cette répartition hétérogène du plutonium induit des difficultés dans le retraitement des combustibles lors de l'étape de dissolution du combustible dans l'acide nitrique. Ce problème deviendra plus important pour les combustibles des réacteurs de générations III (EPR) et IV au sein desquels les teneurs en plutonium sont amenées à augmenter jusqu'à environ 25-30%.

Le mélange des poudres de  $\text{UO}_2$  et de  $\text{PuO}_2$  peut également s'effectuer en une seule étape. Il s'agit alors du procédé COCA (CObroyage CAdarache). Ce procédé consiste en un cobroyage direct du mélange d'oxydes à la teneur visée. Il permet ainsi l'obtention de combustibles présentant une meilleure homogénéité cationique [4]. Toutefois ce procédé a été totalement abandonné au profit du procédé par dilution (MELOX).

La littérature reporte également des méthodes de synthèse d'oxydes mixtes d'actinides par cobroyage qui reposent sur des réactions en phase solide pour d'autres oxydes mixtes tels que  $(\text{Th/U})\text{O}_2$  [5 ; 6],  $(\text{Th/Ce})\text{O}_2$  [7] ou encore  $(\text{Ce/Nd})\text{O}_2$  [8 ; 9]. Le mélange de poudre d'oxalate de types  $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, n\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, n\text{H}_2\text{O}$  est aussi envisagé afin d'obtenir un oxyde mixte de type  $(\text{Th/U})\text{O}_2$  [10]. Ces techniques bien que faciles à mettre en œuvre, conduisent à l'obtention d'oxydes de microstructure différente, particulièrement en terme de répartition cationique, mais aussi de taille et de distribution granulométrique. La **Figure 1**

permet de visualiser les différentes microstructures et les différentes répartitions cationiques des pastilles de MOx obtenues par les différents procédés mentionnés auparavant.



**Figure 1.** Analyses par microsonde de Castaing de la microstructure de MOx obtenus par différentes méthodes de fabrication : MIMAS (11% en Pu) (A), COCA (6% en Pu) (B) et coprécipitation oxalique (27,5% en Pu) (C) [11] (les zones riches en Pu sont plus claires).

Ainsi une méthode de préparation mettant en œuvre directement des oxydes mixtes d'uranium (IV) et de plutonium (IV) synthétisés par coprécipitation (voie humide) devrait permettre d'accroître l'homogénéité cationique et ainsi améliorer certaines propriétés physico-chimiques du matériau (élimination de points chauds lors du passage en réacteur, diminution de la quantité d'insolubles riches en Pu).

#### *1.1.1.2. Méthodes de synthèse par voie humide*

Les méthodes de synthèse par voie humide sont basées sur la coprécipitation des actinides à partir d'ions en solution. Elle peut être obtenue par ajout d'anions complexants tels que les ions carbonates [12], hydroxydes [12-14] ou oxalates [12 ; 15-19] à une solution contenant les cations métalliques de façon à atteindre un état de sursaturation. La précipitation oxalique, puis l'étape de calcination, conduit généralement à une distribution plus homogène des cations au sein du solide que les méthodes de synthèse par voie sèche. Néanmoins, plusieurs exigences doivent être satisfaites pour assurer la coprécipitation quantitative des éléments visés [20]:

- une solubilité comparable et suffisamment élevée des éléments en solution dans les conditions préalables à la précipitation ;
- une solubilité comparable et suffisamment faible des éléments lors de l'étape de précipitation ;
- des vitesses de précipitation des éléments sensiblement identiques.

De nombreux paramètres doivent être contrôlés durant la coprécipitation, comme la concentration des différentes solutions, les méthodes d'ajout de ces solutions, le pH, la température, la méthode et le temps d'agitation ou de maturation, la séparation du précipité de la solution (centrifugation, filtration), ainsi que la température et le temps de séchage. Dans les procédés de coprécipitation des éléments actinides et lanthanides, deux cas peuvent se présenter, à savoir la coexistence d'éléments au même degré d'oxydation ou avec des degrés d'oxydation différents. La première méthode consiste alors à précipiter simultanément les actinides par cocrystallisation au sein du même réseau. La principale difficulté de ce procédé demeure la stabilisation préalable de cet état d'oxydation commun au sein de la solution de cations. Concernant ce premier cas, les systèmes à base de thorium (IV) et d'uranium (IV) ont été étudiés par plusieurs auteurs avec l'obtention de solutions solides  $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$  [18 ; 21-23]. Il est également possible d'obtenir le même résultat en utilisant  $\text{UO}_2^{2+}$  et en imposant un potentiel électrochimique réducteur vis-à-vis de l'uranium (VI) pour conduire à sa réduction au degré d'oxydation (IV) [24].

Toutefois, 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 alors à précipiter des actinides présents à différents degrés d'oxydation comme c'est le cas par exemple pour l'uranium (IV) et le plutonium (III). Cette technique est plus complexe puisqu'elle nécessite la cocrystallisation des actinides et/ou des lanthanides présents à des degrés d'oxydation différents au sein d'une même structure cristalline. Ce type de procédé a été particulièrement étudié dans le cas du couple U(VI)-Pu(IV) stabilisé en milieu nitrique. Le mélange U(IV)-Pu(III) est également accessible en solution, en maintenant des conditions réductrices [25]. De plus, la synthèse d'oxalates mixtes d'actinides IV-III contenant de l'américium, du curium ou des éléments lanthanides, a été reportée dans la littérature [25].

D'autres études ont aussi montré que la précipitation oxalique permettait d'obtenir un dioxyde de thorium mieux cristallisé et présentant une distribution granulométrique plus homogène par rapport à d'autres voies de synthèse [26]. Ces résultats ont par ailleurs confirmé les études selon lesquelles les précurseurs oxalates conduisent, après calcination, à des oxydes de morphologie et de granulométrie plus homogènes, ainsi qu'à des échantillons frittés de densités relatives plus élevées [12 ; 18]. La température, le mode d'agitation, la durée de la synthèse et la vitesse de précipitation peuvent aussi présenter un effet sur la morphologie du précipité. Typiquement, une augmentation de la température a pour

conséquence d'augmenter la taille moyenne des grains et d'en homogénéiser la distribution cationique [12 ; 19 ; 27]. Compte tenu de ses nombreux avantages, la voie de synthèse par coprécipitation oxalique a été retenue par la suite.

### **I.1.2. Oxalates d'éléments actinides et lanthanides : domaine d'existence et structure des solutions solides**

Les oxalates sont souvent considérés comme des précurseurs d'intérêt en vue de la formation d'oxydes d'actinides tels que  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{UO}_2$ ,  $(\text{Th,U})\text{O}_2$ , ou  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$  [26], de lanthanides comme  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-x/2}$  [28-30], ou encore d'oxydes mixtes (actinides et lanthanides) tels que  $(\text{U/Nd})\text{O}_x$  [31]. En effet, les dioxydes d'actinides préparés à partir d'oxalates présentent généralement des grains de petite taille (quelques microns) et une distribution granulométrique plus homogène par rapport à ceux obtenus à partir de sels de nitrates, d'hydroxydes ou de carbonates [18]. La surface spécifique est généralement plus élevée (de l'ordre de  $15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  après calcination vers  $500^\circ\text{C}$ ) permettant ainsi une meilleure réactivité du mélange lors des étapes de frittage.

L'étude bibliographique présentée ici est volontairement restreinte aux seules structures oxalates d'intérêt pour cette étude, c'est à dire les oxalates d'actinides (IV) hexahydratés  $\text{An}^{\text{IV}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et dihydratés  $\text{An}^{\text{IV}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , les oxalates de lanthanides (III) de type  $\text{Ln}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1,5} \cdot y\text{H}_2\text{O}$  et les oxalates mixtes impliquant des couples  $\text{An}^{\text{IV}}/\text{An}^{\text{IV}}$  et  $\text{An}^{\text{IV}}/\text{Ln}^{\text{III}}$ .

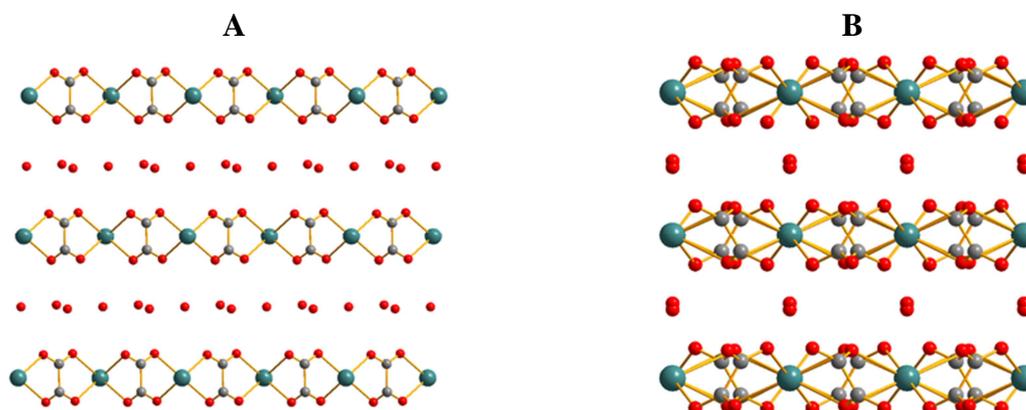
#### ***I.1.2.1. Oxalates d'éléments actinides (IV)***

Les premiers travaux menés dans les années 60 ont établi que les oxalates d'actinides tétravalents de formule  $\text{An}^{\text{IV}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (avec  $\text{An}^{\text{IV}} = \text{Th}^{\text{IV}}$ ,  $\text{U}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Np}^{\text{IV}}$  et  $\text{Pu}^{\text{IV}}$ ) étaient isostructuraux [32 ; 33].

Selon les conditions de synthèse employées, l'oxalate d'uranium peut présenter deux taux d'hydratation différents : l'oxalate hexahydraté  $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [34] de structure monoclinique (C2/m, **Figure 2.A**) et l'oxalate d'uranium dihydraté  $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [34] également de structure monoclinique (C2/m, **Figure 2.B**). En ce qui concerne l'oxalate dihydraté, une transition structurale réversible a été démontrée aux alentours de  $40^\circ\text{C}$  aboutissant à la formation d'une structure orthorhombique de groupe d'espace  $\text{Ccca}$  [15].

Dans  $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , le métal présente une coordinence égale à huit. Son environnement est donc constitué de huit atomes d'oxygène issus de quatre ligands oxalates bis-bidendates reliant chaque atome d'uranium à quatre atomes d'uranium voisins, formant

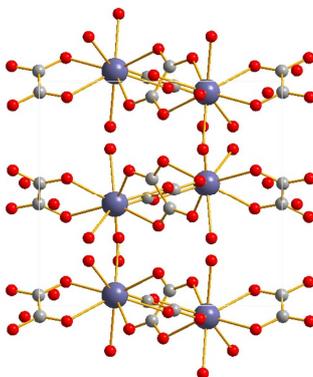
ainsi des cycles de forme quasi carrée. Les molécules d'eau situées entre les feuillets assurent la cohésion d'ensemble de la structure. En revanche, dans la structure de  $U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ , les atomes d'uranium sont décacoordinés suite à la rotation des groupements oxalates et à l'insertion de deux molécules d'eau au sein de la sphère de coordination de l'uranium [34].



**Figure 2.** Représentation des structures cristallines des oxalates d'uranium  $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$  (A) et  $U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$  (B), (U●, C●, O●).

### I.1.2.2. Oxalates de lanthanides

Deux oxalates hydratés à base d'ions lanthanides trivalents de type  $Ln^{III}_2(C_2O_4)_3 \cdot yH_2O$  sont aussi mentionnés dans la littérature [35-42]. Les oxalates d'éléments lanthanides légers ( $Ln = La$  à  $Er$ , éléments d'intérêt pour ces travaux) sont généralement décahydratés  $Ln^{III}_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$  et présentent une structure cristalline monoclinique (groupe d'espace  $P2_1/c$ ) [35 ; 38] reportée sur la **Figure 3**. Le cation trivalent est nonacoordiné. En revanche, les oxalates hexahydratés de type  $Ln^{III}_2(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$  sont obtenus pour les éléments lanthanides de la fin de la série ( $Ln = Er$  à  $Lu$ ) [35 ; 38].

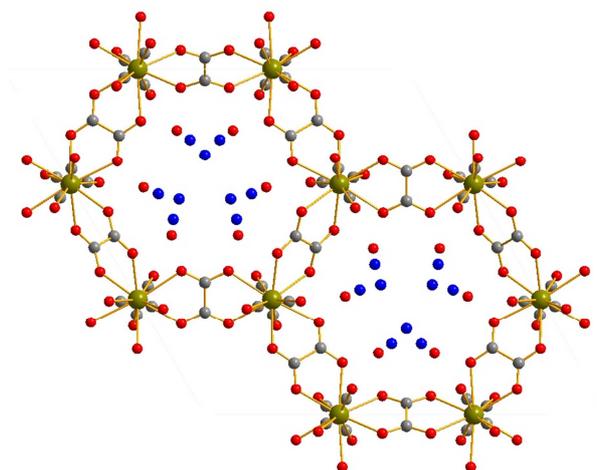


**Figure 3.** Représentation de la structure cristalline  $P2_1/c$  des oxalates de type  $Ln^{III}_2(C_2O_4)_3 \cdot 5H_2O$  ( $Ln = La$  à  $Er$ ), (Ln●, C●, O●).

### I.1.2.3. Oxalates de lanthanides et d'actinides (IV)

Les données structurales d'oxalates à valence mixte sont plutôt rares. Toutefois Arab-Chapelet *et al.* ont étudié la précipitation d'oxalates mixtes d'actinides (IV) et d'actinides (III) (An(IV) = Th, Np, U ou Pu et An(III) = Pu ou Am) [43]. Ces solides ont été caractérisés par diffraction de rayons X, en utilisant l'oxalate d'uranium (IV) et de lanthanide (III) en tant que composé de référence [44 ; 45].

En modifiant le couple d'actinides utilisé ainsi que le rapport molaire An(IV)/An(III), deux séries distinctes de composés ont été identifiées ; il s'agit de  $M_{2+x}An^{IV}_{2-x}An^{III}_x(C_2O_4)_5, nH_2O$  et de  $M_{1-x}[An^{III}_{1-x}An^{IV}_x(C_2O_4)_2.H_2O], nH_2O$  (où M est un cation mono-chargé, ici l'ion hydrazinium) respectivement de structure hexagonale et quadratique. Dans le cas où l'actinide tétravalent est le thorium ou l'uranium, le solide adopte une structure hexagonale telle que représentée sur la **Figure 4**. En revanche, dans le cas du neptunium ou du plutonium, la forme quadratique est observée. De plus, il est important de signaler que pour un rapport An(III) / (U(IV) + An(III)) proche de 0,1, l'oxalate mixte adopte la structure hexagonale, quel que soit l'actinide (III) considéré. La spécificité de ces deux structures réside dans l'existence de sites cristallographiques mixtes pouvant accepter les actinides trivalents ou tétravalents. L'électronéutralité est alors assurée par l'insertion d'un cation monovalent au sein de la structure. La principale différence entre les deux structures réside dans la coordinence de l'ion actinide, 10 pour la forme hexagonale et 9 pour la forme quadratique.



**Figure 4.** Représentation de la structure cristalline de  $M_{1-x}An^{IV}_{1-x}Ln^{III}_x(C_2O_4)_2,5, nH_2O$  (P6<sub>3</sub>/mmc) (M●, C●, O●, An ou Ln●).

### **I.1.3. Conversion thermique des précurseurs oxalates**

Quelle que soit la méthode de synthèse retenue pour la préparation des précurseurs oxalates, les dioxydes d'actinides et/ou de lanthanides sont obtenus par calcination à haute température. Les conditions de traitement thermique de l'oxalate influencent fortement la réactivité des oxydes ultimes et notamment leur capacité au frittage.

#### ***I.1.3.1. Conversion des oxalates d'actinides (IV)***

Quels que soient les auteurs et les conditions opératoires retenues, les dioxydes issus de ces précurseurs oxalates sont obtenus par calcination à haute température. Ce traitement thermique permet d'obtenir l'oxyde final après une ou plusieurs étape(s) de déshydratation et/ou de décomposition. La conversion des oxalates en oxydes a notamment été étudiée à travers l'analyse thermique différentielle et thermogravimétrie (ATD/ATG). Celle-ci a mis en évidence plusieurs étapes de déshydratation. La première déshydratation des oxalates hexahydratés d'actinides tétravalents correspond à l'élimination de quatre molécules d'eau faiblement liées dès 70°C, conduisant ainsi à la forme dihydratée [46-49]. En revanche la perte des deux molécules d'eau résiduelles intervient aux alentours de 100°C, en une ou deux étapes selon la rampe de montée en température considérée. Ainsi, elle peut conduire à la formation d'un intermédiaire monohydraté (dans le cas d'une rampe de montée en température lente) [17 ; 46-49], ou directement à celle de l'oxalate anhydre (si la montée est plus rapide) [48 ; 49].

Selon l'atmosphère utilisée au cours de la calcination, plusieurs étapes de décomposition des groupements oxalates ont été mises en évidence [32 ; 50]. De manière globale le départ de deux molécules de CO et de CO<sub>2</sub> intervient simultanément, conduisant directement de l'oxalate anhydre au dioxyde ultime [19 ; 48 ; 49]. Par ailleurs, plusieurs auteurs ont reporté l'existence d'intermédiaires réactionnels : il s'agit principalement de carbonates M(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et d'oxocarbonates M(OCO<sub>3</sub>) formés au cours de la décomposition et caractérisés par EGA-MS (Evolved Gas Analysis Mass Spectroscopy) [16 ; 46 ; 47 ; 51]. En outre, Dash *et al.* ont démontré que la décomposition thermique du carbonate de thorium Th(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> intervenait en deux étapes, par la perte successive de deux molécules de CO<sub>2</sub> entre 330 et 430°C puis entre 480 et 580°C [46]. Ces résultats sont en bon accord avec ceux reportés par Vigier *et al.* mettant en évidence la présence d'oxocarbonates de plutonium (III) lors de la décomposition de Pu(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 6H<sub>2</sub>O sous argon ou sous air [52].

Une étude réalisée par Heisbourg *et al.* sur les solutions solides Th<sub>1-x</sub>U<sub>x</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, nH<sub>2</sub>O [53] a permis de démontrer que la température de décomposition diminuait avec

l'incorporation d'uranium (IV) au sein de la structure (**Tableau 1**). Ce résultat est en accord avec ceux de Subramanian *et al.* [54] traitant de la décomposition d'oxalates d'actinides tétravalents de type  $An(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$  ( $An = Th, U, Np$  et  $Pu$ ). En effet d'après cette étude, la température de décomposition des groupements oxalates augmente avec le rayon ionique de l'actinide introduit (**Tableau 2**) ce qui est le cas lors de la substitution de l'uranium (IV) (1,10 Å) par le thorium (1,13 Å).

**Tableau 1.** Températures de départ des matières volatiles, CO et CO<sub>2</sub>, lors de la décomposition des oxalates de thorium et d'uranium (IV).

Composé	Température de départ de CO	Température de départ de CO <sub>2</sub>
Th(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , 4H <sub>2</sub> O	310°C	380°C
Th <sub>0,76</sub> U <sub>0,24</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O	290°C	370°C
Th <sub>0,63</sub> U <sub>0,37</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , 5H <sub>2</sub> O	270°C	370°C
Th <sub>0,51</sub> U <sub>0,49</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O	260°C	370°C
Th <sub>0,33</sub> U <sub>0,67</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , 4H <sub>2</sub> O	250°C	360°C
Th <sub>0,21</sub> U <sub>0,79</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , 5H <sub>2</sub> O	240°C	350°C

**Tableau 2.** Températures de décomposition de différents oxalates d'actinides tétravalents.

Composé	Rayon cationique [55]	Température de décomposition
Th(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O	1,13 Å	406°C [54]
U(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O	1,10 Å	331°C [54]
Np(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O	1,05 Å	321°C [54]
Pu(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O	1,06 Å	298°C [54]
Th <sub>1-x</sub> U <sub>x</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O	/	350-370°C [53]

### 1.1.3.2. Conversion des oxalates de lanthanides

Comme cela a été évoqué pour les oxalates d'actinides (IV), les données de la littérature relatives aux mécanismes et températures de décomposition des oxalates de type Ln(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>1,5</sub>, yH<sub>2</sub>O diffèrent selon les conditions expérimentales retenues (vitesse de montée en température, nature de l'atmosphère, etc...) [56-64]. Par exemple, la formation de CeO<sub>2</sub> sous air est reportée à partir de 410°C par Moosath *et al.* [61] contre 500°C d'après Glasner *et al.* [59].

De manière générale, l'étape de déshydratation des oxalates intervient entre 100°C et 400°C selon la nature de l'élément lanthanide considéré. En effet, la température de décomposition du groupement oxalate augmente le long de la série La-Lu [65] et l'énergie de liaison entre l'élément lanthanide et les molécules d'eau augmente du lanthane au néodyme [66]. Higashi *et al.* [67] et Sharov *et al.* [64] ont également mis en évidence ce phénomène lors de la décomposition des oxalates mixtes Ce<sub>2-2x</sub>Ln<sub>2x</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 10H<sub>2</sub>O (Ln = Yb, Gd, Sm, Nd, La). La conversion des oxalates mixtes en oxydes mixtes ne semble pas induire

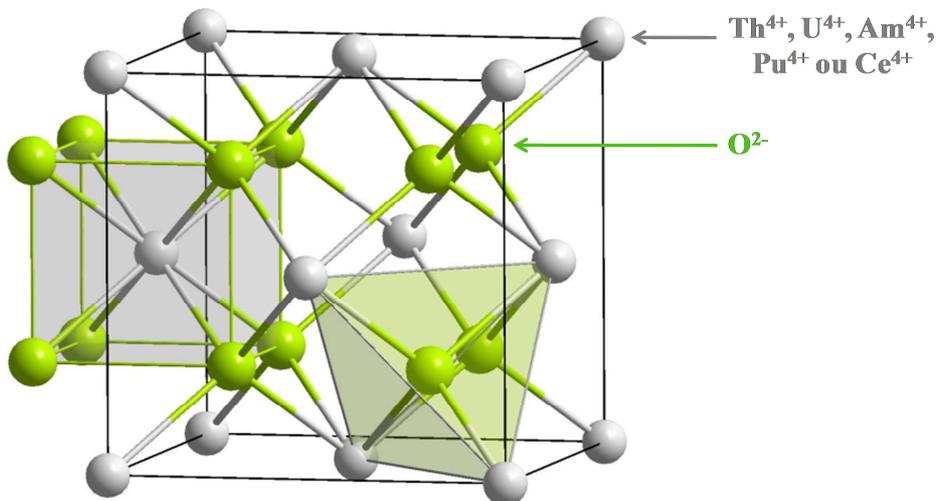
d'hétérogénéités, confirmant ainsi l'intérêt des précurseurs oxaliques pour la formation de solutions solides homogènes d'oxydes mixtes.

#### I.1.4. Dioxydes d'éléments actinides et lanthanides

Les oxydes  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{UO}_2$ ,  $\text{PuO}_2$ ,  $\text{AmO}_2$  et  $\text{CeO}_2$  présentent tous la même structure cristallographique (cubique faces centrées, groupe d'espace  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ), de type  $\text{CaF}_2$  (structure type fluorine) [68] (**Figure 5** et **Tableau 3**). Les cations occupent les sommets et le centre de chaque face de la maille, tandis que les atomes d'oxygène occupent les centres des huit cubes formant la maille. L'empilement des cations délimite ainsi des cavités tétraédriques occupées par les ions  $\text{O}^{2-}$ . Par conséquent, la coordinence du thorium ou de l'uranium au sein de cette structure est égale à 8. De plus, le thorium, l'uranium (IV), le plutonium (IV) et le cérium (IV) possédant des rayons ioniques proches (**Tableau 3**) ( $0,96 \text{ \AA} < r_{\text{cat.}}^{\text{VIII}} < 1,05 \text{ \AA}$ ), il est possible d'obtenir des solutions solides complète de formule générale  $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$ ,  $\text{Th}_{1-x}\text{Pu}_x\text{O}_2$  ou  $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$  par substitution directe d'un cation tétravalent par un autre au sein de la structure [69 ; 70].

**Tableau 3.** Paramètres de maille des oxydes de structure type fluorine (CFC,  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ).

	$\text{CeO}_2$	$\text{ThO}_2$	$\text{UO}_2$	$\text{NpO}_2$	$\text{PuO}_2$	$\text{AmO}_2$
$r_{\text{cat.}}^{\text{VIII}}$	0,97 Å	1,05 Å	1,00 Å	0,98 Å	0,96 Å	0,95 Å
Paramètre de maille	5,4104(2)	5,597(2)	5,469(1)	5,469(1)	5,395(1)	5,3736(5)
Densité théorique	7,65	10,00	11,00	11,10	11,50	11,68
Référence	[71]	[72]	[73]	[74]	[74]	[75]



**Figure 5.** Représentation de la structure fluorine des dioxydes  $\text{AnO}_2$  ( $\text{An} = \text{Th}, \text{U}, \text{Am}$  ou  $\text{Pu}$ ) et de  $\text{CeO}_2$ .

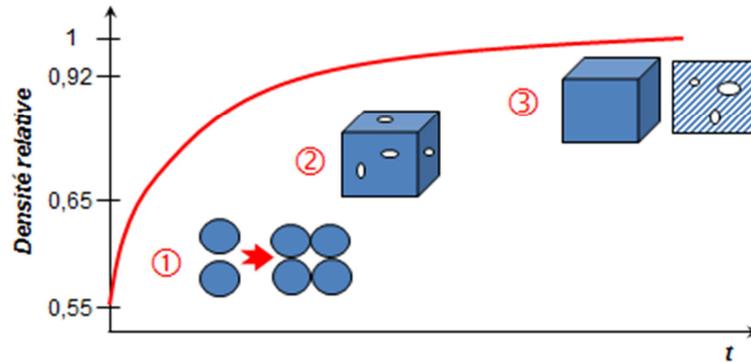
La structure fluorine peut aussi accueillir une quantité relativement importante de cations trivalents (jusqu'à  $x = 0,4$ ). Plusieurs études basées sur diverses techniques (spectroscopie d'annihilation des positrons [76], simulation atomistique [77], ou encore confrontation de modèles et d'expérimentations en spectroscopie Raman [78 ; 79]) ont montré que l'incorporation d'un cation trivalent au sein de la structure fluorine s'accompagne de la formation d'une demi-lacune en oxygène afin d'assurer la compensation de charge au sein du solide. L'étude systématique de tels oxydes a également été réalisée par DRX et par spectroscopie  $\mu$ -Raman sur un large domaine de composition. Il apparaît que la structure type fluorine de groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  est stable pour des teneurs en néodyme (III) inférieures à 39% [80]. Pour des taux d'incorporation supérieurs, l'ordonnement des lacunes induit la formation d'une surstructure (groupe d'espace  $Ia\bar{3}$ ) appelée bixbyite. Enfin, la phase hexagonale  $Nd_2O_3$  est formée en tant que phase secondaire pour  $x_{Nd} \geq 0,73$  [80].

### **I.1.5. Mise en forme et densification des oxydes par 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, soit une diminution de volume de l'échantillon. Avant l'étape de frittage, la poudre peut être mise en forme par différentes techniques, la plus simple étant le pressage uniaxial. L'objet ainsi préparé, dit « comprimé à cru », est caractérisé par une densité relative de l'ordre de 55% de la densité théorique du solide. Un traitement thermique adapté permet alors de fritter cet échantillon. Le frittage « naturel » est effectué sans contrainte mécanique tandis que le frittage « sous charge » est effectué en appliquant une pression extérieure simultanément au traitement thermique [81].

Le frittage est généralement décrit en trois étapes comme l'illustre la **Figure 6**. Lors de l'étape initiale, des liaisons appelées joints de grains s'édifient entre les grains de la poudre pour former un squelette solide présentant une certaine tenue mécanique. A ce stade la porosité ouverte est importante, la densité relative de l'échantillon (ou compacité) augmente mais la taille des grains évolue peu. Cette étape conduit à une densité relative voisine de 65%. Durant l'étape intermédiaire, les ponts entre les grains se développent, entraînant une élimination progressive de la porosité ouverte et une augmentation de la densité. Le grossissement granulaire reste encore limité. La porosité est répartie sous forme d'un réseau interconnecté au sein du matériau. La troisième étape prend place à partir d'une densité relative de l'ordre de 92%, lorsque le réseau interconnecté de pores s'est totalement scindé en pores isolés les uns des autres (porosité fermée). Dès lors la densification ralentit au profit du

grossissement des grains. Durant ce stade final, la taille des pores isolés dans la matrice diminue graduellement.



**Figure 6.** Représentation schématique des différentes étapes du frittage en fonction de la durée du traitement thermique [81].

De nombreux phénomènes élémentaires peuvent intervenir au cours de chacune de ces étapes : transport de matière en phase gazeuse, diffusion de surface, diffusion en volume, diffusion inter granulaire, déformation viscoplastique, etc... Néanmoins, dans le cas des céramiques oxydes  $(U,Pu)O_2$ , de nombreux auteurs ont constaté qu'à basse température la densification était régie par la diffusion inter granulaire alors qu'à température plus élevée ( $> 1500^\circ C$ ), la diffusion en volume est généralement responsable du dernier stade de frittage [82]. De plus, les céramiques oxydes présentent une tension de vapeur faible et un coefficient de déformation plastique important rendant la diffusion en phase vapeur et l'écoulement visqueux négligeables par rapport aux phénomènes de diffusion au sein du solide.

## **I.2. Synthèses et caractérisations des oxydes mixtes d'actinides et de lanthanides**

### **I.2.1. Synthèses et caractérisations des oxydes pulvérulents**

Parmi les méthodes de synthèse reportées dans la littérature pour des solutions solides de formulation  $U_{1-x}Th_xO_2$ ,  $U_{1-x}Ce_xO_2$ ,  $U_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ ,  $U_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$  et  $Th_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$  les méthodes par voie humide impliquant la précipitation de précurseurs oxalates, ont été retenues en raison de plusieurs avantages significatifs tels qu'une meilleure répartition finale des cations au sein de l'oxyde et une distribution granulométrique homogène [12]. La majorité des synthèses visent un taux d'incorporation final de 25% (mol) de manière à se rapprocher des compositions des futurs combustibles de générations III et IV. Les échantillons pulvérulents ainsi préparés ont ensuite été caractérisés en étudiant plus particulièrement leur état de cristallisation, leur distribution cationique, leur morphologie et leur microstructure.

### *1.2.1.1. Précipitation et caractérisations des précurseurs oxalates*

Afin de procéder à la synthèse des échantillons, les solutions mères sont préparées par dissolution de nitrate de thorium (IV) pentahydraté (Sigma Aldrich, 99%), d'uranium métallique, de chlorure de cérium (III) heptahydraté (Sigma Aldrich, 99,9%), de chlorure de gadolinium (III) hexahydraté (sigma aldrich, 99%) ou de chlorure de néodyme (III) hexahydraté (sigma aldrich 99,9%), dans l'acide chlorhydrique [83 ; 84]. Le milieu acide chlorhydrique a été retenu de manière à conserver l'uranium au degré d'oxydation (IV) tout au long de la synthèse. Des solutions de chlorure d'uranium, de thorium, de cérium, de gadolinium et de néodyme de concentrations proches de 0,5 M sont ainsi obtenues et titrées.

La coprécipitation quantitative de l'uranium, du thorium ou du cérium est ensuite réalisée en deux étapes. Les deux cations sont d'abord introduits sous agitation dans les proportions stœchiométriques souhaitées, puis ajoutés à une solution d'acide oxalique (Fluka, 99,5%) 1 M. Un excès de 50% d'acide oxalique est prévu afin d'assurer une précipitation quantitative des cations [85], selon les **Réactions (1)** ou **(2)**:

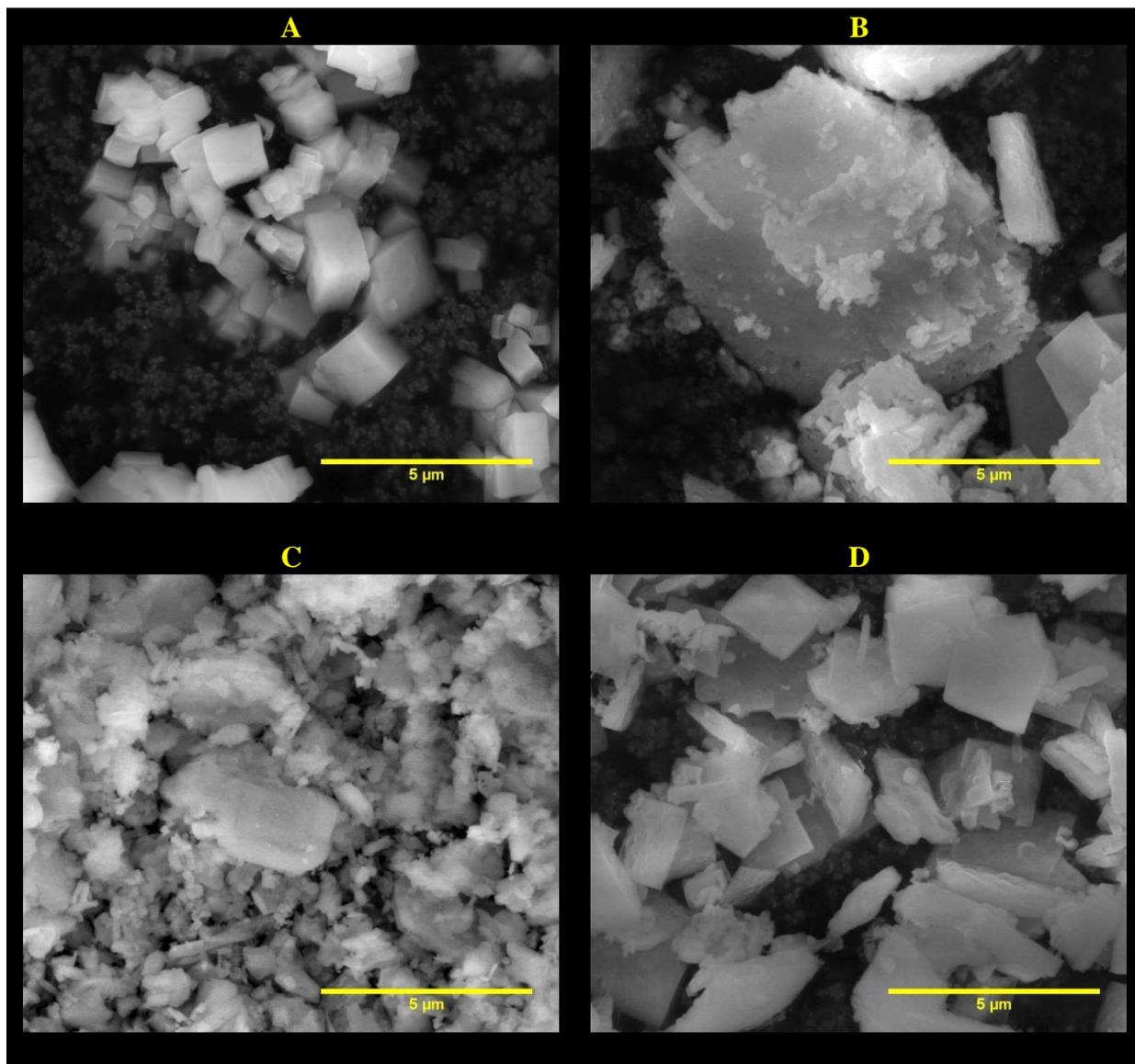


La réaction est très rapide. Le précipité est ensuite séparé du surnageant par filtration ou par centrifugation (5 min à 4500 rpm), lavé à l'aide d'eau déionisée puis d'éthanol, et enfin séché une nuit à l'étuve (90°C). L'oxalate se présente alors sous la forme d'une poudre de couleur verte liée à la présence d'uranium (IV), ou de couleur blanche pour l'oxalate de thorium et de néodyme. La masse de précipité préparé varie entre 1 et 5 grammes, avec un rendement de précipitation compris entre 95 et 99%.

Les précurseurs oxalates ont par la suite été caractérisés par MEBE et DRX sur poudre (Annexes A et B). La micrographie reportée en **Figure 7.A** montre que les précurseurs oxalates précipitent sous forme de plaquettes de section carrée. Leur taille est comprise entre 0,5 et 3 µm. Ces résultats sont en très bon accord avec ceux reportés dans la littérature pour des oxalates à base d'uranium (IV) et de thorium [86] ainsi que pour les pôles purs  $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, 2\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, 2\text{H}_2\text{O}$  [53]. Ces auteurs ont par ailleurs reporté que les grains ne correspondaient pas à des monocristaux mais à des agrégats de cristallites. La micrographie

reportée en **Figure 7.B** permet quant à elle d'observer deux morphologies différentes : des plaquettes carrées de plusieurs micromètres caractéristiques des oxalates de structure monoclinique, ainsi que des bâtonnets de taille inférieure et typiques de la structure hexagonale. Ces observations sont une fois de plus en bon accord avec la littérature, faisant état de l'apparition de la structure hexagonale pour des taux d'incorporation en cérium supérieurs à 10%.

Sur la micrographie reportée en **Figure 7.C**, la morphologie des précipités est assez mal définie. Toutefois des plaquettes carrées d'une taille comprise entre 1 et 3  $\mu\text{m}$  ainsi que des bâtonnets légèrement plus petits (environ 1  $\mu\text{m}$ ) sont visibles. Les mêmes observations ont été réalisées sur les précurseurs à base d'uranium (IV) et de gadolinium ce qui nous permet de constater que la coprécipitation oxalique de précurseurs de type  $(\text{H}_3\text{O})_x\text{U}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  donne lieu à des morphologies particulières qui résultent sans doute de la présence de deux phases (le composé à base de gadolinium présente la même particularité). La micrographie exposée en **Figure 7.D** montre quant à elle, la formation d'un oxalate de thorium et de néodyme présentant distinctement ces deux morphologies.

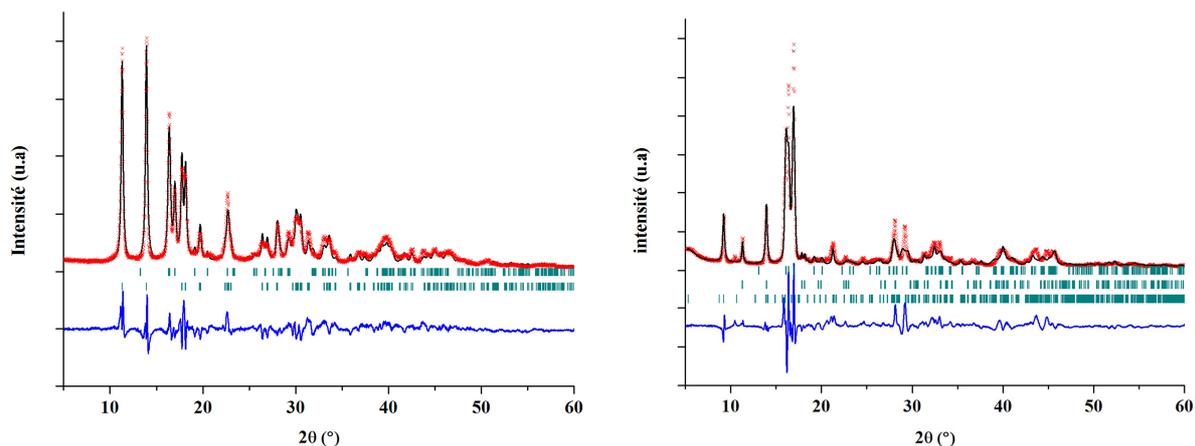


**Figure 7.** Observations par MEBE des échantillons de  $U_{0,75}Th_{0,25}(C_2O_4)_2, nH_2O$  (A),  $(H_3O)_{0,25}U_{0,75}Ce_{0,25}(C_2O_4)_2, nH_2O$  (B),  $(H_3O)_{0,25}U_{0,75}Nd_{0,25}(C_2O_4)_2, nH_2O$  (C) et  $(H_3O)_{0,25}Th_{0,75}Nd_{0,25}(C_2O_4)_2, nH_2O$  (D).

Les diagrammes DRX des oxalates de  $U_{0,75}Th_{0,25}(C_2O_4)_2, nH_2O$  et  $(H_3O)_{0,25}U_{0,75}Ce_{0,25}(C_2O_4)_2, nH_2O$  sont reportés sur la **Figure 8**. Ceux de  $(H_3O)_{0,25}U_{0,75}Nd_{0,25}(C_2O_4)_2, nH_2O$  et  $(H_3O)_{0,25}Th_{0,75}Nd_{0,25}(C_2O_4)_2, nH_2O$  ne peuvent pas être présentés pour des raisons de confidentialité.

A

B



**Figure 8.** Diagrammes DRX obtenus à l'issue de la synthèse de  $U_{0,75}Th_{0,25}(C_2O_4)_2, nH_2O$  (A) et  $(H_3O)_{0,25}U_{0,75}Ce_{0,25}(C_2O_4)_2, nH_2O$  (B) par coprécipitation oxalique (✖ : données expérimentales, — : diagramme calculé, — : résidus).

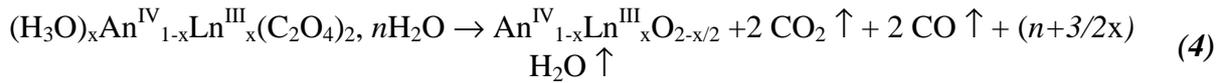
Pour  $U_{0,75}Th_{0,25}(C_2O_4)_2, nH_2O$  un mélange d'oxalates dihydraté et hexahydraté de structure monoclinique C2/c est observé. La présence d'oxalate hexahydraté peut résulter d'un séchage insuffisant du solide mais ne nuit pas à la conversion thermique en oxyde. Pour  $(H_3O)_{0,25}U_{0,75}Ce_{0,25}(C_2O_4)_2, nH_2O$ , le diffractogramme présente les raies caractéristiques des oxalates de structure monoclinique mais aussi celles des oxalates de structure hexagonale [44 ; 45 ; 87] (groupe d'espace P63/mmc, **Figure 8.B**). Ces résultats paraissent en bon accord avec les observations réalisées par MEBE. L'incorporation d'une telle quantité de thorium est possible et conduit à la formation d'un oxalate mixte monophasé. En revanche la substitution de l'uranium par du cérium entraîne la création de deux phases de structure et de morphologie différentes.

### 1.2.1.2. Conversion des oxalates en oxydes

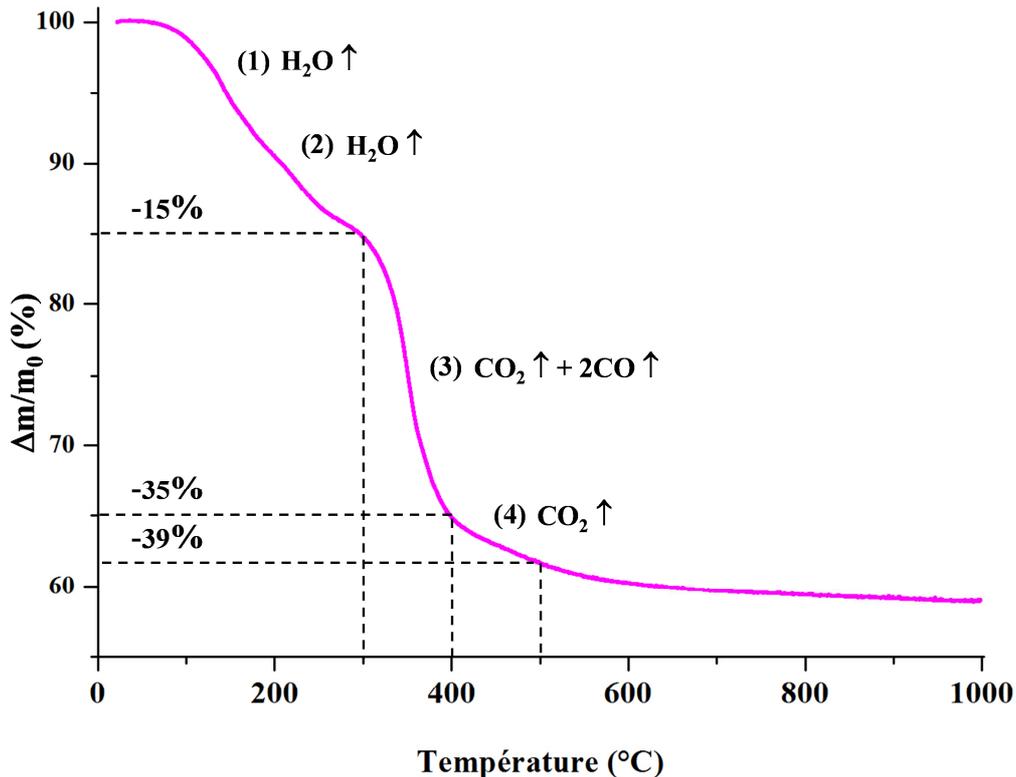
L'étape de calcination conduisant au dioxyde s'effectue dans un four tubulaire en quartz à la température de 500°C pendant 4h sous atmosphère réductrice lorsque le solide contient de l'uranium et sous air dans le cas contraire. En effet, un mélange Ar 95%-H<sub>2</sub> 5% (en volume) est employé dans le cas des systèmes à base d'uranium (IV) de manière à éviter toute oxydation de l'uranium (IV) en uranium (VI) au cours du traitement thermique.

La conversion des oxalates en oxydes est décrite par les **Equations (3) et (4)**.





La **Figure 9** présente, à titre d'exemple, les mesures obtenues par analyses thermogravimétriques (ATG) (Annexe C) lors de la conversion d'un oxalate à base de cérium. Une perte de masse totale d'environ 40% est enregistrée.



**Figure 9.** Résultats d'une analyse thermogravimétrique obtenue lors de la conversion thermique de  $(H_3O)_{0,25}U_{0,75}Ce_{0,25}(C_2O_4)_2, nH_2O$ .

Plusieurs étapes réactionnelles peuvent être observées sur la **Figure 9**. Les deux premières, étapes (1) et (2), entre 100 et 300°C sont associées à la déshydratation totale de l'oxalate pour former l'oxalate anhydre. Ces étapes de déshydratation ont déjà été observées dans une même gamme de température pour les composés à base de thorium et d'uranium [53].

La troisième étape correspondant à la décomposition des groupements oxalates, débute à partir de 300°C (3). Elle est marquée dans un premier temps, par le départ de molécules de dioxyde et de monoxyde de carbone jusqu'à environ 400°C. La perte de masse importante

relevée est associée au départ d'une molécule de CO<sub>2</sub> et de deux molécules de CO. À l'issue de cette étape, les groupements oxalates ne sont pas totalement décomposés. Il est donc probable que des composés intermédiaires de type carbonates ou oxocarbonates soient formés. En effet, de tels composés amorphes ont déjà été mis en évidence par spectroscopie IR lors de l'étude menée par Vigier *et al.* [52] dans le cas d'oxalate de plutonium (IV), ou par spectroscopie  $\mu$ -Raman dans le cas d'oxalates de cérium [80]. La quatrième étape correspond donc à la transformation de ces intermédiaires en oxyde à partir 400°C avec le départ d'une molécule de dioxyde de carbone (4).

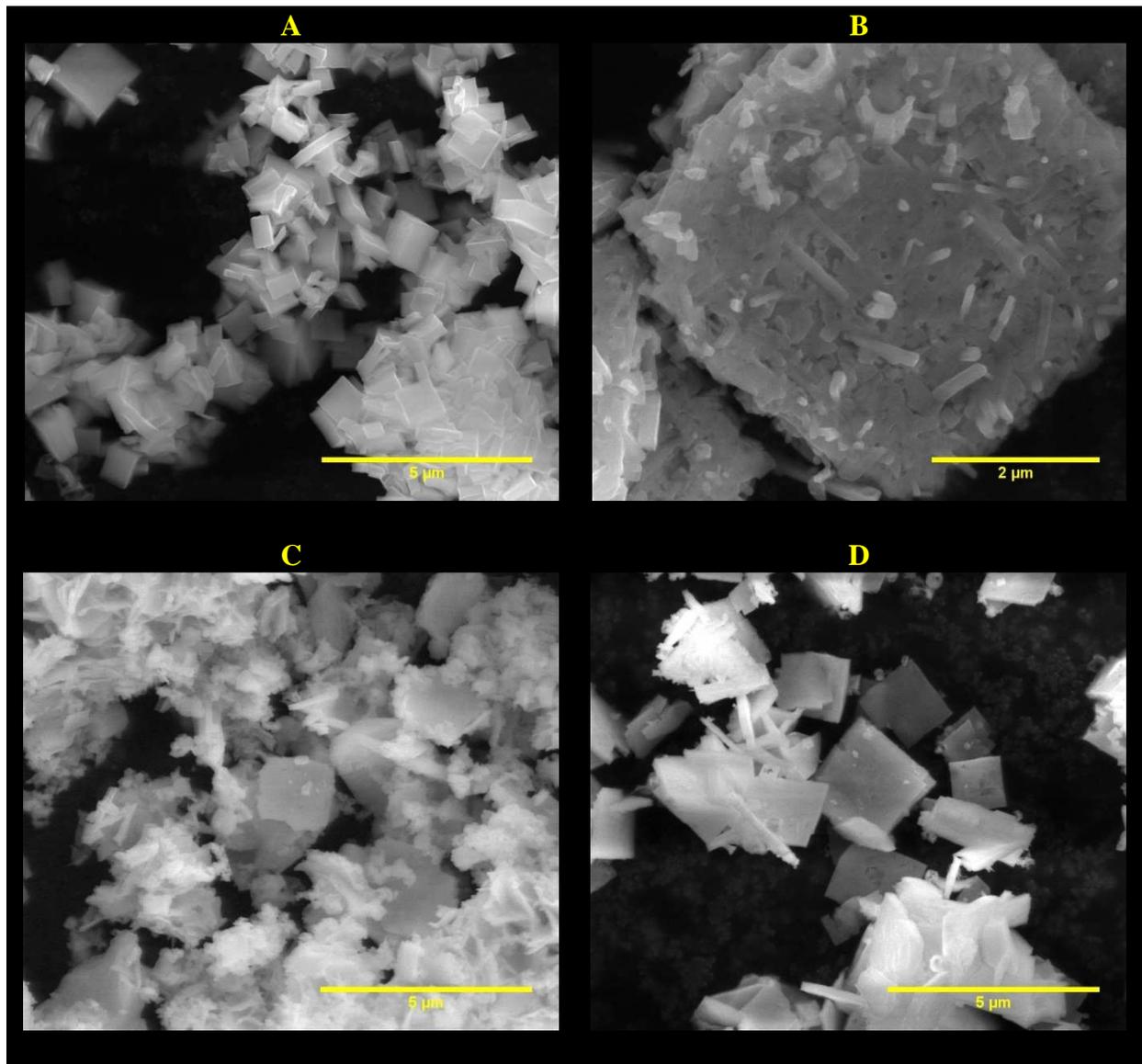
Néanmoins ces résultats ne permettent pas de déterminer à quel moment se produit le départ du proton assurant la compensation de charge entre U<sup>4+</sup> et Ce<sup>3+</sup>, mais les travaux menés par Chada *et al.* [88] ont montré que le compensateur de charge a tendance à être éliminé lors de la dernière étape de la décomposition. Lorsque le traitement thermique s'effectue sous air à cette température, l'oxydation du cérium (III) en cérium (IV) accompagne le départ du proton car Ce<sup>+IV</sup> est thermodynamiquement plus stable dans ces conditions. Cependant dans notre cas, le traitement thermique s'effectue sous atmosphère réductrice. Il n'est donc pas exclu qu'une partie du cérium demeure au degré d'oxydation (III) après la calcination, avec la formation concomitante de lacunes en oxygène pour compenser la charge. Il est donc plus pertinent d'écrire U<sub>0,75</sub>Ce<sub>0,25</sub>O<sub>2-y</sub>.

La température retenue (500°C) paraît donc suffisante pour atteindre la décomposition des groupements oxalates. Il est important de noter que plus le taux d'uranium au sein du solide est important, plus cette décomposition intervient à basse température [89]. La même tendance est observée pour les températures de déshydratation [89]. La température de 500°C demeure un bon compromis entre la décomposition totale des groupements oxalates et l'obtention d'une surface spécifique élevée [69]. En effet, la surface spécifique augmente avec la température lors de la conversion des oxalates en oxydes pour atteindre un maximum aux environs de 500°C avant de diminuer. Une surface spécifique élevée garantit une meilleure réactivité de la poudre lors de l'étape de frittage [81].

Ces surfaces spécifiques déterminées par adsorption de N<sub>2</sub> à 77K selon la méthode BET (Annexe D), s'établissent respectivement à 6,9 et 7,1 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> pour les composés U<sub>0,75</sub>Ce<sub>0,25</sub>O<sub>2-y</sub> et U<sub>0,75</sub>Th<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>, ainsi qu'à 5,4 et 8,2 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> pour U<sub>0,75</sub>Nd<sub>0,25</sub>O<sub>1,875</sub> et Th<sub>0,75</sub>Nd<sub>0,25</sub>O<sub>1,875</sub>. Ces résultats sont en très bon accord avec ceux déjà reportés dans la littérature pour des oxydes mixtes calcinés à 500°C [30 ; 70 ; 85 ; 90 ; 91].

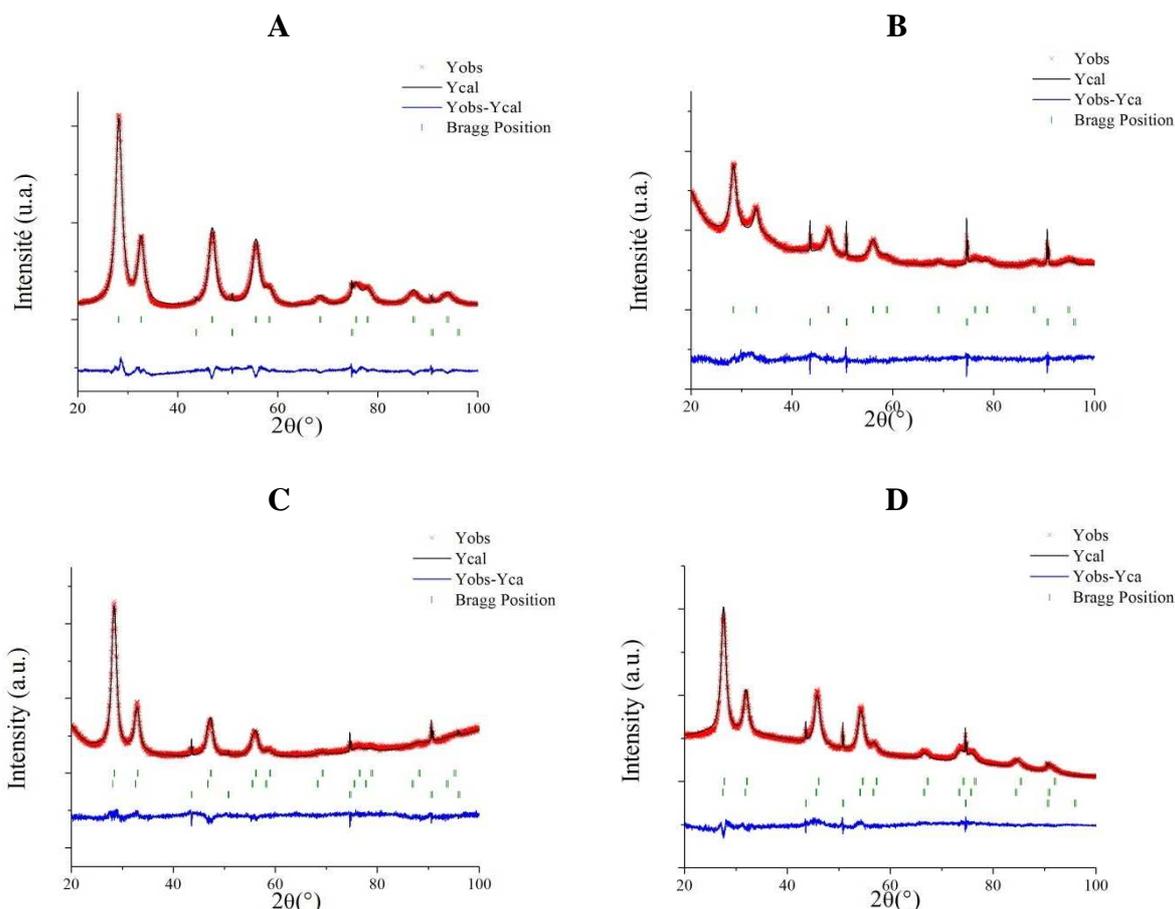
Les solutions solides d'oxydes mixtes ont par la suite été caractérisées par MEBE et DRX sur poudre.

L'observation réalisée (**Figure 10.A**) suggère que la transformation des précurseurs oxalates en oxydes  $U_{0,75}Th_{0,25}O_2$  est isomorphique. Ainsi les oxydes se présentent également sous forme de plaquettes carrées ou de cubes dont la taille a diminué d'environ 20%. L'oxyde mixte  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$  dont la micrographie est reportée en **Figure 10.B** présente une morphologie en plaquettes carrées recouvertes de bâtonnets. Les deux morphologies sont celles des précurseurs préparés, la transformation apparaît donc également isomorphique pour ces composés. De plus, l'oxyde à base d'uranium et de néodyme présente une structure mieux définie qu'à l'état de précurseurs (**Figure 10.C**). La morphologie finale est une nouvelle fois sous forme de plaquettes carrées typiques de la synthèse oxalique, avec la présence de bâtonnets présentant une distribution de tailles hétérogène. La **Figure 10.D** (composé  $Th_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$ ) montre également des grains présentant ces deux mêmes morphologies dont la distribution de tailles est toutefois plus homogène que pour les précurseurs correspondants.



**Figure 10.** Observations par MEBE des poudres de  $U_{0,75}Th_{0,25}O_2$  (A), de  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$  (B), de  $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  (C) et  $Th_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  (D).

Les diagrammes DRX des solutions solides d'oxydes mixtes sont reportés sur la **Figure 11**.



**Figure 11.** Diagrammes DRX obtenus pour les oxydes  $U_{0,75}Th_{0,25}O_2$  (A),  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$  (B),  $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  (C) et  $Th_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  (D) (× : données expérimentales, — : diagramme calculé, — : résidus).

Dans les deux premiers cas (Figure 11.A et B) les diffractogrammes présentent les raies caractéristiques de la structure fluorine et permettent de conclure à l'obtention de solutions solides d'oxydes monophasées. Les affinements par la méthode Rietveld ont par ailleurs permis d'accéder aux paramètres de maille, à savoir 5,499(1) Å pour  $U_{0,75}Th_{0,25}O_2$  et 5,439(1) Å pour  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$ , ce qui apparaît en très bon accord avec les données reportées dans la littérature [53 ; 89]. Dans les deux autres cas (Figure 11.C et D) seule la structure fluorine est observée, cependant l'oxyde formé n'est pas une solution solide dont la composition est homogène. L'affinement de Rietveld fait intervenir deux phases de compositions différentes (de l'ordre de quelques %). La faible température de conversion choisie (500°C) explique probablement l'inhomogénéité de composition des oxydes obtenus. Un frittage à haute température devrait permettre d'améliorer ce point.

## **I.2.2. Frittage et caractérisations des pastilles**

### **I.2.2.1. Préparation et caractérisation des pastilles homogènes**

L'étape de calcination réalisée conduit à des poudres dont la surface atteint 5 à 10 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Les poudres sont 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. Le comprimé à cru présente alors un taux de densification compris entre 55 et 60%. La densification de l'échantillon s'opère ensuite par traitement thermique en trois étapes dans un four tubulaire en alumine. La première étape est une montée en température de 200°C par heure jusqu'à une température de 1550°C, suivi d'un palier de 8h. La température diminue ensuite sans contrainte. Toutes ces opérations sont menées sous atmosphère réductrice (Ar/5% H<sub>2</sub> afin d'éviter l'oxydation de l'uranium). Dans ces conditions, la croissance des grains s'effectue à partir de 900°C, puis une étape de densification apparaît aux alentours de 1400°C. Le retrait final des pastilles atteint environ 15%. Les pastilles frittées sont alors mesurées et pesées avant de déterminer leur porosité par pycnométrie à hélium (Annexe E). Le **Tableau 4** regroupe les résultats issus de la caractérisation des pastilles d'oxydes.

**Tableau 4.** Principales caractéristiques physico-chimiques des frittés.

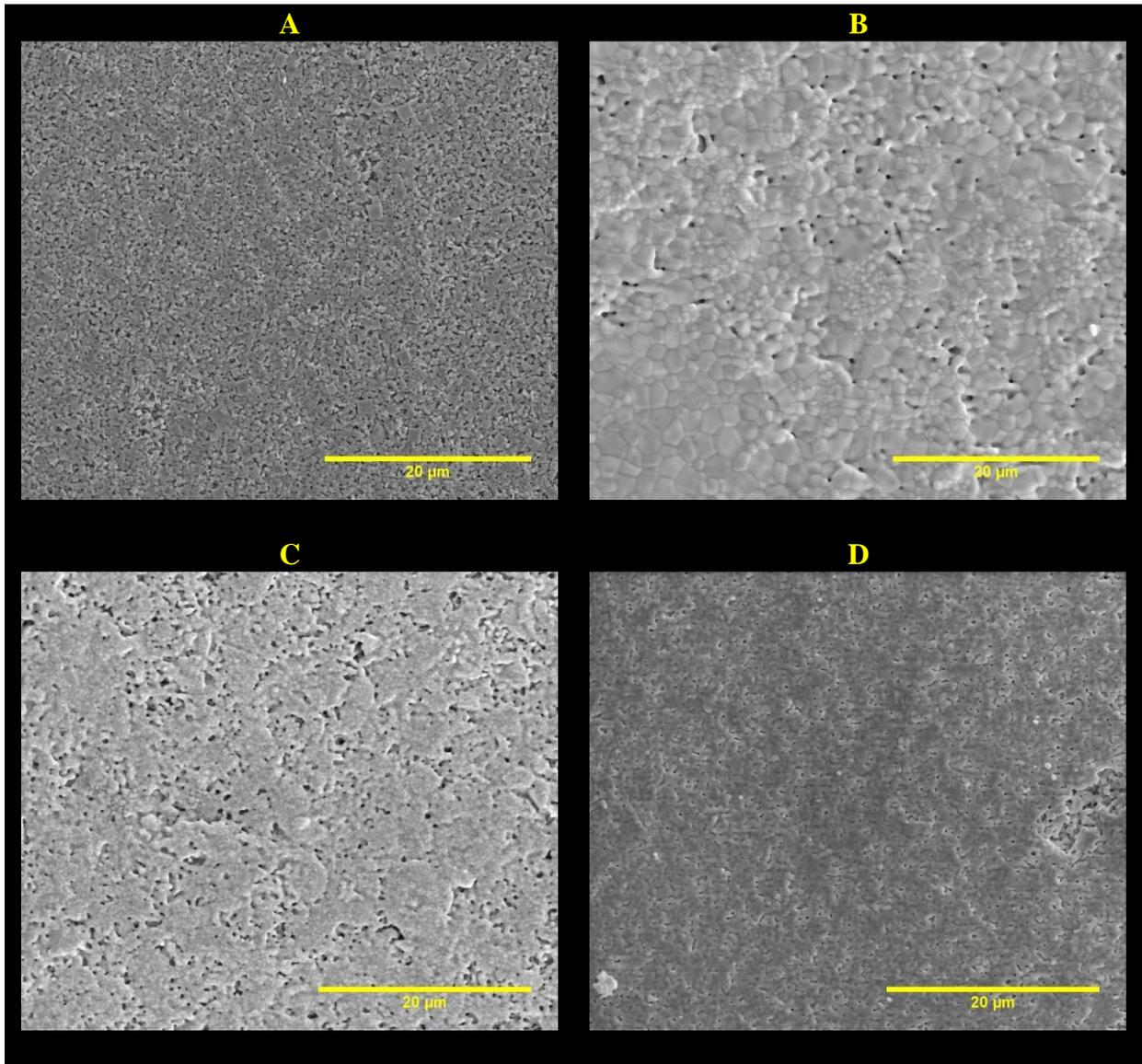
<b>Composition</b>	<b>Masse (mg)</b>	<b>ρ (géo) (g.cm<sup>-3</sup>)</b>	<b>ρ (pycno) (g.cm<sup>-3</sup>)</b>	<b>ρ (théo) (g.cm<sup>-3</sup>)</b>	<b>Porosité ouverte (%)</b>	<b>Porosité fermée (%)</b>
U <sub>0,75</sub> Th <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub>	182	7,93	10,71	10,83	25,6	1,1
U <sub>0,75</sub> Ce <sub>0,25</sub> O <sub>2-y</sub>	183	8,20	9,95	10,14	17,2	1,9
U <sub>0,75</sub> Nd <sub>0,25</sub> O <sub>1,875</sub>	183	8,43	9,65	9,84	12,4	2,0
Th <sub>0,75</sub> Nd <sub>0,25</sub> O <sub>1,875</sub>	193	7,14	8,85	9,34	18,3	5,2

La détermination des différents types de porosité permet de mettre en évidence l'absence de porosité fermée. En effet bien que les pastilles soient très poreuses, l'ensemble de cette porosité est ouverte et donc théoriquement accessible à une solution de dissolution. Bien qu'ayant subi des traitements thermiques comparables et un mode de préparation identique, les différents composés présentent des taux de densification variables.

Les micrographies des frittés présentées en **Figure 12** permettent d'observer la microstructure des pastilles finales. Pour U<sub>0,75</sub>Th<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> (**Figure 12 A**), la taille des grains paraît homogène (environ 1µm) sur l'ensemble de la surface imagée. En revanche pour

$U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$  (**Figure 12 B**), la microstructure est moins homogène avec des zones sensiblement plus denses associées à des grains de taille supérieure. Il semble également que le composé  $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  (**Figure 12.C**) soit plus poreux que  $Th_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  (**Figure 12.D**), ce qui est en contradiction avec les résultats reportés dans le **Tableau 4**. Ce phénomène pourrait s'expliquer par la concentration de la porosité à la surface dans le cas du composé à base d'uranium. Le composé incorporant du thorium pourrait présenter un réseau de pores interconnectés jusqu'à la surface.

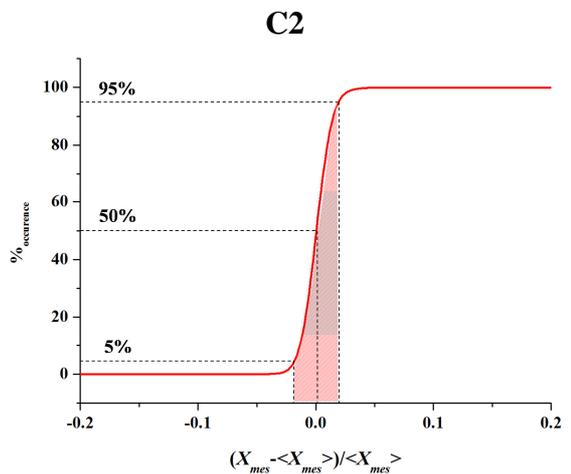
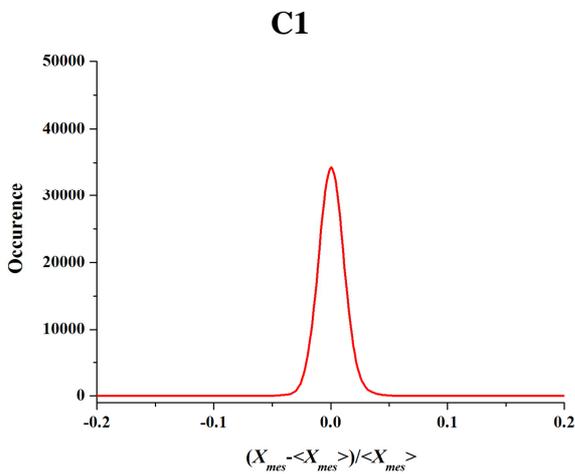
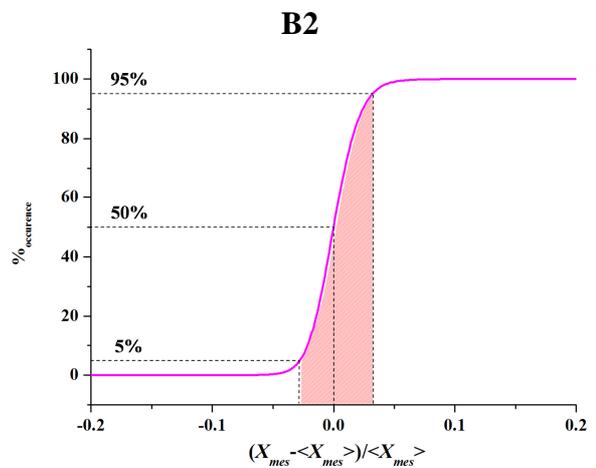
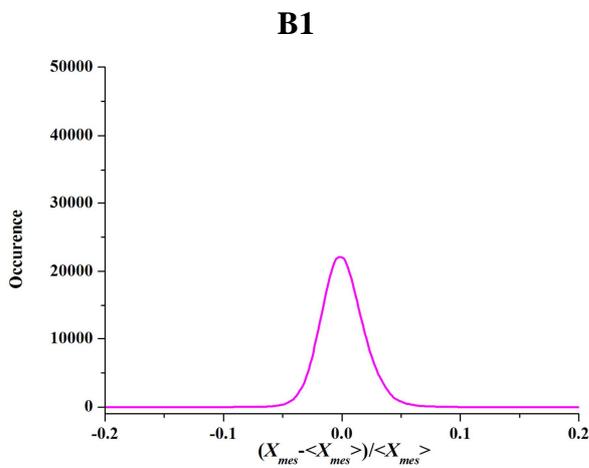
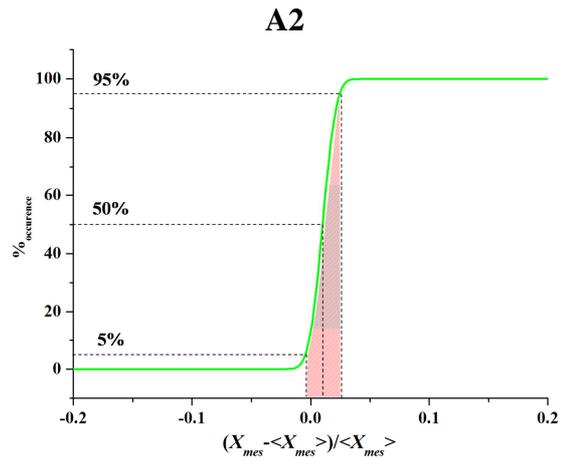
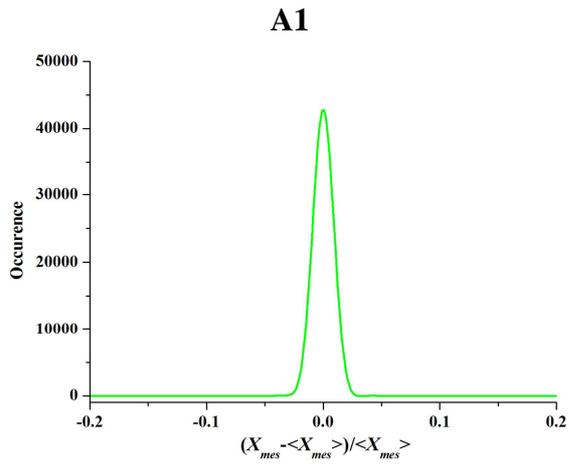
Les quatre composés présentent des taux de densification et des tailles de grains différents. Ces paramètres microstructuraux peuvent avoir un impact sur la vitesse de dissolution [92], mais sont de moindre importance pour des solides dont la durabilité chimique est faible [91]. Compte tenu de la variabilité 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 comparer leur comportement. Dans tous les cas l'estimation de la surface accessible à la solution a donc été réalisée par la méthode SESAM (Study of Evolving Surface Area by Microscopy) (Annexe F).



**Figure 12.** Observations par MEBE des frittés de  $U_{0,75}Th_{0,25}O_2$  (A),  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$  (B),  $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  (C) et  $Th_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  (D).

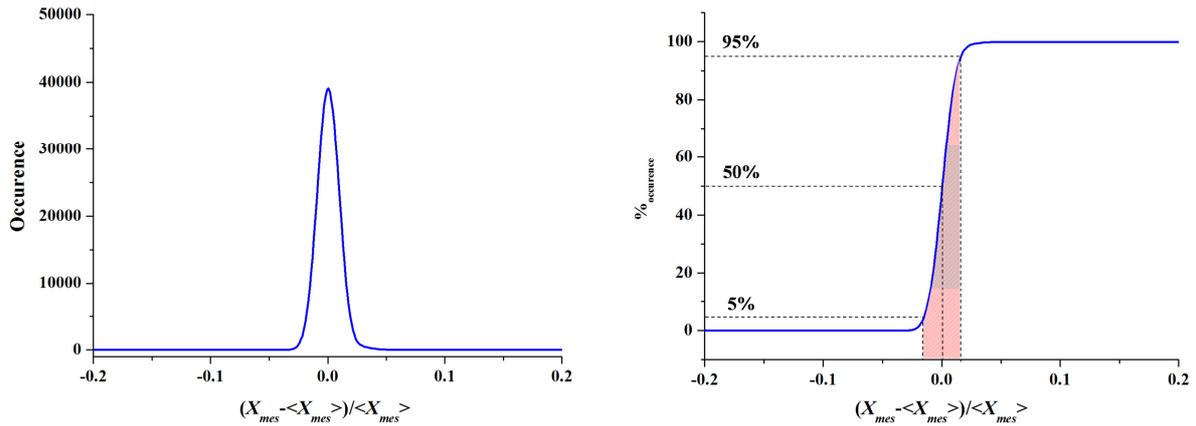
Afin d'évaluer la répartition cationique au sein des échantillons, des cartographies X-EDS ont été réalisées (Annexe A). Ces mesures durent environ 4h pour un taux de comptage de  $200 \text{ kcps}\cdot\text{s}^{-1}$  et une zone de traitement de  $150\times 100 \text{ }\mu\text{m}$ . Ces conditions opératoires permettent d'obtenir une très bonne statistique de comptage ainsi qu'un grand nombre de mesures (750 000) sur une surface choisie comme étant représentative de l'ensemble de l'échantillon. Le taux de comptage est constant pour l'ensemble de la cartographie de manière à éviter tout biais analytique lors de l'expérience.

Le traitement mathématique de ces données permet de déterminer la fréquence d'apparition de chacune des compositions mesurées. Les courbes issues de ce traitement sont présentées sur la **Figure 13**.



**D1**

**D2**



**Figure 13.** Résultats issus de l'évaluation de la distribution cationique par cartographies X-EDS réalisées sur les frittés  $U_{0,75}Th_{0,25}O_2$  (centrée : (A1), intégrée et normalisée : (A2)),  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$  (centrée : (B1), intégrée et normalisée : (B2)),  $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  (centrée : (C1), intégrée et normalisée : (C2)) et  $Th_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  (centrée : (D1), intégrée et normalisée : (D2)).

Ces courbes sont centrées sur les valeurs moyennes des 750 000 mesures, permettant ainsi de mettre en évidence la dispersion des valeurs. La présence d'un seul pic confirme que l'étape de frittage a permis la formation d'une solution solide de composition homogène. Le **Tableau 5** regroupe les données révélatrices de la distribution cationique des échantillons.

**Tableau 5.** Données révélatrices de la distribution cationique des échantillons frittés.

Composition théorique	Composition mesurée	Largeur à mi-hauteur	Percentile* (5%)	Percentile* (95%)
$U_{0,75}Th_{0,25}O_2$	$U_{0,76}Th_{0,24}O_2$	$1,66 \times 10^{-2}$	-0,01	0,02
$U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$	$U_{0,77}Ce_{0,23}O_{2-y}$	$3,07 \times 10^{-2}$	-0,03	0,03
$U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$	$U_{0,74}Nd_{0,26}O_{1,875}$	$2,00 \times 10^{-2}$	-0,02	0,02
$Th_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$	$Th_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$	$1,78 \times 10^{-2}$	-0,01	0,02

\* Écart à la valeur moyenne.

D'après ces résultats, la composition de ces oxydes peut être considérée comme homogène. Toutefois le solide à base de cérium présente une homogénéité cationique plus faible que les trois autres composés. Ce dernier point peut être expliqué par la différence morphologique observée lors des caractérisations par MEBE qui ne favorise pas la diffusion des éléments lors du frittage. Le coefficient de diffusion du cérium est peut-être plus faible

que celui du thorium, du néodyme ou du gadolinium et la présence éventuelle de Ce(III) peut gêner la diffusion.

***1.2.2.2. Préparation et caractérisation des pastilles hétérogènes***

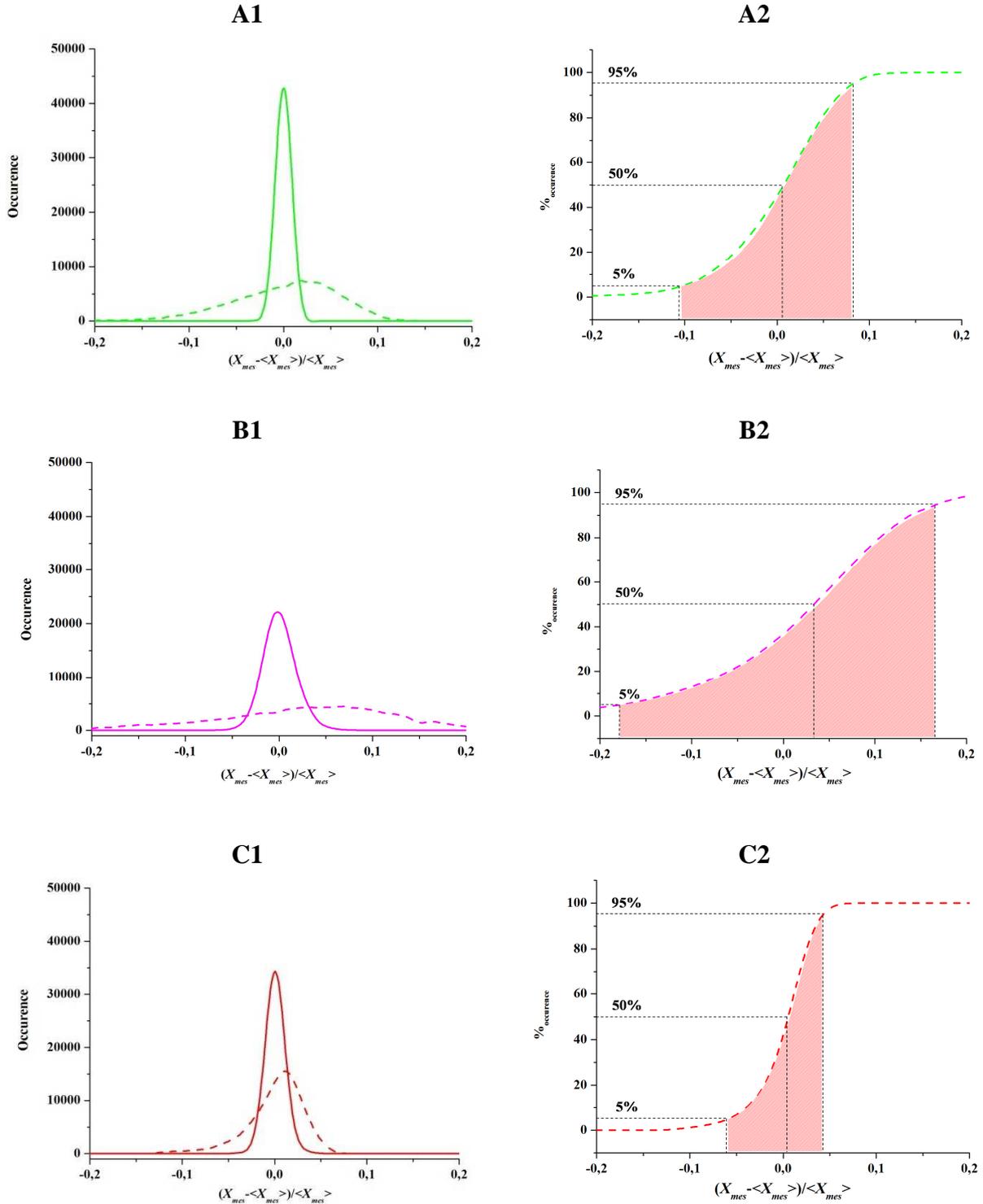
Dans le but de mettre en évidence l'influence de la distribution cationique, la méthode de synthèse des pastilles a été modifiée de manière à dégrader volontairement la distribution cationique. Pour ce faire, les oxydes de thorium, d'uranium et de cérium ont été préparés séparément (toujours par précipitation oxalique puis calcination à 500°C), puis ont été mélangés à l'aide d'un vibro-broyeur (30 Hz pendant 5 min) sans ajouter les billes de broyage dans les jarres. Cette méthode permet d'optimiser le mélange des poudres et de limiter les incertitudes liées à un mélange manuel. Les poudres de  $U_{0,75}Th_{0,25}O_2$  et  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$  ainsi obtenues sont alors pastillées et frittées selon le protocole défini précédemment. Pour les composés  $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  et  $Th_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  la méthode est la même à la différence que les oxydes de base qui servent au mélange ne sont pas les pôles purs. En effet, il aurait été impossible d'obtenir une seule phase de type fluorine en mélangeant un oxyde de type  $AnO_2$  avec un oxyde de type  $Ln_2O_3$ . Pour parvenir au résultat escompté, il est obligatoire de mélanger deux poudres de même structure, la première présentant un taux d'incorporation plus important que celui visé, et la deuxième un taux plus faible. Les composés  $An_{0,75}Ln_{0,25}O_{1,875}$  ont donc été obtenus par le mélange de poudres d'oxydes monophasés de compositions  $An_{0,9}Ln_{0,1}O_{1,95}$  et  $An_{0,60}Ln_{0,40}O_{1,8}$ .

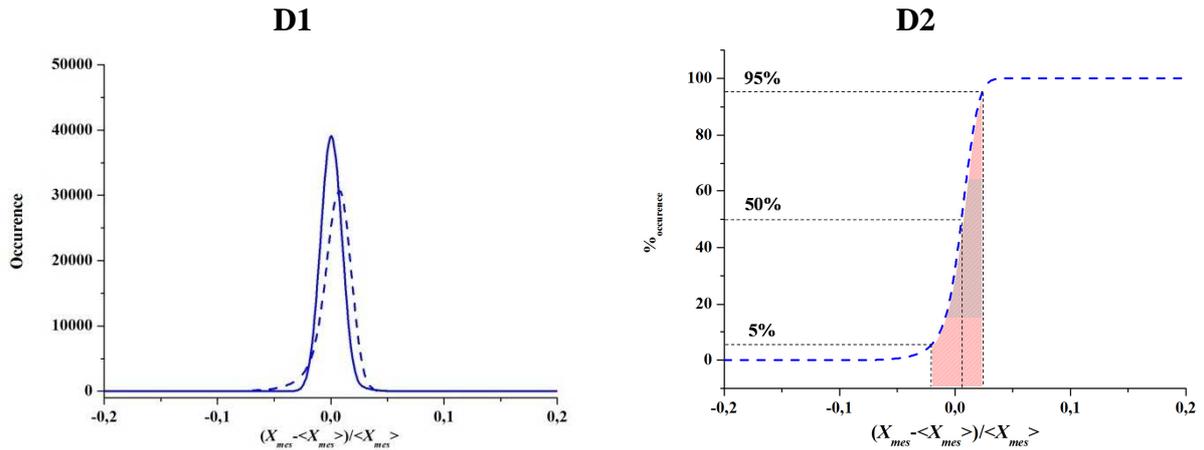
Le **Tableau 6** regroupe les mesures de base de plusieurs pastilles « hétérogènes » typiques, les courbes de distribution de compositions mesurées par X-EDS sont reportées sur la **Figure 14** et les données révélatrices de la distribution cationique des échantillons sont regroupées dans le **Tableau 7**.

**Tableau 6.** Principales caractéristiques physico-chimiques des frittés « hétérogènes ».

<b>Composition</b>	<b>Masse (mg)</b>	<b><math>\rho</math> (géo) (g.cm<sup>-3</sup>)</b>	<b><math>\rho</math> (pycno) (g.cm<sup>-3</sup>)</b>	<b><math>\rho</math> (théo) (g.cm<sup>-3</sup>)</b>	<b>Porosité ouverte (%)</b>	<b>Porosité fermée (%)</b>
$U_{0,75}Th_{0,25}O_2$	198	8,4	10,7	10,8	21,3	0,9
$U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$	167	6,14	10,00	10,14	38,1	1,4
$Th_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,87}$	188	7,34	9,22	9,34	20,1	1,3
$U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,88}$	182	8,30	10,00	10,04	16,9	0,4

Les pastilles « hétérogènes » présentent des morphologies semblables aux pastilles « homogènes » mais leur porosité est bien plus importante. Il est très probable qu'une plus grande hétérogénéité cationique initiale ralentisse la diffusion des éléments durant le frittage, ce qui conduit à une densité relative plus faible pour une même durée de traitement thermique.





**Figure 14.** Résultats issus de l'évaluation de la distribution cationique par cartographies X-EDS réalisées sur les frittés  $U_{0,75}Th_{0,25}O_2$  « hétérogène » (centrée : (A1), intégrée et normalisée : (A2)),  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$  « hétérogène » (centrée : (B1), intégrée et normalisée : (B2)),  $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  « hétérogène » (centrée : (C1), intégrée et normalisée : (C2)) et  $Th_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  « hétérogène » (centrée : (D1), intégrée et normalisée : (D2)). Les courbes des composés homogènes sont rappelées en traits pleins sur les figures (A1), (B1), (C1) et (D1).

Les traitements des cartographies X-EDS démontrent des répartitions cationiques différentes des pastilles homogènes. Les courbes sont centrées par rapport à la valeur moyenne de composition détectée.

Le composé  $U_{0,75}Th_{0,25}O_2$  présente une distribution élargie et asymétrique pour le composé « hétérogène » ce qui atteste de la grande disparité des compositions présentes au sein de l'échantillon. La même observation peut être faite pour  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$ .

**Tableau 7.** Données révélatrices de la distribution cationique des échantillons frittés « hétérogènes ».

Composition théorique	Composition mesurée	Largeur à mi-hauteur	Percentile* (5%)	Percentile* (95%)
$U_{0,75}Th_{0,25}O_2$	$U_{0,77}Th_{0,23}O_2$	$9,63 \times 10^{-2}$	-0,10	0,08
$U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$	$U_{0,78}Ce_{0,22}O_{2-y}$	$1,42 \times 10^{-1}$	-0,18	0,17
$U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$	$U_{0,73}Nd_{0,27}O_{1,875}$	$4,10 \times 10^{-2}$	-0,06	0,04
$Th_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$	$Th_{0,74}Nd_{0,26}O_{1,875}$	$2,23 \times 10^{-2}$	-0,02	0,02

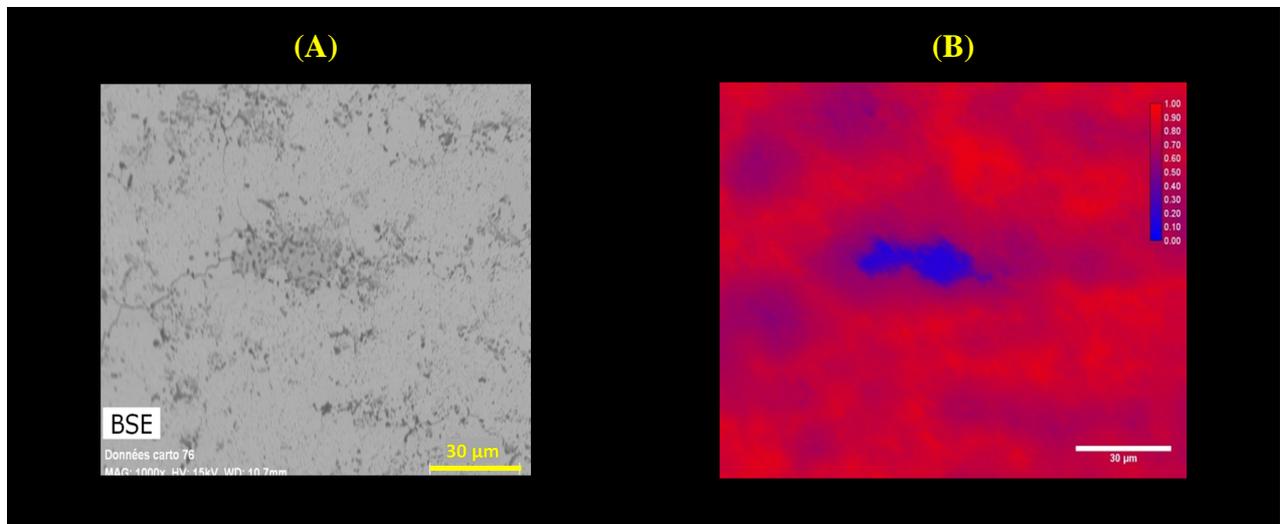
\* Écart à la valeur moyenne.

Pour les deux autres composés les différences sont moins flagrantes. Les courbes sont néanmoins moins étroites que pour les composés « homogènes », démontrant une fois de plus une plus grande disparité des compositions présentes. Cette différence est probablement due à la méthode de synthèse qui fait intervenir des compositions relativement proches dans le cas des oxydes mixtes (U, Nd).

En outre les valeurs obtenues montrent que le mélange de poudres ne dégrade que très peu l'homogénéité du solide  $\text{Th}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$ . La dégradation de l'homogénéité cationique est plus importante lorsque le composé contient de l'uranium. Ceci démontre que la synthèse par coprécipitation oxalique n'améliore pas l'homogénéité cationique pour les composés à base de thorium.

Le solide  $\text{U}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_2$  reste le plus hétérogène, particulièrement dans le cas d'un mélange de poudres.

Les images réalisées par MEBE, et les cartographies X-EDS (reportées sur la **Figure 15**) montrent que les pastilles « hétérogènes » sont morphologiquement semblables aux « homogènes » malgré une porosité plus importante, mais que la répartition cationique peut être différente.

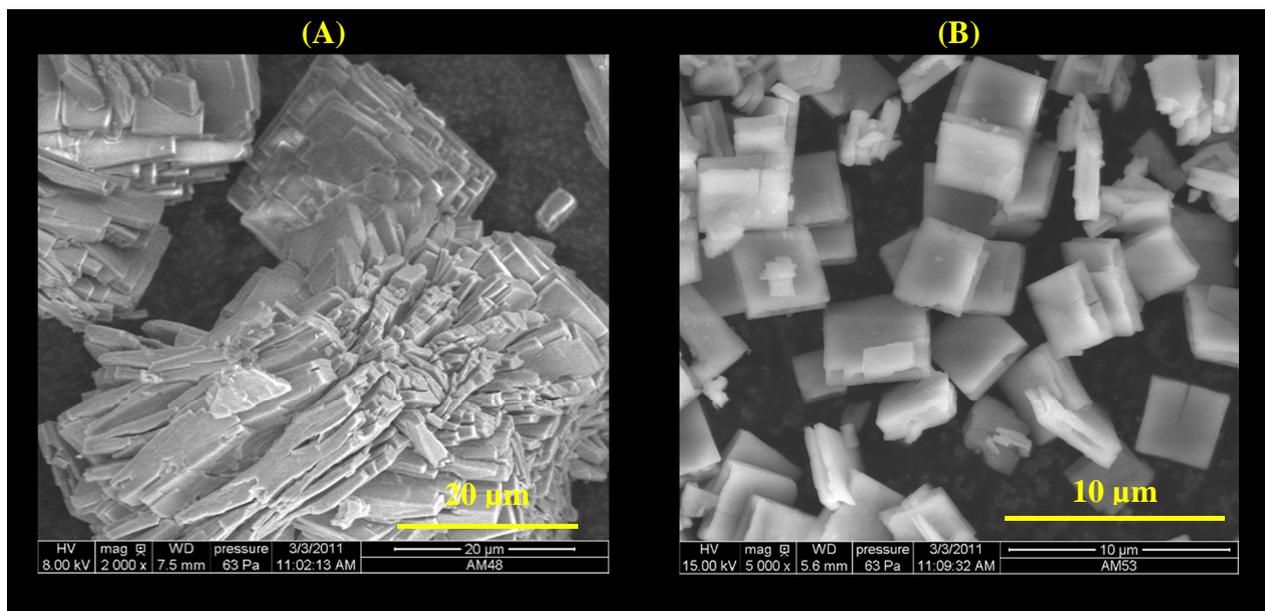


**Figure 15.** Cliché obtenu en mode BSE (A) et cartographie X-EDS (B) de la même zone du composé  $\text{U}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_2$  « hétérogène », uranium (rouge) et cérium (bleu).

Des îlots, d'environ 30 µm, très fortement enrichis en cérium sont clairement visibles, cette répartition cationique rappelle les îlots fortement chargés en plutonium qui peuvent être observés dans les composés de type  $\text{MO}_x$  présentés en **Figure 1** [1 ; 93].

Dans le but d'observer plus finement l'influence de l'homogénéité cationique, une étude plus large a été entreprise sur des oxydes  $U_{0,5}Th_{0,5}O_2$  (cette composition a été choisie pour compléter des expériences menées au sein du laboratoire et parce qu'elle constitue un intermédiaire intéressant du point de vue de la dissolution (cf. chapitre II)), fabriqués selon 5 voies (axes) de synthèses différentes.

L'axe (I) consiste à préparer des oxydes à partir de solutions solides d'oxalates préparées par voie hydrothermale (150°C pendant 7 jours), les poudres obtenues étant ensuite calcinées à 500°C sous atmosphère Ar/H<sub>2</sub> afin d'éviter l'oxydation de l'U(IV) en U(VI). L'axe (II) est basé sur la coprécipitation d'oxalates mixtes à température ambiante (synthèse utilisée couramment lors de cette thèse). L'intérêt de ces deux premières méthodes est d'obtenir des composés présentant une distribution cationique homogène, et possédant des morphologies différentes : cristallites agglomérées de grandes tailles (environ 50µm) dans le cas de la méthode hydrothermale (I) et particules de tailles plus petites présentant une forte dispersion granulométrique dans le cas de la précipitation directe (II) (environ 5µm) comme l'atteste les micrographies reportées sur la **Figure 16**.

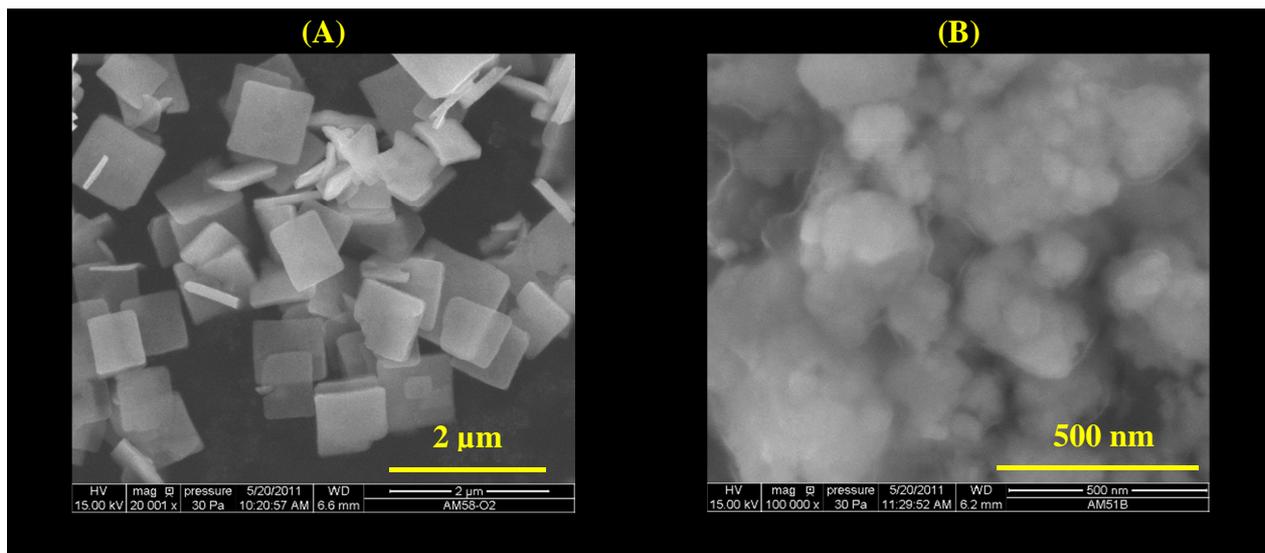


**Figure 16.** Micrographies obtenues par MEBE d'oxalates mixtes  $Th_{0,5}U_{0,5}(C_2O_4)_2, 2H_2O$  préparés par voie hydrothermale (A) et par coprécipitation directe (B).

Les autres échantillons d'oxydes ont été obtenus à partir d'oxalates d'uranium et de thorium préparés séparément puis mélangés dans les proportions souhaitées avant d'être calcinés à 500°C pour l'axe (III). Les poudres des axes (IV) et (V) ont quant à elles été

obtenues par mélange d'oxydes d'uranium et de thorium dans les proportions souhaitées, après calcination des précurseurs respectivement à 500°C et à 1000°C.

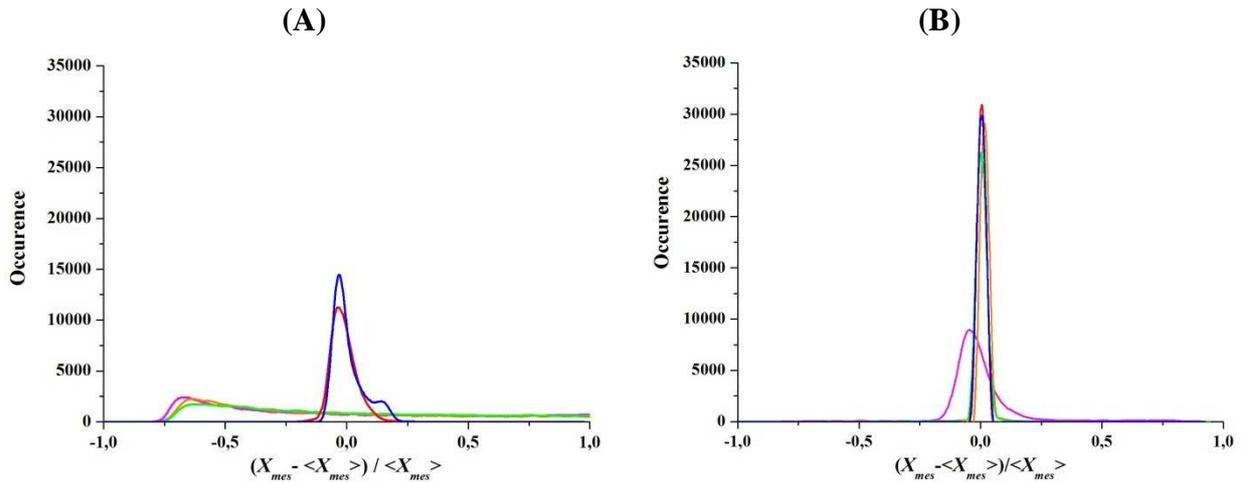
Sur une série d'échantillons complémentaires, une étape de broyage mécanique a également été introduite après la synthèse des oxalates (25 minutes à 30Hz) et après la transformation en oxydes (25 minutes à 30Hz), afin de modifier la microstructure des poudres d'oxydes comme le montrent les clichés MEBE présentés sur la **Figure 17**.



**Figure 17.** Micrographies obtenues par MEBE d'oxydes mixtes obtenus par coprécipitation (II) puis calcination à 500°C: échantillon non broyé (A) et broyé (B).

Cette étape de broyage augmente la surface spécifique des poudres ce qui améliore leur réactivité lors de l'étape de frittage. A titre d'exemple, la surface spécifique de l'oxyde obtenu par coprécipitation (II) déjà présentée en **Figure 17**, passe d'environ 7,6 à 15,2 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

Les étapes de calcination, pastillage et frittage sont celles définies précédemment dans ce manuscrit. Les pastilles obtenues présentent encore une fois des caractéristiques morphologiques comparables, cependant le traitement des cartographies X-EDS permet de mettre en évidence des différences importantes quant à l'homogénéité de la distribution cationique des échantillons. Les courbes de distribution de compositions sont reportées sur la **Figure 18**.



**Figure 18.** Analyse de la répartition cationique au sein des échantillons de  $U_{0,5}Th_{0,5}O_2$  préparés selon les 5 axes, non broyé (A) et broyé (B). Axe I (—), Axe II (—), Axe III (—), Axe IV (—) et Axe V (—).

Dans le cas des composés non broyés, la présence de deux types de distribution peut être observée. Les solides synthétisés par coprécipitation (voies humides) présentent une meilleure homogénéité que ceux préparés par mélange de poudres (voies sèches). Ces derniers présentent également un plus grand nombre de zones enrichies en thorium, ce qui est en bon accord avec les observations issues des cartographies (présence d'îlots). Toutefois l'ajout d'étapes de broyage a permis de gommer ces différences et d'obtenir des composés plus homogènes. Cependant, il semble que le broyage n'ait pas eu le même effet sur le solide préparé selon l'axe (V) que sur les autres. Il apparait donc que les étapes de broyage ont un impact plus faible sur un composé calciné à plus haute température (1000°C au lieu de 500°C).

### I.2.3. Caractérisations fines des oxydes préparés

#### I.2.3.1. Études préliminaires sur les échantillons pulvérulents

Les expériences de microscopie électronique en transmission et de spectroscopie EELS (Electron Energy Loss Spectroscopie) (Annexe G) se sont déroulées à l'Université Paris-Diderot (Paris VII) au sein du département de physique et plus particulièrement du laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques (MPQ). Le MET utilisé est un JEOL ARM 200 F cold FEG équipé d'un correcteur d'aberration sphérique de la lentille objectif. Cet instrument permet d'atteindre une résolution spatiale inférieure à l'angström et une résolution en énergie de l'ordre du dixième d'électronvolt.

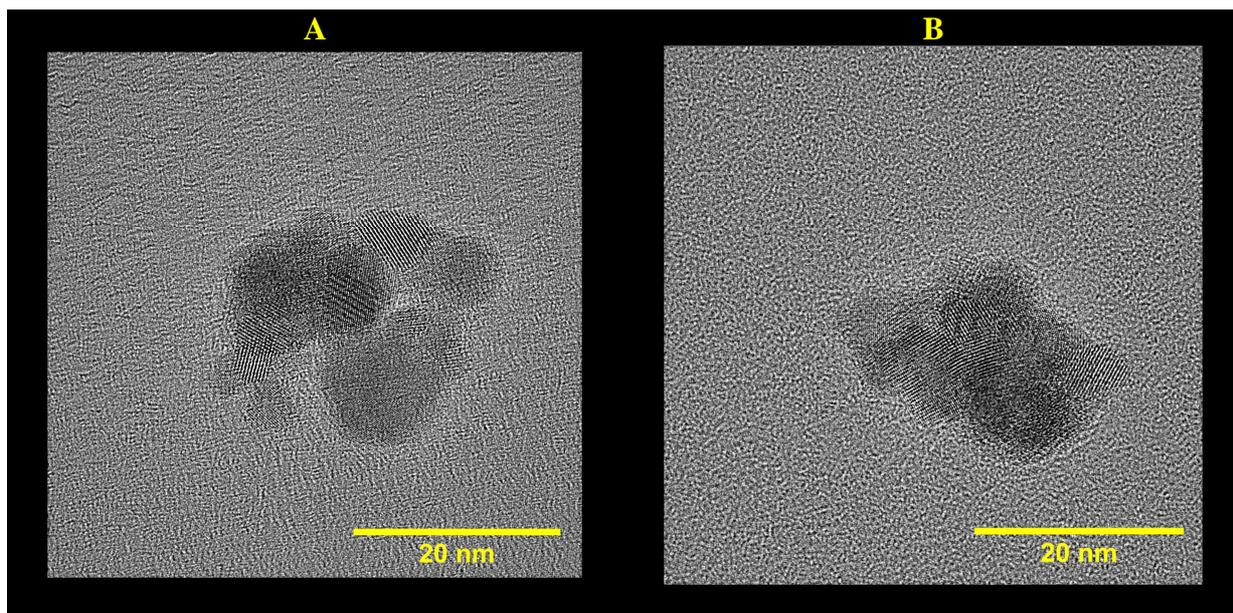
Des études préliminaires ont été menées sur les poudres d'oxydes mixtes. Le but étant d'obtenir des données de base avant la mise en œuvre des expérimentations sur les frittés. Pour obtenir des échantillons exploitables dans un MET, les poudres d'oxydes sont dispersées au sein d'une solution d'éthanol sous agitation ultrasonore. 5 $\mu$ L de solution sont alors prélevés puis déposés sur une grille MET.

Les premières expérimentations ont cependant permis de mettre en évidence que cette méthode de préparation était inadaptée. En effet la présence de carbone résiduel sur l'échantillon affecte énormément les mesures EELS, le faisceau agit comme un « aimant » à carbone ce qui entraîne une pollution quasi instantanée de la zone de travail. Le rapport signal sur bruit de l'analyse devient alors trop faible pour permettre une interprétation correcte. Dans le but d'éliminer un maximum de carbone et de pollution résiduelle, plusieurs étapes ont été ajoutées au protocole précédemment cité.

Les grilles MET sont enchâssées dans un portoir fabriqué à l'ICSM, puis introduites dans un tube BET afin d'être chauffées à 80°C et dégazées pendant une nuit. Cette opération permet d'éliminer une grande partie du carbone résiduel. Suite à cette manipulation les grilles sont conditionnées dans des boîtes hermétiques au sein d'une boîte à gants inertée à l'argon. Les échantillons restent donc confinés en atmosphère inerte jusqu'à leur mise en place sur le portoir du microscope.

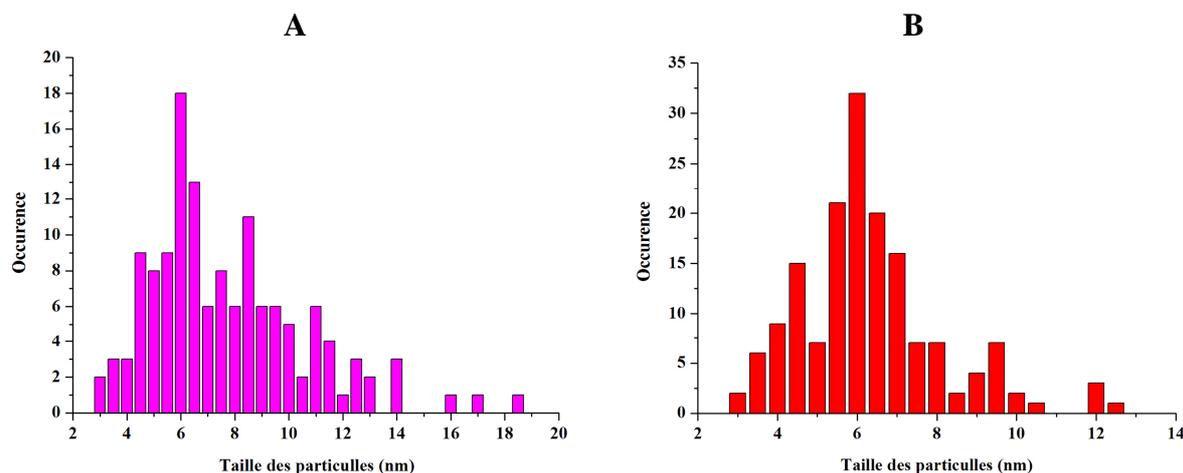
#### ***1.2.3.2. Microscopie haute résolution sur les échantillons pulvérulents***

La **Figure 19** présente les clichés obtenus pour les composés  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$  et  $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  calcinés à 500°C.



**Figure 19.** Clichés MET-HR des oxydes de  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$  (A) et  $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  (B) calcinés à 500°C.

La très haute résolution des images permet d'observer les particules monocristallines d'oxyde regroupées en agglomérat d'une taille d'environ 20 nm. Cette taille dépend de la durée et de l'intensité du traitement ultrasonore. En revanche la taille des particules est caractéristique de l'échantillon et particulièrement de son traitement thermique. La distribution des tailles de particules de chaque échantillon est reportée sur la **Figure 20**.



**Figure 20.** Distribution des tailles des particules des oxydes de  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$  (A) et  $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  (B) calcinés à 500°C.

Cette étude statistique a été menée sur 135 et 162 particules respectivement pour  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$  et  $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$ , ce qui permet d'obtenir une statistique représentative de l'échantillon. Dans les deux cas la distribution ne suit pas une loi normale, il semble exister

une taille minimale de particule d'environ 3 nm et la taille moyenne est d'environ 6 nm. En revanche dans le cas du composé à base de cérium, la présence d'un plus grand nombre de particules de « grande taille » est observée, certaines atteignant presque 20 nm. Ces résultats sont en bon accord avec les observations précédentes concernant la densité des frittés, en effet une plus grande hétérogénéité de taille de particules réduit l'aptitude au frittage, ce qui diminue la densité de la pastille finale [81].

### ***1.2.3.3. Etudes des échantillons frittés***

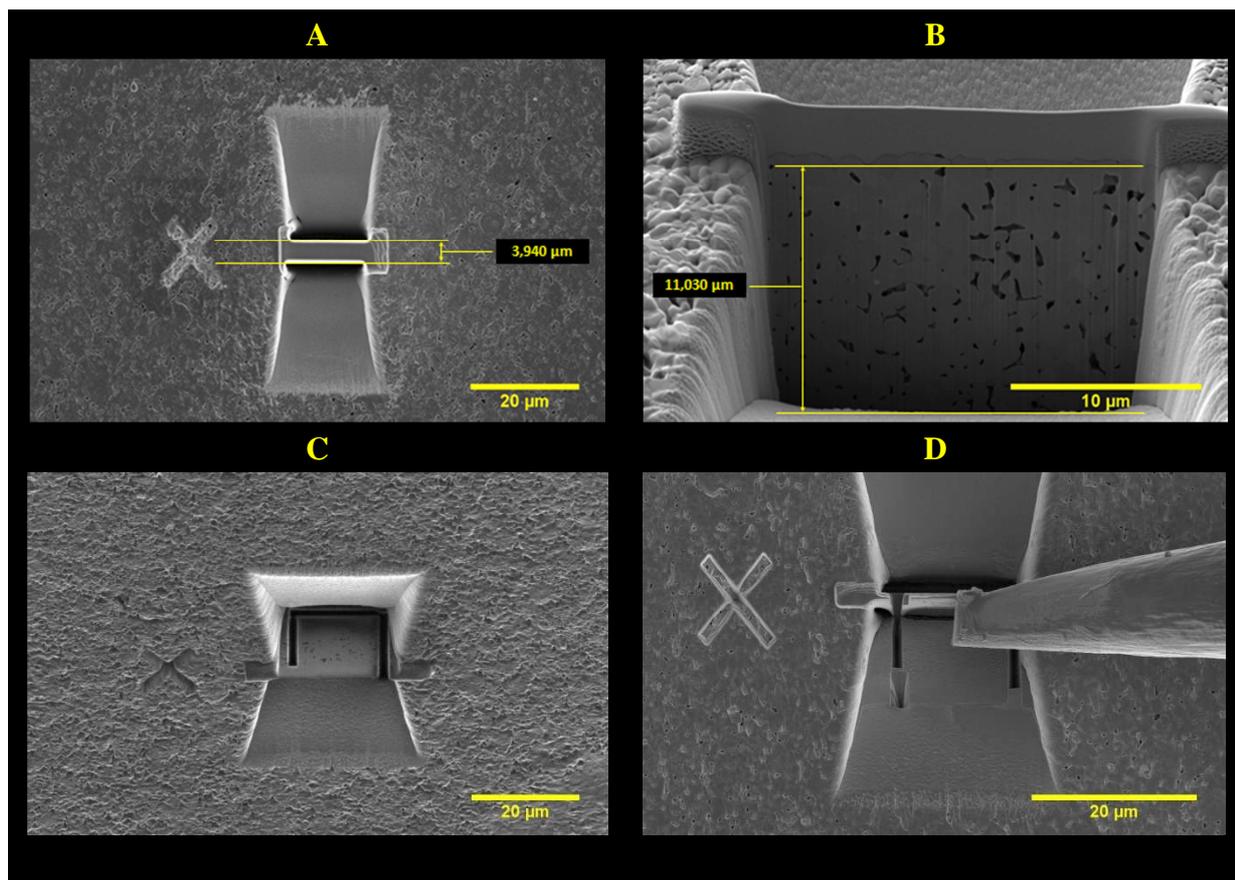
Le but de ces études est de caractériser plus finement les échantillons avant de débiter les expériences de dissolution. Les observations en haute résolution par microscopie électronique à transmission permettent d'observer nos composés avec une résolution spatiale inaccessible par des méthodes plus conventionnelles, elles permettent ainsi de visualiser la structure fine des composés et d'obtenir des informations concernant l'orientation des cristallites, la taille et la composition d'un joint de grains, etc.

La spectroscopie EELS quant à elle est une technique extrêmement difficile à mettre en œuvre, tout particulièrement sur des composés à base d'actinides. Elle permet néanmoins de fournir des informations sur le degré d'oxydation des éléments présents dans la structure. La taille de la sonde (environ  $1\text{nm}^2$ ) permet également l'analyse d'un point particulier (joint de grains, joint de cristallite, zone « hétérogène »).

Etant donné que ces méthodes nécessitent l'utilisation d'un MET et que nous souhaitons accéder à la haute résolution, les échantillons doivent être extrêmement fins (une épaisseur maximale de 50 nm). Des découpes de lames ultraminces à la surface des matériaux ont donc été réalisées. Trois composés ( $\text{U}_{0,75}\text{Th}_{0,25}\text{O}_2$ ,  $\text{U}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_{2-y}$  et  $\text{U}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$ ) ont été sélectionnés pour réaliser trois lames ultraminces.

Ces lames ont été préparées en Allemagne sur le centre de recherche de Jülich au sein de l'Institut de Recherche sur le Climat et l'Énergie (FZ5-IEK6) dans le cadre d'une collaboration avec l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule. Pour ce faire nous avons eu recours à un microscope électronique à balayage équipé d'un FIB (Focused Ion Beam). Un faisceau d'ions galium permet alors de découper un matériau dur tel que des pastilles d'oxydes mixtes.

Sur la **Figure 21** sont reportées les micrographies des principales étapes de la découpe et de l'extraction des lames.

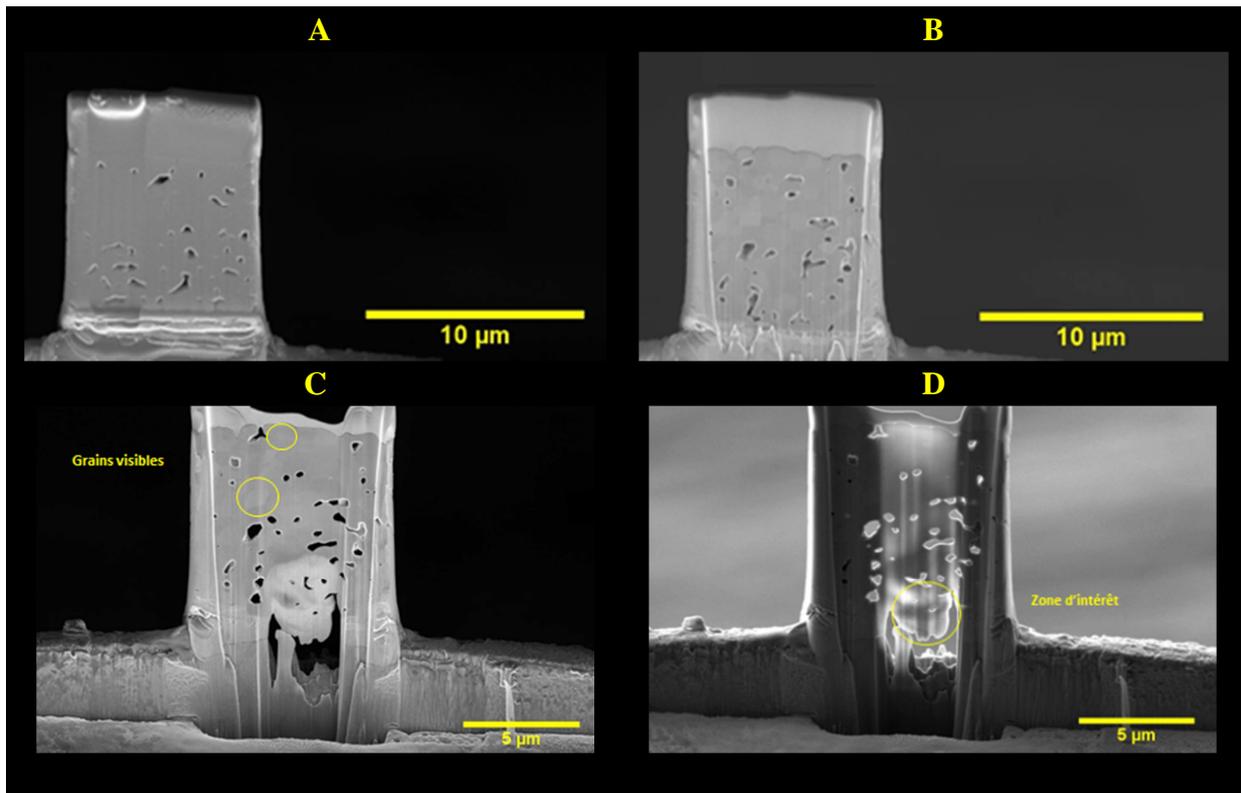


**Figure 21.** Découpe automatique de la lame, vue par FIB (A), vue par MEB (B). Découpe extérieure, vue par FIB +10° (C) et extraction par l'aiguille (D).

La première étape consiste à découper de manière automatique la lame dans le matériau, cette partie prend plusieurs heures et permet d'obtenir une lame de plusieurs microns d'épaisseur pour une longueur et une largeur d'environ 10 μm (**Figure 21.A et B**). La lame est alors partiellement désolidarisée du reste du matériau grâce à une découpe par le faisceau de galium (**Figure 21.C**). Une aiguille pilotée manuellement est alors accostée à la lame, cette dernière est ensuite collée par pulvérisation d'un agent fixant à base de carbone avant de procéder à la découpe finale qui va permettre de retirer la lame (**Figure 21.D**).

Il est ensuite nécessaire de recourir à une étape d'amincissement de la lame. Pour ce faire, la lame est fixée sur un support dont les dimensions sont compatibles avec une grille MET standard, puis la lame est amincie par le faisceau de galium en effectuant des tilts successifs de manière à obtenir une découpe en biseau. La partie la moins fine mesure environ 70 nm d'épaisseur, tandis que la zone la plus fine du biseau présente une épaisseur de quelques nanomètres seulement. Cette partie de la lame est donc exploitable par MET et par EELS, et permet d'accéder à la haute résolution.

Les principales étapes de l'amincissement des lames sont reportées sur la **Figure 22**.

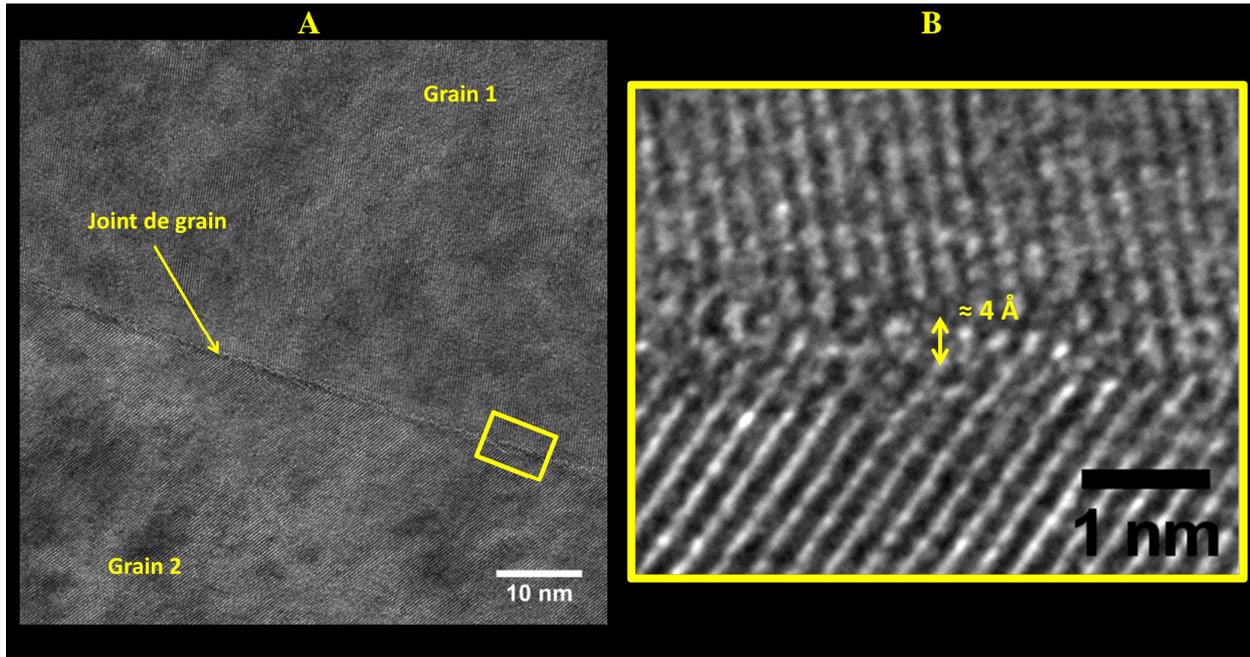


**Figure 22.** Lame brute (A), lame en cours d'amincissement (B), lame finale (détecteur InLens) (C) et lame finale (détecteur SE2) (D)

Les expériences de microscopie se sont déroulées dans les mêmes conditions que celles sur les échantillons pulvérulents, à la différence que les échantillons ont été montés sur un portoir « double tilts » afin de pouvoir orienter les lames par rapport au faisceau de manière plus précise.

#### *1.2.3.4. Microscopie haute résolution sur les échantillons frittés*

Les observations par MET-HR des lames minces avaient pour but de d'examiner de manière fine les joints de grains et les triples jonctions des trois matériaux. À titre d'exemple un cliché obtenu sur la lame mince de l'échantillon  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$  est présenté sur la **Figure 23**.



**Figure 23.** Cliché obtenu par MET-HR sur une lame mince de  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$  (A), et zoom sur le joint de grain (B).

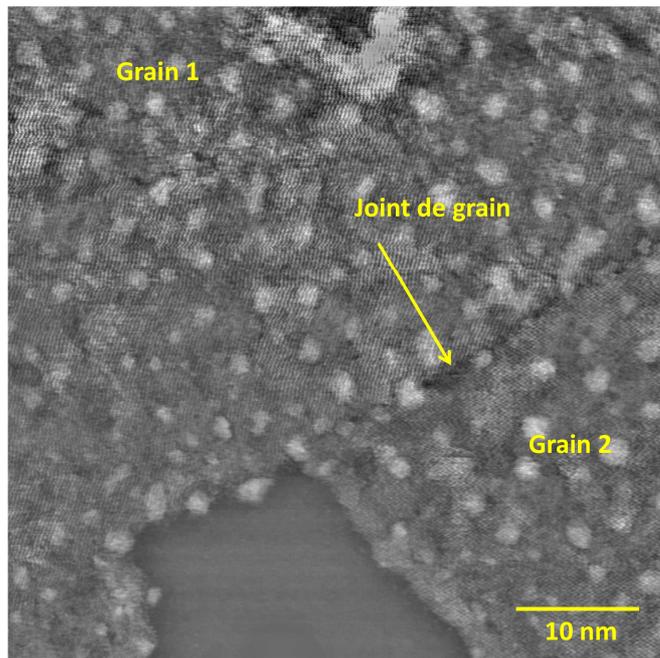
Les deux grains semblent composés chacun d'une seule cristallite, il n'est en tout cas pas possible d'observer une autre orientation cristallographique sur le cliché, la taille des domaines cohérents dépasse donc 100 nm. En outre un agrandissement du joint de grains permet d'estimer la taille de la zone de jonction entre les cristallites soit environ 4 Å. Cette zone est en fait composée d'atomes appartenant à la fois aux deux réseaux des deux grains, mais aussi d'atomes qui n'appartiennent à aucun réseau (lorsque l'épaisseur du joint augmente).

La haute résolution des images permet également de déterminer la distance inter réticulaire, elle est comprise entre 2,88 et 2,91 Å, ce qui est compatible avec un composé  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$  et correspond à la direction (0 0 2). Une distance d'environ 3,19 Å est également fréquemment observée et correspond à la direction (1 1 1).

Les observations sur les autres solides ont conduit aux mêmes conclusions, les grains semblent monocristallins et le joint de grains mesure environ 5 Å. Celui-ci est composé d'atomes appartenant à la fois aux deux réseaux et d'atomes « désordonnés ».

D'autres observations ont été réalisées grâce à un détecteur HAADF (High-Angle Annular Dark Field). Cette technique permet d'observer un échantillon en mettant en évidence une différence de densité électronique. Sur de telles images une zone plus dense

électroniquement apparaît plus claire. Un exemple d'image HAADF obtenue sur le solide  $U_{0,75}Th_{0,25}O_2$  est présenté sur la **Figure 24**.



**Figure 24.** Image HAADF obtenue lors de l'observation de la lame FIB  $U_{0,75}Th_{0,25}O_2$ .

Le solide apparaît composé de zones électroniquement plus denses d'environ 2 nm. Il y a plusieurs explications possibles à ce phénomène. Premièrement les zones « blanches » sont des zones de la lame mince plus épaisses à cause d'une abrasion hétérogène du matériau. Deuxièmement, ces zones sont plus chargées en uranium. Il est même possible qu'une zone enrichie en uranium présente une meilleure résistance à l'abrasion du faisceau et qu'en fin de procédé elle demeure plus épaisse. Ces zones traduisent peut être une hétérogénéité de composition due à la voie de synthèse oxalique elle-même.

#### ***1.2.3.5. X-EDS sur les échantillons frittés***

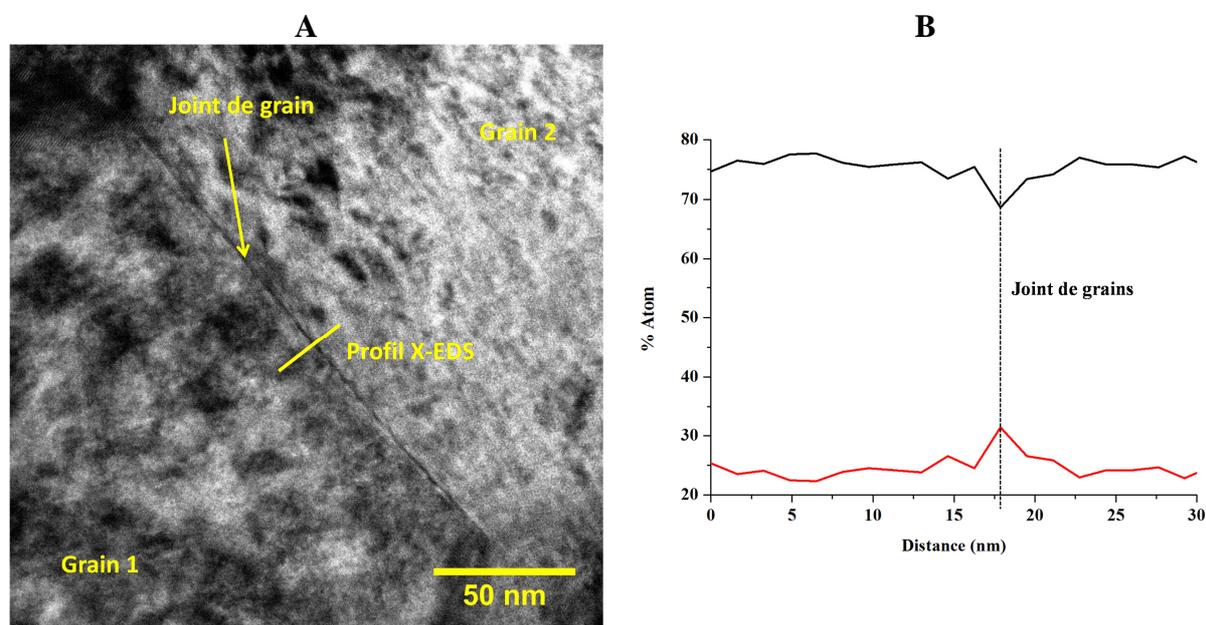
Le but de ces analyses est d'observer et de quantifier d'éventuelles hétérogénéités de composition dans les oxydes mixtes de cette étude. Particulièrement au niveau des zones de densités électroniques différentes observées précédemment par HAADF et au niveau des joints de grains, car la littérature reporte fréquemment une ségrégation des lanthanides trivalents au niveau des joints de grains [31 ; 91].

Les zones claires du solide  $U_{0,75}Th_{0,25}O_2$  observées sur la **Figure 24** ont été analysées et présentent systématiquement une teneur en uranium supérieure à la composition moyenne

d'environ 1%. Cette différence est extrêmement faible, mais suffisante pour être observée grâce au détecteur HAADF. Elle traduit une hétérogénéité locale probablement due à la voie de synthèse choisie.

Par ailleurs aucune trace d'inclusion de galium due à l'amincissement n'a pu être mise en évidence sur l'ensemble des échantillons.

Les profils X-EDS réalisés au niveau des joints de grains sur les solides  $U_{0,75}Th_{0,25}O_2$  et  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$  ont révélé l'absence de ségrégation de l'un des deux éléments. En revanche pour le composé  $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  une ségrégation du néodyme peut être observée (**Figure 25**).



**Figure 25.** Cliché MET (A) et profil X-EDS (B) obtenus lors de l'analyse de la lame mince du solide  $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$ .

Au niveau du joint de grain la proportion de néodyme augmente pour atteindre environ 31% alors que la part d'uranium diminue à 69%. Cette ségrégation importante de néodyme peut avoir des répercussions importantes sur la dissolution des solides  $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$ .

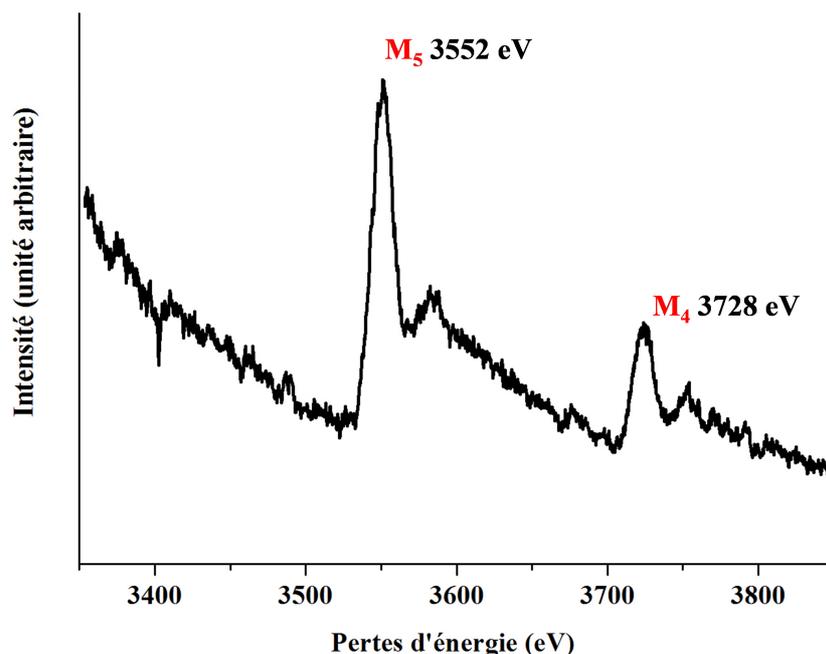
#### ***1.2.3.6. EELS sur les échantillons frittés***

L'utilisation de poudre a permis de pointer les éventuelles difficultés qu'une étude par EELS sur de tels éléments comportait. Un protocole expérimental a été mis au point qui permet d'exploiter tous les spectres dans des conditions optimales sans contaminer l'échantillon. Le principal problème réside dans les énergies sondées pour obtenir les

informations souhaitées, à savoir les degrés d'oxydation des éléments présents. Les raies utiles concernant le néodyme ou le cérium sont relativement faciles à observer, elles se situent entre 700 et 900 eV ce qui représente des énergies couramment sondées avec ce type d'appareil. Le rapport signal sur bruit est donc suffisant pour pouvoir exploiter les spectres dans de bonnes conditions. En revanche les raies de l'uranium et du thorium se situent à des énergies bien plus élevées, aux alentours de 3500 eV. Elles sont donc bien plus difficiles à mettre en évidence, d'autant que le rapport signal sur bruit est largement plus faible à ces niveaux d'énergie.

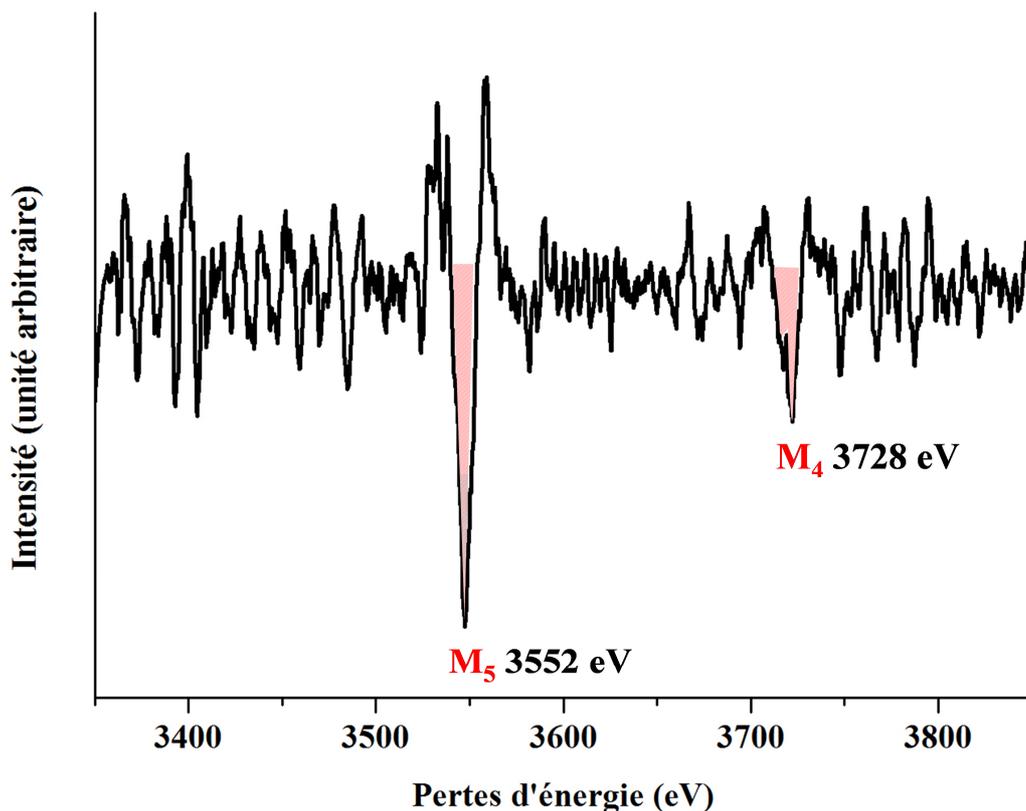
Les expériences sur les lames minces ont été réalisées au niveau des zones les plus fines de l'échantillon. D'après les mesures d'intensité des spectres obtenus, il apparaît que l'épaisseur de ces zones est inférieure à 20 nm. L'ensemble des études par EELS avait pour but de déterminer les différents degrés d'oxydation des éléments au sein des matériaux, mais également de repérer des éventuelles ségrégations d'éléments à des degrés d'oxydation particuliers au niveau de certaines zones du matériau (joints de grains, triple jonction, joints de cristallites). Les spectres EELS peuvent nous fournir ces informations de différentes manières par un rapport d'intensité ou d'aires de pics, d'un décalage de la position des pics en énergie ou de l'apparition de pics satellites.

Pour l'uranium il est possible de déterminer son degré d'oxydation en calculant le rapport de ses raies  $[M_5]$  et  $[M_4]$ . D'après la littérature, le rapport des aires  $[M_5] / [M_4 + M_5]$  diminue lorsque la valence de l'uranium augmente [94]. L'un des spectres EELS dans la zone des pics  $[M_5]$  et  $[M_4]$  de l'uranium pour le composé  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$  est reporté sur la **Figure 26** à titre d'exemple.



**Figure 26.** Spectre EELS enregistré sur un grain du composé  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$ . Pics  $M_5$  et  $M_4$  de l'uranium.

Le spectre présente bien les pics caractéristiques des raies  $[M_5]$  et  $[M_4]$  de l'uranium, leur position à 3552 et 3728 eV ainsi que leur forme (présence d'un pic satellite derrière chaque pic majeur) est conforme à celles attendues. Afin de pouvoir se référer aux données de la littérature, il est nécessaire de procéder à divers traitements mathématiques du spectre. Après une étape de soustraction du bruit de fond par une loi de puissance, de normalisation, de lissage et de double dérivation, il est alors possible d'intégrer ces deux pics dans le but de déterminer le rapport des aires  $[M_5] / [M_5 + M_4]$  (**Figure 27**).



**Figure 27.** Spectre EELS enregistré sur un grain du composé  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$  après traitement mathématique. Pics  $[M_5]$  et  $[M_4]$  de l'uranium.

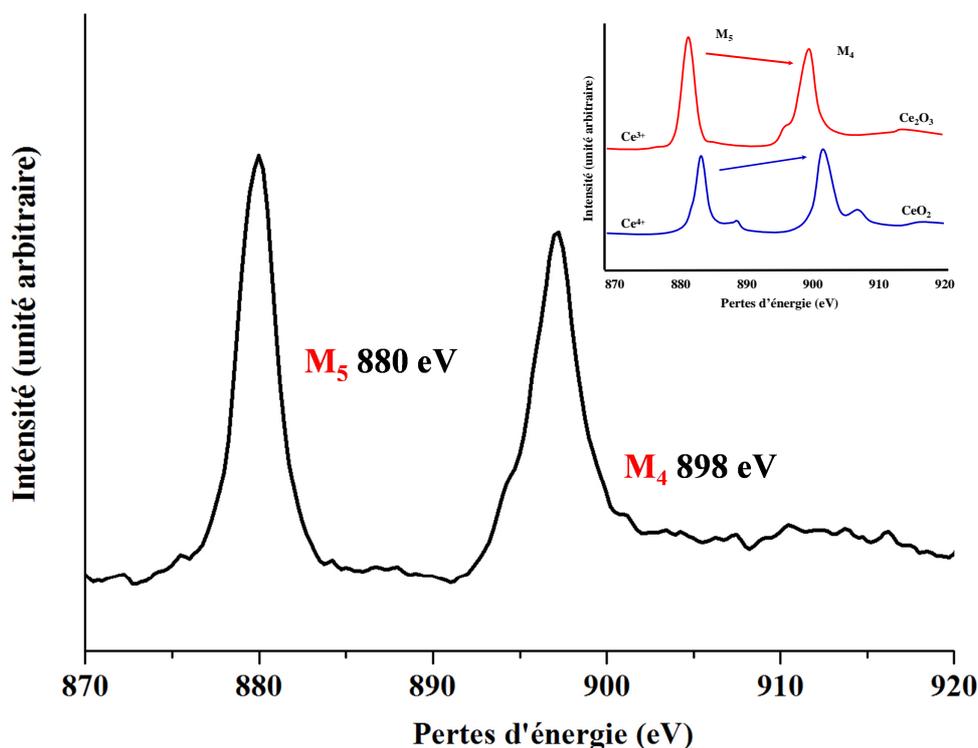
Le rapport des aires des pics est alors égal à 0,711. Ce nombre est caractéristique de l'uranium au degré d'oxydation IV [94]. Ce procédé a été répété sur l'ensemble des spectres acquis sur les trois composés, dans les grains, les joints de grains et les triples jonctions (avec un minimum de quatre spectres par zone pour pouvoir déterminer une valeur moyenne et une incertitude). Les résultats obtenus sont reportés dans le **Tableau 8**.

**Tableau 8.** Résultats des rapports des pics  $M_5$  et  $M_4$  pour les trois composés sur chaque zone d'intérêt.

Composé	$U_{0,75}Th_{0,25}O_2$	$U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$	$U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$
	(U) $[M_5] / [M_5 + M_4]$		
<b>Grains</b>	$0,720 \pm 0,002$	$0,712 \pm 0,002$	$0,708 \pm 0,004$
<b>Joints de grains</b>	$0,718 \pm 0,003$	$0,711 \pm 0,004$	$0,710 \pm 0,002$
<b>Triple joints</b>	$0,718 \pm 0,002$	$0,706 \pm 0,003$	$0,708 \pm 0,003$

Ces résultats permettent d'affirmer que l'uranium est toujours au degré d'oxydation +IV dans les trois composés. De plus la présence d'uranium (V) au niveau des joints de grains ou des triples jonctions n'a pas été mise en évidence.

Il est évident que le thorium n'est présent qu'au degré d'oxydation +IV et le néodyme au degré d'oxydation +III. Cependant le cérium peut être présent aux degrés d'oxydation +III et +IV. Pour déterminer les proportions de Ce (III) et Ce (IV) au sein de l'échantillon il faut observer les raies  $M_5$  et  $M_4$  du cérium situées aux alentours de 900 eV. D'après la littérature, il convient alors de calculer le rapport des intensités  $[M_5] / [M_4]$  [95]. Ainsi pour un composé ne présentant du cérium qu'au degré d'oxydation +III, le rapport s'établit à 1,25 alors qu'il atteint 0,90 pour du cérium (IV) [95-97]. En outre, le passage du degré d'oxydation +IV à +III conduit à un décalage de l'ensemble du spectre d'environ 3 eV vers les basses énergies [97 ; 98] (la raie  $M_5$  passe de 883 à 880 eV et la raie  $M_4$  de 901 à 898 eV), à la disparition de pics satellites et à l'apparition d'un épaulement sur la raie  $M_4$ . L'un des spectres du composé  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$  enregistré sur un grain au niveau des raies  $[M_5]$  et  $[M_4]$  du cérium est reporté sur la **Figure 28**.



**Figure 28.** Spectre EELS enregistré sur un grain du composé  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$ . Pics  $M_5$  et  $M_4$  du cérium et spectres de référence [95].

Qualitativement ce spectre ressemble d'avantage à celui d'un oxyde de cérium (III). La raie  $M_5$  est plus intense que la raie  $M_4$ , il n'y a pas de pics satellites et un léger épaulement sur le pic  $M_4$  est observé. De plus les positions des raies en question sont révélatrices puisqu'elles se situent respectivement à 880 et 898 eV. Ces résultats permettent de supposer que la majeure partie du cérium au sein du composé est présent sous la forme de Ce (III).

Dans les grains le rapport  $[M_5] / [M_4]$  est égal en moyenne à  $1,14 \pm 0,06$  ce qui est révélateur de la présence d'une majorité de cérium (III). En faisant l'hypothèse [99] que la proportion de Ce(III) varie linéairement entre  $[M_5] / [M_4] = 0,90$  et  $1,25$  on peut supposer que  $68 \pm 17$  mol% du cérium dans les grains du composé est présent au degré d'oxydation +III. Dans les joints de grains cette proportion atteint  $51 \pm 2$  mol%. Il est donc possible qu'une ségrégation du cérium (IV) ait lieu au niveau des joints de grains. La composition exacte du solide est donc difficile à déterminer de manière précise c'est pourquoi nous conserverons dans la suite du document la notation suivante  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$ .

## **Bilan du chapitre I**

Dans le but d'observer l'influence de la composition sur la durabilité chimique d'oxydes mixtes, la préparation de composés modèles mettant en jeu des précurseurs oxaliques a été développée. La méthode de synthèse retenue a consisté à précipiter les cations présents en milieu acide, en proportions stœchiométriques, par ajout d'un excès d'acide oxalique. Dans ces conditions, la précipitation quantitative des cations a toujours été observée quel que soit le système étudié. En revanche, des différences structurales et/ou morphologiques ont été constatées selon les cations considérés.

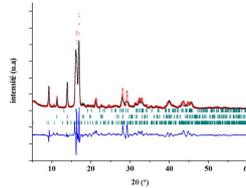
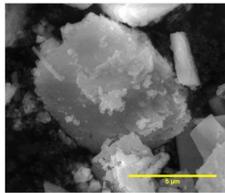
Après traitement thermique de ces précurseurs à une température de 500°C sous atmosphère réductrice (Ar/H<sub>2</sub>) pour les solides contenant de l'uranium (IV) et sous air pour les échantillons à base de thorium, les poudres ont été mises en forme puis frittées sous la même atmosphère. Après 8 heures de calcination à une température de 1550°C, les pastilles ainsi obtenues ont été caractérisées de manière à vérifier l'obtention d'une solution solide, à déterminer leur porosité, à calculer leur surface réactive et à évaluer l'homogénéité de la distribution cationique. Ce protocole a permis de préparer des échantillons frittés homogènes de compositions chimiques différentes : U<sub>0,5</sub>Th<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>, U<sub>0,75</sub>Th<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>, U<sub>0,75</sub>Ce<sub>0,25</sub>O<sub>2-y</sub>, U<sub>0,75</sub>Nd<sub>0,25</sub>O<sub>1,875</sub>, U<sub>0,75</sub>Gd<sub>0,25</sub>O<sub>1,875</sub> et Th<sub>0,75</sub>Nd<sub>0,25</sub>O<sub>1,875</sub>. En vue d'évaluer l'effet de l'homogénéité sur la durabilité chimique des échantillons, l'homogénéité de certains échantillons a par ailleurs été volontairement dégradée.

Enfin, certains échantillons ont fait l'objet de caractérisations poussées mettant en œuvre plusieurs techniques d'analyses complémentaires. L'utilisation de lames ultraminces a permis de recourir au MET-HR et à deux méthodes de spectroscopie (X-EDS et EELS). Ces caractérisations ont permis de mesurer la taille des cristallites et l'épaisseur des joints de grains (environ 5 Å), d'observer la ségrégation du néodyme au sein des joints de grains (enrichissement d'environ 6% dans le cas de la solution solide U<sub>0,75</sub>Nd<sub>0,25</sub>O<sub>1,875</sub>) mais également de déterminer le(s) degré(s) d'oxydation de l'uranium et du cérium au sein des échantillons préparés.

# Fiche résumé du chapitre I



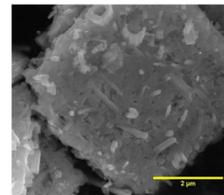
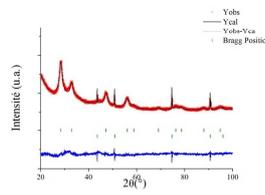
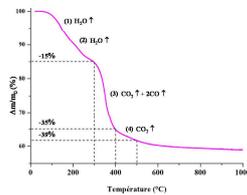
## Coprécipitation oxalique



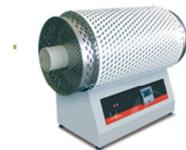
- ✓ (U/Th) : structure unique
- ✓ (U/Ce), (U/Nd) et (Th,Nd) : Structures multiples



## Conversion

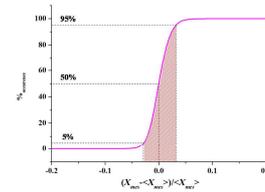
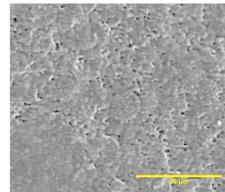


- ✓ Température de conversion : 500°C
- ✓ Transformation isomorphique
- ✓ (U/Th)O<sub>2</sub> et (U/Ce)O<sub>2-y</sub> : systèmes monophasés, compositions homogènes
- ✓ (U/Nd)O<sub>2-x/2</sub> et (Th/Nd)<sub>2-x/2</sub> : systèmes monophasés, compositions légèrement hétérogènes

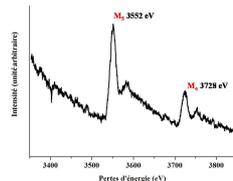
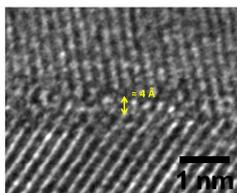
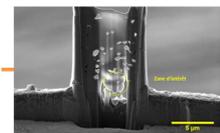


## Frittage

- ✓ Température de frittage : 1550°C
- ✓ Solutions solides homogènes
- ✓ Solides rendus hétérogènes



## Caractérisations



- ✓ Joint de grains ( $e \approx 5 \text{ \AA}$ )
- ✓ Enrichissement en Nd aux joints de grains
- ✓ Présence unique d'uranium (IV)
- ✓ Présence simultanée de Ce (IV) et Ce (III)

### **Références bibliographiques**

- [1] T. Abe, K. Asakura. Uranium oxide and MOx production. *Comprehensive Nuclear Materials*. 2. (2012). 393-422.
- [2] A.L. Uriarte, R.H. Rainey. Dissolution of high-density UO<sub>2</sub>, PuO<sub>2</sub> and UO<sub>2</sub>-PuO<sub>2</sub> pellets in inorganic acids, Rapport ORNL-3695. (1965).
- [3] P. Dehault. "Le combustible nucléaire et son état physico-chimique à la sortie des réacteurs", communication interne CEA. (1999).
- [4] S. Fournier. Etude de la dissolution des oxydes mixtes (U,Pu)O<sub>2</sub> à forte teneur en plutonium, thèse de l'université Montpellier 2. (2001).
- [5] A.K. Tyagi, M.D. Mathews. Thermal expansion of ThO<sub>2</sub>-2 wt% UO<sub>2</sub> by HT-XRD. *Journal of Nuclear Materials*. 278. (2000). 123-125.
- [6] A. Mohan, V.K. Moorthy. Techn. Rept. BARC-578. (1971).
- [7] V. Grover, A.K. Tyagi. Sub-solidus phase equilibria in the CeO<sub>2</sub>-ThO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> system. *Journal of Nuclear Materials*. 305. (2002). 83-89.
- [8] S.V. Chavan, M.D. Mathews, A.K. Tyagi. Phase relations and thermal expansion studies in the CeO<sub>2</sub>-NdO<sub>1.5</sub> system. *Materials Research Bulletin*. 40. (2005). 1558-1568.
- [9] T. Hagiwara, Z. Kyo, A. Manabe, H. Yamamura, K. Nomura. Formation of C-type rare earth structures in the Ce<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>O<sub>2</sub>-DELTA system: a factor in the decrease in oxide-ion conductivity. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 117. (2009). 1306-1310.
- [10] Y. Altaş, M. Eral, H. Tel. Preparation of homogeneous Th<sub>0.8</sub>U<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> powders by mechanical blending of Th(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O and U(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O powders. *Journal of Nuclear Materials*. 294. (2001). 344-348.
- [11] V. Ghetta, D. Gorse, D. Mazière, V. Pontikis. *Materials issues for generation IV systems*. NATO science for Peace and Security Series - B, Springer. (2008).
- [12] S.K. Kantan, R.V. Raghavan, G.S. Tendolkar. Proceeding: 2<sup>nd</sup> united nations intern. conf. on peaceful uses of atomic energy, united nations, Genève. 6. (1958). 132.
- [13] N.K. Mitra, S.S. Mahapatra, A.K. Chattopadhyay. Dehydration-rehydration behavior of zirconium and thorium hydroxide hydrogel in relation to temperature of heat-treatment. *J. Indian. Chem. Soc.* 60. (1983). 499.
- [14] D. Vivien, J. Livage, C. Mazières. *Revue internationale hautes températures et réfraction*. 71. (1969). 199.
- [15] N. Clavier, N. Hingant, M. Rivenet, S. Obbade, N. Dacheux, N. Barré, F. Abraham. X-Ray Diffraction and  $\mu$ -Raman Investigation of the Monoclinic-Orthorhombic Phase Transition in Th<sub>1-x</sub>U<sub>x</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O Solid Solutions. *Inorganic Chemistry*. 49. (2010). 1921.
- [16] R.W.M. D'Eye, P.G. Sellman. The thermal decomposition of thorium oxalate. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1. (1955). 143-148.

- [17] E. Oktay, A. Yayli. Physical properties of thorium oxalate powders and their influence on the thermal decomposition. *Journal of Nuclear Materials*. 288. (2001). 76-82.
- [18] J.M. Pope, K.C. Radford. Physical properties of some thoria powders and their influence on sinterability. *Journal of Nuclear Materials*. 52. (1974). 241-254.
- [19] G.D. White, L.A. Bray, P.E. Hart. Optimization of thorium oxalate precipitation conditions relative to derived oxide sinterability. *Journal of Nuclear Materials*. 96. (1981). 305-313.
- [20] S. Grandjean. Brevet WO/2005/119699. (2005).
- [21] V. Chandramouli, S. Anthonysamy, P.R. Vasudeva Rao, R. Divakar, D. Sundararaman. Microwave synthesis of solid solutions of urania and thoria – a comparative study. *Journal of Nuclear Materials*. 254. (1998). 55-64.
- [22] B.J.F. Palmer, L.E. Bahen, A. Celli. Thoria-urania powders prepared via bulk microwave denitration. *Journal of American Ceramic Society*. 63. (1984). 1030.
- [23] S. Yamagishi, Y. Takahashi. Preparation of high density (Th / U)<sub>2</sub>O pellets by sol-gel microsphere pelletization and 1300°C air sintering. *Journal of Nuclear Materials*. 217. (1994). 127-137.
- [24] G. Rousseau. "Coprécipitation de Th, Eu, La et Ac avec UO<sub>2</sub> comme phase d'accueil", thèse de l'université de Nantes. (2002).
- [25] S. Grandjean, B. Arab-Chapelet, A.C. Robisson, F. Abraham, P. Martin, J.P. Dancausse, N. Herlet, C. Léorier. Structure of mixed U(IV)–An(III) precursors synthesized by co-conversion methods (where An = Pu, Am or Cm). *Journal of Nuclear Materials*. 385. (2009). 204-207.
- [26] S. Hubert, K. Barthelet, B. Fourest, G. Lagarde, N. Dacheux, N. Baglan. Influence of the precursor and the calcination temperature on the dissolution of thorium dioxide. *Journal of Nuclear Materials*. 297. (2001). 206-213.
- [27] H. Tel, M. Bülbül, M. Eral, Y. Altaş. Preparation and characterization of uranyl oxalate powders. *Journal of Nuclear Materials*. 275. (1999). 146-150.
- [28] 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).
- [29] D. Horlait, L. Claparede, F. Tocino, N. Clavier, J. Ravaux, S. Szenknect, R. Podor, N. Dacheux. Environmental SEM monitoring of Ce<sub>1-x</sub>Ln<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub> mixed-oxide microstructural evolution during dissolution. *Journal of Materials Chemistry A*. 2. (2014). 5193-5203.
- [30] D. Horlait, N. Clavier, S. Szenknect, N. Dacheux, V. Dubois. Dissolution of Cerium(IV)-Lanthanide(III) Oxides: Comparative Effect of Chemical Composition, Temperature, and Acidity. *Inorganic Chemistry*. 51. (2012). 3868-3878.
- [31] F. Tocino, S. Szenknect, A. Mesbah, N. Clavier, N. Dacheux. Dissolution of uranium mixed oxides: The role of oxygen vacancies vs the redox reactions. *Progress in Nuclear Energy*. 72. (2014). 101-106.

- [32] R. Bressat, B. Claudel, Y. Trambouze. Relations disomorphisme dans la série des oxalates hydratés de thorium et d'uranium. *Journal de chimie physique et de physico-chimie biologique*. 60. (1963). 1265-1269.
- [33] I.L. Jenkins, F.H. Moore, M.J. Waterman. X-ray powder crystallographic data on plutonium and other oxalates—II: Plutonium(IV) oxalate dihydrate, uranium(IV) oxalate hexahydrate, uranium(IV) oxalate dihydrate and thorium oxalate dihydrate. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 27. (1965). 81-87.
- [34] F. Abraham, B. Arab-Chapelet, M. Rivenet, C. Tamain, S. Grandjean. Actinide oxalates, solid state structures and applications. *Coordination Chemistry Reviews*. 266–267. (2014). 28-68.
- [35] B.A.A. Balboul. Thermal decomposition study of erbium oxalate hexahydrate. *Thermochimica Acta*. 351. (2000). 55-60.
- [36] B.A.A. Balboul, A.Y.Z. Myhoub. The characterization of the formation course of neodymium oxide from different precursors: A study of thermal decomposition and combustion processes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 89. (2010). 95-101.
- [37] V.I. Ivanov. X-ray diffraction study of lanthanide oxalate hydrates. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 1. (1970). 15.
- [38] D.E. Morris, D.E. Hobart. Raman spectra of the lanthanide oxalates. *Journal of Raman spectroscopy*. *Journal of Raman Spectroscopy*. 19. (1988). 231-237.
- [39] W. Ollendorff, F. Weigel. The crystal structure of some lanthanide oxalate decahydrates,  $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , with Ln = La, Ce, Pr, and Nd. *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters*. 5. (1969). 263-269.
- [40] O.K. Srivastava, A.R.V. Murthy. *Journal of the Indian Institute of Science*. 47. (1961). 525.
- [41] M. Watanabe, K. Nagashima. Hydrated oxalates of the yttrium group rare earth elements and scandium. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 33. (1971). 3604-3608.
- [42] F. Weigel, W. Ollendorff. Gitterkonstanten und Raumgruppe einiger Lanthaniden (III)-oxalat-Dekahydrate. *Acta Crystallographica*. 22. (1967). 923-924.
- [43] B. Arab-Chapelet, S. Grandjean, G. Nowogrocki, F. Abraham. Synthesis and characterization of mixed An(IV)An(III) oxalates (An(IV) = Th, Np, U or Pu and An(III) = Pu or Am). *Journal of Nuclear Materials*. 373. (2008). 259-268.
- [44] B. Chapelet-Arab, L. Duviébourg, G. Nowogrocki, F. Abraham, S. Grandjean. U(IV)/Ln(III) mixed site in polymeric oxalato complexes. Part III: Structure of  $\text{Na}[\text{Yb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  and the derived quadratic series  $(\text{NH}_4^+)_{1-x}[\text{Ln}_{1-x}\text{U}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot (3+x)\text{H}_2\text{O}$ , Ln=Y, Pr–Sm, Gd, Tb. *Journal of Solid State Chemistry*. 179. (2006). 4029-4036.
- [45] B. Chapelet-Arab, G. Nowogrocki, F. Abraham, S. Grandjean. U(IV)/Ln(III) unexpected mixed site in polymeric oxalato complexes. Part II. Substitution of U(IV) for

- Ln(III) in the new oxalates  $(\text{N}_2\text{H}_5)\text{Ln}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (Ln=Nd, Gd). *Journal of Solid State Chemistry*. 178. (2005). 3055-3065.
- [46] S. Dash, R. Krishnan, M. Kamruddin, A.K. Tyagi, B. Raj. Temperature programmed decomposition of thorium oxalate hexahydrate. *Journal of Nuclear Materials*. 295. (2001). 281-289.
- [47] K. Joseph, R. Sridharan, T. Gnanasekaran. Kinetics of thermal decomposition of  $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . *Journal of Nuclear Materials*. 281. (2000). 129-139.
- [48] O.K. Srivastava, A.R.V. Murthy. *Journal of Science and Industry Research* 21B. (1962). 525.
- [49] W.W. Wendlandt, T.D. George, G.R. Horton. The thermal decomposition of thorium (IV), uranium (IV), and the rare-earth metal (III) oxalate hydrates. Differential thermal analysis and weight-loss studies. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 17. (1961). 273-280.
- [50] D.S. Bharadwaj, A.R.V. Murthy. studies on the thermal behaviour of uranium (IV) oxalate. *Indian Journal of Chemistry*. 2. (1964). 391.
- [51] M.T. Aybers. Kinetic study of the thermal decomposition of thorium oxalate dihydrate. *Journal of Nuclear Materials*. 252. (1998). 28-33.
- [52] N. Vigier, S. Grandjean, B. Arab-Chapelet, F. Abraham. Reaction mechanisms of the thermal conversion of Pu(IV) oxalate into plutonium oxide. *Journal of Alloys and Compounds*. 444-445. (2007). 594-597.
- [53] G. Heisbourg. Synthèse, caractérisation et études cinétique et thermodynamique de la dissolution de  $\text{ThO}_2$  et des solutions solides  $\text{Th}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  (M=U,Pu), thèse de l'université Paris XI, IPNO-T-03-09 (2003).
- [54] M.S. Subramanian, R.N. Singh, H.D. Sharma. Reaction kinetics of some actinide oxalates by differential thermal analysis. *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry*. 31. (1969). 3789-3795.
- [55] R.D. Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica*. 32. (1976). 751-767.
- [56] G.A.M. Hussein. Rare earth metal oxides: formation, characterization and catalytic activity Thermoanalytical and applied pyrolysis review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 37. (1996). 111-149.
- [57] G.A.M. Hussein, M.H. Khedr, A.A. Farghali. Gadolinium oxide from gadolinium oxalate hydrate physicochemical characterization. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 203. (2002). 137-142.
- [58] A. Glasner, E. Levy, M. Steinberg. Thermal decomposition of europium(III) oxalate. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 25. (1963). 1415-1422.
- [59] A. Glasner, M. Steinberg. Thermal decomposition of the light rare earth oxalates. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 22. (1961). 39-48.

- [60] W.W. Wendlandt. Thermal decomposition of rare earth metal oxalates. *Analytical Chemistry*. 31. (1959). 408-410.
- [61] S.S. Moosath, J. Abraham, T.V. Swamanathan. Thermal Decomposition of Rare Earth Metal Oxalates. IV. Oxalates of Cerium and Thorium. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 324. (1963). 103-105.
- [62] S.S. Moosath, J. Abraham, T.V. Swamanathan. Thermal decomposition of rare earth metal oxalates. I. Oxalates of lanthanum, praseodymium and neodymium. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 324. (1963). 90-95.
- [63] G.A.M. Hussein, A.K. Nohman, M.I. Zaki. Thermal decomposition of holmium oxalate hexahydrate and formation of a catalyst for 2-propanol decomposition-Thermoanalytic and in-situ spectroscopic studies. *New Journal of Chemistry*. 19. (1995). 77-82.
- [64] V.A. Sharov, G.V. Bezdenezhnykh. Thermal Decomposition of Lanthanide, Yttrium, and Scandium Oxalates and Carbonates. *Russian Chemical Reviews*. 50. (1981). 630.
- [65] W.W. Wendlandt, T.D. George, G.R. Horton. The thermal decomposition of thorium(IV), uranium(IV), and the rare-earth metal(III) oxalate hydrates. Differential thermal analysis and weight-loss studies. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 17. (1961). 273-280.
- [66] V.V.S. Rao, R.V.G. Rao, A.B. Biswas. Thermogravimetric analysis of La, Ce, Pr and Nd oxalates in air and in carbon dioxide atmosphere. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 27. (1965). 2525-2531.
- [67] K. Higashi, K. Sonoda, H. Ono, S. Sameshima, Y. Hirata. Synthesis and sintering of rare-earth-doped ceria powder by the oxalate coprecipitation method. *Journal of materials Research*. 14. (1999). 957-967.
- [68] H. Leight, E. McCartney. Redetermination of Lattice Parameter of ThO<sub>2</sub>. *Journal of American Ceramic Society*. 57. (1974). 192-192.
- [69] L. Claparede, N. Clavier, N. Dacheux, A. Mesbah, J. Martinez, S. Szenknect, P. Moisy. Multiparametric Dissolution of Thorium–Cerium Dioxide Solid Solutions. *Inorganic Chemistry*. 50. (2011). 11702-11714.
- [70] L. Claparede, F. Tocino, S. Szenknect, A. Mesbah, N. Clavier, P. Moisy, N. Dacheux. Dissolution of Th<sub>1-x</sub>U<sub>x</sub>O<sub>2</sub>: Effects of chemical composition and microstructure. *Journal of Nuclear Materials*. 457. (2015). 304-316.
- [71] M. Burghartz, H. Matzke, C. Leger, G. Vambenepe, M. Rome. Inert matrices for the transmutation of actinides: fabrication, thermal properties and radiation stability of ceramic materials. *Journal of Alloys and Compounds*. 271. (1998). 544-548.
- [72] A.C. Momin, E.B. Mirza, M.D. Mathews. High temperature X-ray diffractometric studies on the lattice thermal expansion behaviour of UO<sub>2</sub>, ThO<sub>2</sub> and U<sub>0.2</sub>Th<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub> doped with fission product oxides. *Journal of Nuclear Materials*. 185. (1991). 308-310.

- [73] T. Tsuji. Effect of cations on lattice constants of  $(M_yU_{1-y})O_{2.00}$  (M= Pu, Th, La) at low doped cation concentrations. *Journal of Alloys and Compounds*. 271. (1998). 391-394.
- [74] D. Taylor. Thermal-expansion data .2. binary oxides with the fluorite and rutile structures,  $MO_2$ , and the antiferroite structure,  $M_2O$ . *Transactions and Journal of the British Ceramic Society*. 83. (1984). 32-37.
- [75] U. Benedict, C. Dufour. Low temperature lattice expansion of americium dioxide. *Physica B+C*. 102. (1980). 303-307.
- [76] A. Sachdeva, S.V. Chavan, A. Goswami, A.K. Tyagi, P.K. Pujari. Positron annihilation spectroscopic studies on Nd-doped ceria. *Journal of Solid State Chemistry*. 178. (2005). 2062-2066.
- [77] L. Minervini, M.O. Zacate, R.W. Grimes. *Solids State Ionics*. 116. (1999). 339.
- [78] J.R. McBride, K.C. Hass, B.D. Poindexter, W.H. Weber. Raman and x-ray studies of  $Ce_{1-x}RE_xO_{2-y}$ , where RE= La, Pr, Nd, Eu, Gd, and Tb. *Journal of Applied Physic*. 76. (1994). 2435-2441.
- [79] A. Nakajima, A. Yoshihara, M. Ishigame. Defect-induced Raman spectra in doped  $CeO_2$ . *Physical Review B*. 50. (1994). 13297-13299.
- [80] D. Horlait, L. Claparède, N. Clavier, S. Szenknect, N. Dacheux, J. Ravaux, R. Podor. Stability and structure evolution of  $Ce^{IV_{1-x}}Ln^{III_x}O_{2-x/2}$  solid solution: A coupled  $\mu$ -Raman/XRD approach. *Inorganic Chemistry*. 50. (2011). 7150-7161.
- [81] D. Bernache-Assolant, J.-P. Bonnet. *Frittage: aspect physico-chimique - partie 1: frittage en phase solide*. (2005).
- [82] B. François, R. Delmas, G. Cizeron, W.O. Kingery. Inhibition of sintering by developing gas pressure in pores. *Mémoires scientifiques de la revue de métallurgie*. 64. (1967). 1079-1083.
- [83] N. Dacheux, V. Brandel, M. Genet. Synthèse et caractérisation de l'orthophosphate d'uranium à valence mixte:  $U(VO_2)(PO_4)_2$ . *New Journal of Chemistry*. 19. (1995). 15-26.
- [84] N. Dacheux, V. Brandel, M. Genet. synthesis and properties of uranium chloride phosphate tetrahydrate -  $UClPO_4 \cdot 4H_2O$ . *New Journal of Chemistry*. 19. (1995). 1029-1036.
- [85] G. Heisbourg, S. Hubert, N. Dacheux, J. Purans. Kinetic and thermodynamic studies of the dissolution of thoria-urania solid solutions. *Journal of Nuclear Materials*. 335. (2004). 5-13.
- [86] N. Hingant, N. Clavier, N. Dacheux, N. Barre, S. Hubert, S. Obbade, F. Taborda, F. Abraham. Preparation, sintering and leaching of optimized uranium thorium dioxides. *Journal of Nuclear Materials*. 385. (2009). 400-406.
- [87] A. Gil-Martin, B. Arab-Chapelet, M. Rivenet, S. Grandjean, F. Abraham. Influence of the Monovalent M Cation on the  $M_{2+x}Th_{2-x}Nd_x(C_2O_4)_5 \cdot nH_2O$  Solid Solution Domain. *Procedia Chemistry*. 7. (2012). 33-38.

- [88] A.K. Chadha, K.D.S. Mudher, K. Krishnan, N.C. Jayadevan. X-ray and thermal studies on  $\text{KLnU}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (Ln = La, Ce, Pr, Nd and Tb). *Thermochimica Acta*. 191. (1991). 323-331.
- [89] N. Hingant. "Synthèse, frittage et dissolution de solutions solides d'oxydes mixtes de thorium et d'uranium (IV): influence de la méthode de préparation du précurseur" thèse de l'université Paris-sud-XI d'orsay, IPNO-T-08-08. (2008).
- [90] G. Heisbourg, S. Hubert, N. Dacheux, J. Ritt. The kinetics of dissolution of  $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$  solid solutions in nitric media. *Journal of Nuclear Materials*. 321. (2003). 141-151.
- [91] D. Horlait, F. Tocino, N. Clavier, N. Dacheux, S. Szenknect. Multiparametric study of  $\text{Th}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-x/2}$  mixed oxides dissolution in nitric acid media. *Journal of Nuclear Materials*. 429. (2012). 237-244.
- [92] L. Claparede, N. Clavier, N. Dacheux, P. Moisy, R. Podor, J. Ravaux. Influence of Crystallization State and Microstructure on the Chemical Durability of Cerium-Neodymium Mixed Oxides. *Inorganic Chemistry*. 50. (2011). 9059-9072.
- [93] G. Oudinet, I. Munoz-Viallard, L. Aufore, M.-J. Gotta, J.M. Becker, G. Chiarelli, R. Castelli. Characterization of plutonium distribution in MIMAS MOX by image analysis. *Journal of Nuclear Materials*. 375. (2008). 86-94.
- [94] M. Colella, G.R. Lumpkin, Z. Zhang, E.C. Buck, K.L. Smith. Determination of the uranium valence state in the brannerite structure using EELS, XPS, and EDX. *Physics and chemistry of minerals*. 32. (2005). 52-64.
- [95] L.A.J. Garvie, P.R. Buseck. Determination of  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  in electron-beam-damaged  $\text{CeO}_2$  by electron energy-loss spectroscopy. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 60. (1999). 1943-1947.
- [96] J.A. Fortner, E.C. Buck. The chemistry of the light rare-earth elements as determined by electron energy loss spectroscopy. *Applied Physics Letters*. 68. (1996). 3817-3819.
- [97] H. Hojo, T. Mizoguchi, H. Ohta, S.D. Findlay, N. Shibata, T. Yamamoto, Y. Ikuhara. Atomic structure of a  $\text{CeO}_2$  grain boundary: the role of oxygen vacancies. *Nano letters*. 10. (2010). 4668-4672.
- [98] D. Bregiroux, O. Terra, F. Audubert, N. Dacheux, V. Serin, R. Podor, D. Bernache-Assollant. Solid-state synthesis of monazite-type compounds containing tetravalent elements. *Inorganic Chemistry*. 46. (2007). 10372-10382.
- [99] C. Tang, Y. Bando, D. Golberg, R. Ma. Cerium Phosphate Nanotubes: Synthesis, Valence State, and Optical Properties. *Angewandte Chemie International Edition*. 44. (2005). 576-579.

## **CHAPITRE II.**

**Dissolution d'oxydes mixtes à  
base d'uranium et de thorium,  
paramètres physico-chimiques**



## II. Dissolution d'oxydes mixtes à base d'uranium et de thorium, paramètres physico-chimiques

### II.1. Description générale des mécanismes de dissolution et formalisme cinétique

L'étude de la dissolution de nombreux solides a été reportée dans la littérature, en particulier en ce qui concerne les minéraux, mais également pour de nombreux matériaux de confinement de déchets nucléaires ou de combustibles UO<sub>2</sub> [1-5]. Parmi les différentes théories rencontrées, la majorité d'entre elles indique que la vitesse de réaction est contrôlée par la décomposition d'un complexe activé [6-9]. La cinétique de dissolution des matériaux de type oxyde est alors contrôlée par des réactions intervenant à l'interface solide/solution [10-13]. Il est admis que de tels mécanismes mettent en jeu la formation du complexe activé à la surface du matériau altéré, à la suite d'une interaction entre des sites actifs à la surface du solide et des espèces en solution.

La dissolution du solide ou le passage en solution d'éléments appartenant au solide implique alors les trois réactions élémentaires suivantes [14] :

- adsorption d'espèces (H<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O, ligands) provenant de la solution sur certains sites actifs à la surface ;
- réactions entre les espèces adsorbées et les atomes présents à la surface du solide conduisant à la formation du complexe activé ;
- désorption du complexe activé.

Cette dernière réaction est considérée comme la plus lente, elle contrôle donc la vitesse globale de dissolution du solide.

De nombreux auteurs ont ainsi développé des approches décrivant la dissolution des matériaux. Les premières hypothèses mettent en jeu la théorie de l'état de transition [15]. D'autres auteurs comme Stumm *et al.* [8 ; 9] ont basé leur description sur la chimie de coordination. Certains auteurs ont également utilisé une combinaison de ces deux approches [6 ; 7]. Si les mécanismes de dissolution basés sur des réactions de surface sont majoritaires dans la littérature, d'autres travaux reportent également des mécanismes contrôlés par des phénomènes diffusifs à l'interface solide/solution.

Compte tenu des résultats précédemment obtenus lors de la dissolution de matériaux de type oxyde, l'approche développée par A.C Lasaga semble la plus adaptée [16]. D'après

cette approche il est possible d'exprimer la vitesse de dissolution  $V_d$  (mol.s<sup>-1</sup>), en fonction de paramètres macroscopiques. Cette loi multiparamétrique générale permet de traduire l'influence de différents facteurs dont l'impact a été démontré sur la vitesse apparente. L'**Équation (5)** a donc pu être vérifiée par de nombreuses études expérimentales [16-18].

$$V_d = k_0 \times S \times e^{-\frac{E_A}{RT}} \times a_{H^+}^{n_{H^+}} \times g(I) \times \prod_i a_i^{n_i} \times f(\Delta_R G) \quad (5)$$

où :  $k_0$  : constante de vitesse (mol.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>) ;

$S$  : surface réelle du solide (m<sup>2</sup>) ;

$E_A$  : énergie d'activation apparente de la réaction globale (J.mol<sup>-1</sup>) ;

$a_i$  : activité de l'espèce  $i$  en solution ;

$n_i$  : ordre partiel de la réaction globale par rapport à l'espèce  $i$  ;

$g(I)$  : dépendance de la vitesse de dissolution par rapport à la force ionique du milieu ;

$f(\Delta_R G)$  : dépendance de la vitesse de dissolution avec la variation d'enthalpie libre de la réaction de dissolution, c'est-à-dire avec la déviation par rapport à l'équilibre (donc avec l'affinité de la réaction).

Cette équation ne faisant pas intervenir la concentration du complexe activé difficilement déterminable, elle devient nettement plus accessible expérimentalement que certains autres modèles [8 ; 9 ; 15 ; 19].

### **II.1.1. Définition des grandeurs utilisées pour l'étude macroscopique de la cinétique de dissolution**

Dans le but de réaliser la comparaison entre plusieurs matériaux qui présentent des caractéristiques physico-chimiques différentes, les pertes de masse et les vitesses de dissolution sont généralement normalisées par rapport à la surface du matériau exposée à la solution et à la fraction massique de l'élément considéré au sein du solide. Le passage en solution d'un élément  $i$ , constitutif du matériau est alors décrit par sa perte de masse normalisée,  $N_L(i)$  (exprimée en g.m<sup>-2</sup>), déterminée à partir de la concentration en élément  $i$  relâché au sein du lixiviat [20]. Elle est définie par l'**Équation (6)**.

$$N_L(i,t) = \frac{m_i(t)}{x_i \times S} \quad (6)$$

où  $x_i$  est la fraction massique de l'élément  $i$  au sein du solide et supposée constante ;

$S$ , la surface de contact entre le solide et la solution à l'instant  $t$  (m<sup>2</sup>) ;

$m_i(t)$ , la masse de l'élément  $i$  mesurée en solution à l'instant  $t$  (g).

La vitesse de dissolution normalisée de l'élément  $i$ , aussi appelée taux de lixiviation normalisé,  $R_L(i)$  (exprimée en g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup>), correspond alors à la dérivée de la perte de masse normalisée par rapport au temps selon l'**Équation (7)**.

$$R_L(i) = \frac{d N_L(i)}{d t} = \frac{1}{x_i \times S} \times \frac{d m_i}{d t} \quad (7)$$

Le taux de lixiviation normalisé d'un élément  $i$  est par conséquent, déterminé en étudiant l'évolution de la perte de masse normalisée. Dans l'**Équation (7)** la composition chimique et la surface réactive sont supposées constantes au cours de la dissolution du solide.

Si l'on considère l'ensemble des éléments constitutifs du matériau étudié, la perte de masse normalisée totale s'exprime selon l'**Équation (8)**.

$$N_L = \frac{m}{S} = \sum_i N_L(i) \times x_i \quad (8)$$

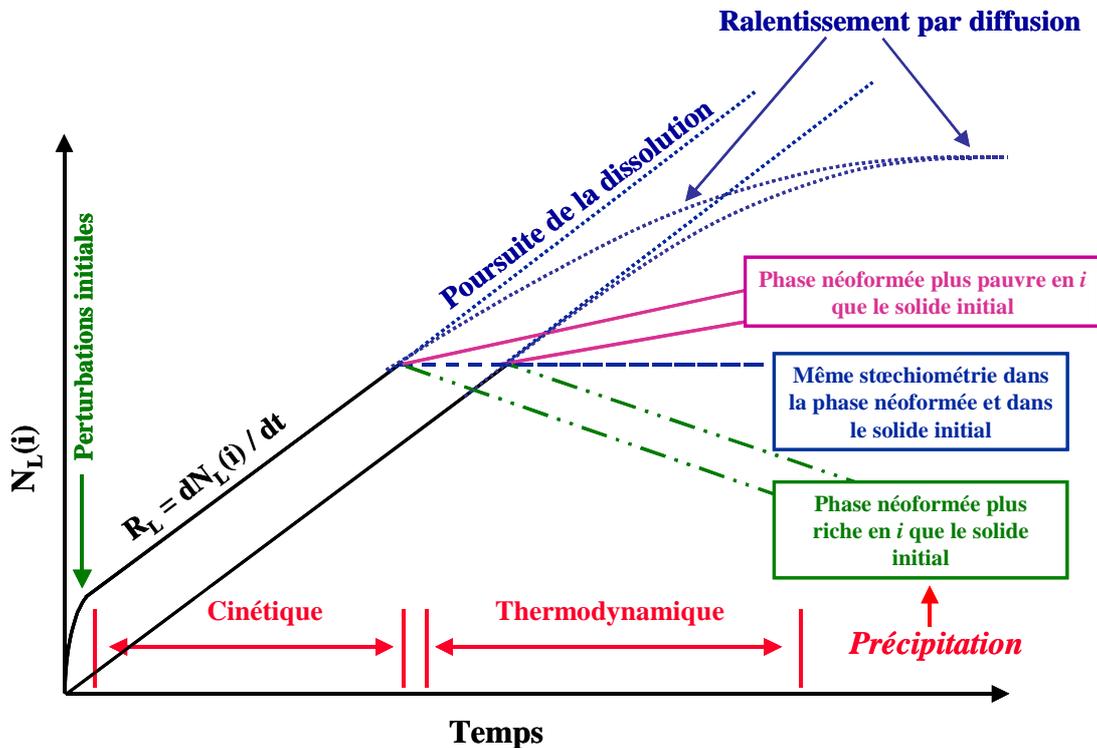
où  $m$  est la masse totale de solide dissous (g).

De cette manière si l'élément  $i$  ne précipite pas au cours du processus de dissolution du matériau initial, il peut être considéré comme conservatif et donc représentatif de la dissolution du solide dans son ensemble. La perte de masse normalisée du matériau ( $N_L$ ) est alors équivalente à la perte de masse normalisée de l'élément  $i$ ,  $N_L(i)$ . Il en va de même pour la vitesse de dissolution [20].

Il devient alors nécessaire de définir certains termes décrivant le comportement du solide lors de la dissolution.

Une dissolution sera qualifiée de *stœchiométrique* si l'ensemble des éléments  $i$  présents au sein du matériau sont relâchés à la même vitesse. A l'inverse, si certains éléments quittent le solide plus rapidement (par exemple le fluor dans la structure apatite [21]), la dissolution sera considérée comme *sélective* vis-à-vis de cet élément. De plus, la dissolution sera qualifiée de *congruente* lorsque le rapport molaire entre les différents éléments constitutifs du matériau est identique au sein du solide et de la solution. Ainsi, un rapport de congruence entre deux éléments,  $r = R_L(i)/R_L(j)$  compris entre 1/3 et 3 [22] sera généralement associé à une dissolution congruente. Dans le cas contraire, on parlera de dissolution *incongruente* ; un ou plusieurs éléments précipitant au sein des phases néoformées à la suite de la réaction initiale de dissolution.

D'une manière générale, l'évolution de la perte de masse normalisée pour un matériau céramique peut être schématisée tel qu'indiqué sur la **Figure 29**.



**Figure 29.** Représentation schématique de l'évolution de la perte de masse normalisée lors de la dissolution d'un matériau céramique réfractaire [20].

Ainsi il apparaît que la perte de masse présente augmente très rapidement lors des premiers instants de l'expérience de dissolution. Ce « pulse » initial est principalement dû à la présence de défauts cristallins, de phases de compositions différentes ou de particules nanométriques à la surface de l'échantillon [20 ; 23] dont la plus forte réactivité conduit à un

relâchement préférentiel des éléments en solution. Dans le but d'éviter une telle perturbation, une étape de lavage du solide peut être effectuée préalablement au début de l'expérience de dissolution. Dans un régime purement cinétique, et pour des conditions de dissolution invariantes, l'évolution de la perte de masse normalisée du matériau est linéaire.

Dans certaines conditions, l'augmentation de la durée de dissolution peut conduire à la formation d'une ou de plusieurs phases secondaires et ainsi modifier la vitesse de dissolution normalisée. En outre si une phase néoformée précipite à la surface de l'échantillon, elle peut aussi jouer le rôle de couche protectrice pour le matériau ce qui conduit à l'établissement de phénomènes de passivation. Des mécanismes de diffusion entrent alors en jeu, conduisant à la diminution de la vitesse de dissolution normalisée apparente.

Il est difficile de différencier un ralentissement lié à des phénomènes de diffusion, d'un ralentissement dû à la formation de phases secondaires plus pauvres en élément considéré que le solide initial. Voilà pourquoi la dissolution d'un matériau ne doit jamais être étudiée à partir de l'analyse d'un seul élément constitutif de celui-ci, et que des techniques de caractérisation du solide complémentaires doivent être mises en œuvre pour souligner l'existence de telles phases. En outre, il est crucial de coupler les techniques d'analyses à différentes échelles d'observations de manière à identifier les mécanismes de dissolution.

## **II.1.2. Paramètres influençant la dissolution d'un matériau**

### ***II.1.2.1. Influence du pH sur la vitesse de dissolution normalisée d'un matériau***

L'influence du pH sur la vitesse de dissolution de minéraux a été étudiée par de nombreux auteurs, aussi bien en milieu acide qu'en milieu basique [24-27]. Certains d'entre eux supposent que la vitesse de dissolution augmente avec l'activité en protons pour des valeurs de pH inférieures au PCN (Point de Charge Nulle) et augmente avec l'activité en ions hydroxyde pour des valeurs de pH supérieures au PCN. La vitesse de dissolution est alors proportionnelle aux activités de protons ou d'ions hydroxydes élevées à des puissances caractéristiques du minéral, appelées ordres partiels. A température constante, la vitesse de dissolution du solide ( $R_L$ ), peut donc s'exprimer selon l'**Équation (9)** [24].

$$R_L = k_T' \times (H_3O^+)^n + k_T'' \times (OH^-)^m \quad (9)$$

Où  $k_T'$  et  $k_T''$  sont les constantes apparentes de vitesse de la réaction de dissolution à température constante, respectivement en milieux acide, i.e.  $(H_3O^+) = 1$  et basique, i.e.  $(OH^-) = 1$  ;

$(H_3O^+)$  et  $(OH^-)$  sont respectivement les activités des protons et des ions hydroxyde en solution ;

$n$  et  $m$  sont les ordres partiels relatifs respectivement aux protons et aux ions hydroxydes.

En milieu acide et à température constante, la vitesse de dissolution normalisée peut s'exprimer suivant l'Équation (10).

$$R_L = k_T' \times \left( \gamma_{H_3O^+} [H_3O^+] \right)^n = k_{T,I}' \times [H_3O^+]^n \quad (10)$$

Où :  $k_T'$  est la constante apparente de vitesse de la réaction à  $pH = 0$ , indépendante du  $pH$  mais dépendante de la température ;

$\gamma_{H_3O^+}$ , le coefficient d'activité de  $H_3O^+$  ;

$k_{T,I}'$ , définie par  $k_{T,I}' = k_T' \times \gamma_{H_3O^+}^n$ , correspond à la constante apparente de vitesse de la réaction de dissolution à  $pH = 0$ , indépendante du  $pH$  mais dépendante de la température et de la force ionique du milieu.

Les valeurs des ordres partiels  $n$  et  $m$  sont généralement comprises entre 0 et 1. Cette dépendance fractionnaire par rapport à l'activité en protons a été interprétée différemment selon les auteurs. L'étude de la dissolution de solides tels que  $BeO$  et  $Al_2O_3$  a permis de proposer que l'ordre partiel par rapport aux protons est égal à la charge du cation central [28]. En revanche, l'étude de la dissolution de  $Na(AlSi_3O_8)$  et  $(Mg,Fe)_2SiO_4$  a montré que la valeur de l'ordre partiel était indépendante de la charge du cation central [29]. Les auteurs ont montré que cette valeur était reliée à la proportion de sites de surface occupés par les protons à un  $pH$  donné. Finalement, la vitesse de dissolution dans ce cas est proportionnelle à la fraction de sites actifs protonnés. L'obtention d'un ordre partiel fractionnaire a donc été généralement considérée comme traduisant l'existence de réactions de surface contrôlant la dissolution. En milieu acide, il s'agit principalement de réaction d'échange ou d'adsorption des protons à la surface du solide [29].

Les résultats obtenus pour plusieurs matériaux de type oxydes mixtes sont reportés dans le **Tableau 9** et suggèrent eux aussi l'intervention de réactions de surface dans le mécanisme de dissolution.

### ***II.1.2.2. Influence de la température sur la vitesse de dissolution normalisée***

La vitesse de la plupart des réactions chimiques est influencée par la température. Les résultats obtenus sur des oxydes d'actinides et/ou de lanthanides ont démontré que la température constitue un facteur impactant fortement les vitesses de dissolution. En effet, celles-ci peuvent augmenter de plus d'un ordre de grandeur entre 22 et 90°C [12 ; 30 ; 31].

Il est couramment admis que la variation de la vitesse de dissolution,  $R_L$ , d'un solide en fonction de la température s'exprime généralement selon la loi d'Arrhenius, définie par l'**Équation (11)** [16].

$$R_L = k' \times e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (11)$$

Où  $k'$  correspond à la constante apparente de vitesse normalisée de la réaction de dissolution, indépendante de la température ( $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ) ;

$E_A$  ( $\text{J.mol}^{-1}$ ), est l'énergie d'activation apparente de la réaction de dissolution.

Il est alors possible de déterminer l'énergie d'activation apparente de la réaction de dissolution par une méthode graphique, en traçant la variation de  $\ln R_L$  en fonction de  $1/T$ , la pente de la droite étant alors égale à  $-E_A/R$ . Cette valeur d'énergie d'activation est importante car elle permet de déterminer le type de mécanisme à l'œuvre lors de la réaction de dissolution. Si des phénomènes de diffusion contrôlent la cinétique de réaction, alors l'énergie d'activation est généralement inférieure à  $20 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Pour des réactions contrôlées par des phénomènes de surface les valeurs sont alors comprises entre 40 et  $80 \text{ kJ.mol}^{-1}$  [18]. Cette différence s'explique par le fait que la désorption du complexe activé nécessite plus d'énergie. Dans le cas des oxydes mixtes la littérature fait état d'un contrôle de la dissolution par des réactions de surface, comme en atteste le **Tableau 9**.

**Tableau 9.** Ordres partiels de réactions et énergies d'activation obtenus lors de la dissolution de matériaux de type oxydes.

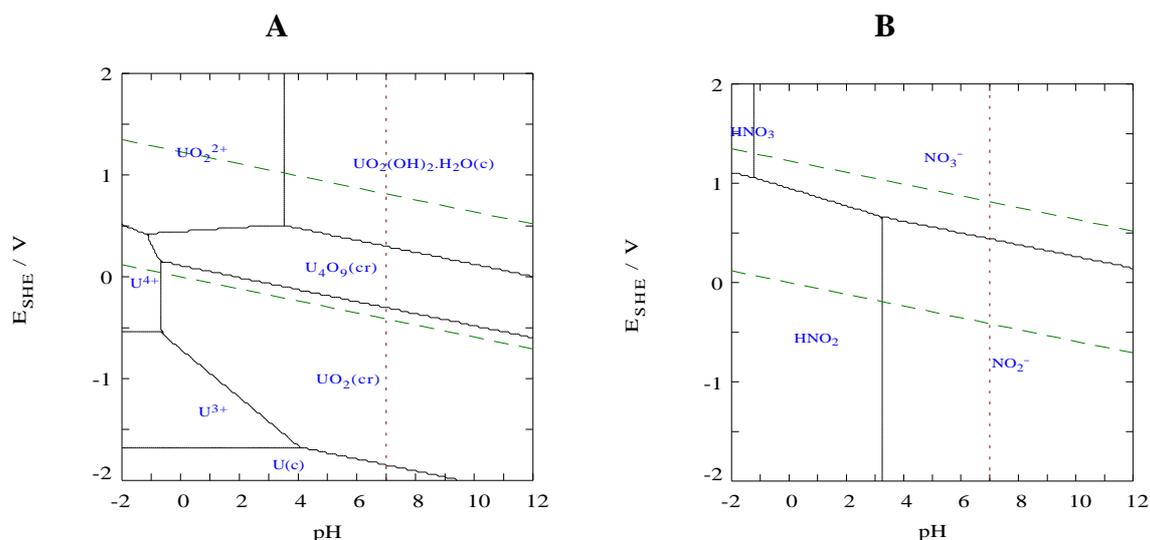
Matériau	n (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> )	E <sub>A</sub> (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Références
CeO <sub>2</sub>	0,63 ± 0,05	36	[32]
Ce <sub>0,91</sub> Nd <sub>0,09</sub> O <sub>1,955</sub>	1,10 ± 0,10	37	[32]
ThO <sub>2</sub>	0,26 ± 0,05	20 ± 3	[10]
	0,41 ± 0,05		[11]
UO <sub>2</sub>	0,91 ± 0,09	35 ± 3	[10]
	0,53		[33 ; 34]
Th <sub>0,63</sub> U <sub>0,37</sub> O <sub>2</sub>	0,30 ± 0,01	33 ± 4	[10]
	0,55 ± 0,10		[11]
Th <sub>0,87</sub> Pu <sub>0,13</sub> O <sub>2</sub>	0,50 ± 0,06	ND	[35]
Th <sub>0,81</sub> Ce <sub>0,19</sub> O <sub>2</sub>	0,50 ± 0,01	57 ± 6	[13]

### II.1.3. Dissolution des pôles purs (UO<sub>2</sub> et ThO<sub>2</sub>) et de l'oxyde mixte (U/Th)O<sub>2</sub> : État de l'art

#### II.1.3.1. État de l'art relatif à la dissolution d'UO<sub>2</sub>

En raison de son utilisation dans les réacteurs nucléaires à travers le monde, la dissolution du dioxyde d'uranium a fait l'objet de nombreuses études que ce soit dans l'éventualité d'un retraitement du combustible irradié ou d'un stockage direct [36-38].

Les différentes études menées sur UO<sub>2</sub> montrent une forte dépendance de ce composé vis-à-vis du potentiel redox des solutions de lixiviation. Comme le montre la **Figure 30**, l'oxydation de U<sup>4+</sup> en UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> en condition acide peut intervenir très simplement dans un milieu tel que l'acide nitrique [39]. Ainsi, les vitesses de dissolution mesurées en milieu réducteur sont extrêmement faibles alors qu'elles sont significatives en conditions oxydantes, en raison d'une oxydation rapide de l'U(IV) en U(VI) à l'interface solide/solution. L'uranium est alors solubilisé sous forme d'uranyle [5 ; 40]. L'acide nitrique est connu de longue date pour constituer un milieu favorable à la dissolution rapide de UO<sub>2</sub>. Compte tenu de sa facilité d'utilisation en milieu industriel, il a été retenu pour la mise en solution des combustibles usés de type oxyde en vue de leur retraitement (procédé PUREX).



**Figure 30.** Diagrammes potentiels = f(pH) de l'uranium (A) et de l'acide nitrique (B) [39].

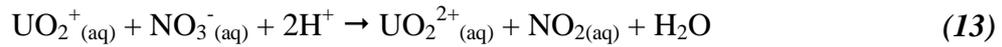
Deux mécanismes principaux d'oxydation de l'uranium lors de sa dissolution par l'acide nitrique sont proposés dans la littérature. Soit l'uranium est relâché en solution avant d'être oxydé, ou bien il est oxydé au niveau de la surface du solide et passe en solution ensuite.

La première hypothèse met en jeu un mécanisme dont la première étape est la formation de  $U^{4+}$  par dissolution de  $UO_2$  [41]. Ce mécanisme est pourtant réfuté par d'autres études [42], et particulièrement grâce aux analyses par RMN de l'oxygène ( $^{17}O$ ) sur des solutions de dissolution de dioxyde d'uranium isotopiquement pur [43]. Cette étude démontre qu'il n'y a pas de rupture de la liaison uranium-oxygène au cours de la dissolution. Le mécanisme d'oxydation a donc lieu à l'interface solide/solution avant le passage en solution sous la forme de nitrate d'uranyle.

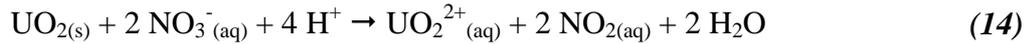
Ce mécanisme demeure assez mal connu, il est possible d'envisager un double transfert d'électrons avec un passage immédiat du degré d'oxydation +IV à +VI ou alors la création d'un intermédiaire à l'état +V.

Dans le cas d'un mécanisme avec un seul transfert d'électron, on retrouve les **Réactions bilan (12) et (13)** [43].

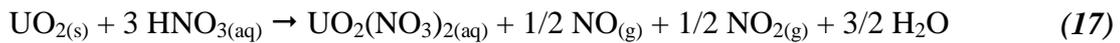
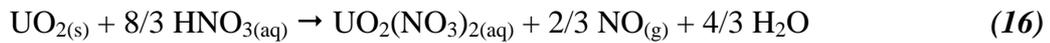
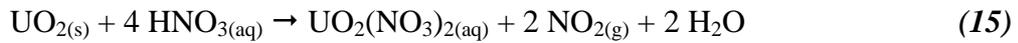




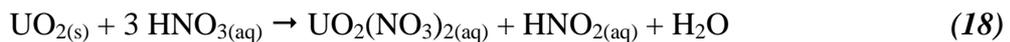
Alors que pour la deuxième possibilité, le mécanisme est présenté par la **Réaction bilan (14)** [43].



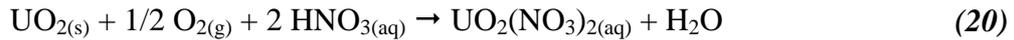
Différents gaz sont produits lors de la dissolution. Néanmoins, les études à ce sujet se cantonnent aux gaz émis du milieu de dissolution. Ainsi, les nombreux équilibres existant au sein du milieu réactionnel, et particulièrement au niveau de l'interface, ne peuvent pas être mis en évidence. Cependant en se basant sur ces recherches, il est possible de conclure que les gaz obtenus après passage au travers de la solution d'acide nitrique au cours de la dissolution d'UO<sub>2</sub>, sont principalement NO et NO<sub>2</sub>, selon les **Réactions bilan (15) (16) et (17)** [42 ; 44].



La **Réaction (18)**, qui permet la production d'acide nitreux, est liée à la **Réaction (17)** (elle-même combinaison linéaire des **Réactions (15) et (16)**) et à la **Réaction (19)**.



Et en présence de dioxygène la **Réaction (20)** peut également être obtenue.



Au cours de la dissolution il y a donc formation de NO<sub>x</sub> et d'acide nitreux [45]. Les quantités de NO et NO<sub>2</sub> formées dépendent de plusieurs facteurs tels que l'acidité, la température, la quantité d'uranium ou encore la quantité d'oxygène [41 ; 42 ; 46]. Il est donc très difficile de déterminer la composition de la solution de dissolution, d'autant que certains de ces paramètres peuvent évoluer en cours d'expérience.

La formation d'acide nitreux a elle aussi été étudiée lors de la dissolution de pastille d'UO<sub>2</sub> dans l'acide nitrique [45]. Les auteurs observent une augmentation de la concentration d'acide nitreux proportionnelle à celle du nitrate d'uranyle au cours de la réaction. Par ailleurs la mesure de la concentration de la solution d'acide nitrique après dissolution complète des pastilles révèle une consommation de trois moles d'acide nitrique pour dissoudre une mole de dioxyde d'uranium, ce qui correspond à la stœchiométrie reportée pour la **Réaction (18)**. Cependant ces études ont été menées en présence d'un film de silicone à la surface de la solution, qui empêche la dégradation de l'acide nitreux en NO<sub>x</sub> à l'interface liquide/gaz et permet ainsi son maintien en solution. Lors d'une dissolution normale, l'acide nitreux se forme donc à l'interface solide/solution avant de disparaître sous forme de NO<sub>x</sub>. Cette espèce est particulièrement importante car elle semble jouer un rôle catalytique sur la réaction de dissolution de UO<sub>2</sub> [41 ; 45 ; 47 ; 48].

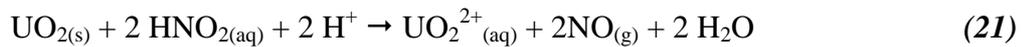
Cette hypothèse semble être confirmée par diverses études qui montrent une diminution de la vitesse de dissolution lorsque l'agitation du milieu réactionnel ou le débit d'alimentation du réacteur augmente [41 ; 47 ; 48]. Ces observations sont contre-intuitives car dans le cas d'une réaction de type solide/liquide on pourrait supposer qu'une plus grande agitation du milieu ou un plus fort débit favorise le renouvellement des réactifs à l'interface et donc la vitesse de la réaction. En revanche, si une espèce catalysant la réaction se forme à l'interface, l'augmentation du renouvellement de la solution diminue la concentration de cette espèce à l'interface et diminue la vitesse associée à la réaction de dissolution.

D'autres auteurs arrivent à la même conclusion lors de la mise en place d'un bullage dans la solution de dissolution [48]. De plus, la diminution des vitesses de dissolution avec l'ébullition de la solution est un phénomène fréquemment observé dans la littérature [42], ce phénomène est attribué une fois encore au renouvellement de la solution à l'interface solide/solution.

Certaines études reportent également l'existence d'une période d'induction de la réaction en début d'expérience. Cette période correspond à l'établissement de vitesses de dissolution inférieures à celles prévues par le modèle d'attaque homogène [49]. L'hypothèse la plus fréquemment envisagée pour expliquer cette période d'induction est qu'elle correspond à la durée nécessaire pour atteindre une concentration seuil pour l'espèce catalytique à l'interface solide/solution.

En outre certains auteurs ont constaté une augmentation de la vitesse de dissolution lors de l'ajout de sels à base d'ions nitrite [48] et une diminution lors de l'utilisation d'un agent antinitreux tel que le nitrate d'hydrazinium [41].

Les **Réactions (21)** et **(22)** ont alors été proposées pour expliquer les mécanismes de dissolution [50 ; 51].



Taylor *et al.* [48] ont par ailleurs déterminé que l'énergie d'activation associée à la réaction de dissolution de UO<sub>2</sub> en milieu nitrique, était voisine de 62 kJ.mol<sup>-1</sup> jusqu'à une température de 80-95°C dépendant de l'acidité (plus l'acidité est élevée, plus l'énergie d'activation est basse). Au-delà de cette température, l'énergie d'activation chute jusqu'à 8-21 kJ.mol<sup>-1</sup> près de la température d'ébullition. Cette variation d'énergie d'activation peut être attribuée à une modification de l'étape limitante qui passe d'une réaction chimique à un phénomène de diffusion. Nishimura *et al.* [50] ont également montré l'absence d'augmentation de la vitesse de dissolution dans HNO<sub>3</sub> 6 M pour des températures supérieures à 80°C. Enfin, Glatz *et al.* [52] ont également montré que l'énergie d'activation de la réaction de dissolution des pastilles de UO<sub>2</sub> était comprise entre 55 et 64 kJ.mol<sup>-1</sup> selon la méthode utilisée pour fabriquer l'échantillon de UO<sub>2</sub>.

Outre l'acide nitrique qui peut être utilisé lors de procédés de retraitement, les espèces produites par radiolyse de l'eau sont également très oxydantes vis-à-vis de l'U(IV) [53] ce qui peut constituer un problème lors d'un stockage direct en profondeur.

Le stockage direct de combustible UO<sub>2</sub> irradié en formation géologique profond est actuellement étudié dans plusieurs pays (Etats-Unis, Canada [54], Suède [37] et Espagne

[55]). Le dioxyde d'uranium représente alors plus de 90% en volume et en masse du combustible à la sortie du réacteur. Afin de simuler différentes conditions de stockage, plusieurs milieux aqueux ont été étudiés, comme des eaux naturelles argileuses [56 ; 57] ou des eaux très salines (NaCl, MgCl<sub>2</sub>) [4 ; 37] représentatives de conditions de stockage dans des mines de sels. Ces différentes études montrent que la vitesse de dissolution d'UO<sub>2</sub> dépend fortement du milieu environnant et plus particulièrement du potentiel rédox des solutions électrolytes dans lesquelles sont effectués les tests de lixiviation. Ainsi, un milieu réducteur vis-à-vis de l'uranium (IV) conduit à des vitesses de dissolution très faibles alors que ces dernières sont significativement plus importantes en conditions oxydantes du fait de l'oxydation de l'uranium (IV) en uranium (VI) [5 ; 40]. Il est donc très important de prendre en compte le potentiel électrochimique de la solution électrolyte. En effet, l'oxydation de l'uranium (IV) en uranium (VI) intervient à partir d'un potentiel de 0,15 V/ENH [58]. Les espèces oxydantes vis-à-vis de l'uranium (IV) sont notamment le dioxygène dissous [59 ; 60] ainsi que les espèces produites par radiolyse de l'eau telles que le peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) et les radicaux libres [53].

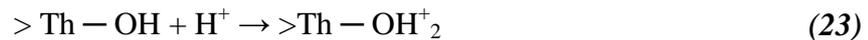
### ***II.1.3.2. Rappels concernant la dissolution de ThO<sub>2</sub>***

L'objectif principal des études menées sur ThO<sub>2</sub> vise à parvenir à la dissolution totale du solide en vue d'un éventuel retraitement d'un combustible irradié à base de thorium. La dissolution de ce composé a donc principalement été étudiée dans l'acide nitrique concentré 6 M, concentration proche de celles rencontrées dans le procédé PUREX (Plutonium and Uranium Refining by EXtraction) utilisé pour les combustibles de types UO<sub>2</sub> et UO<sub>2</sub>/PuO<sub>2</sub> (MO<sub>x</sub>).

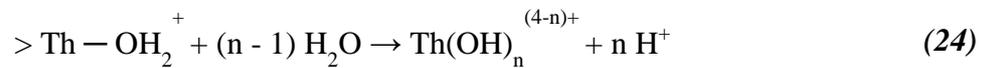
Ce composé apparaît très réfractaire à la dissolution, y compris en conditions très agressives (forte température et forte acidité). Cependant, les observations ont démontré que la vitesse de dissolution de ThO<sub>2</sub> est proportionnelle à la concentration en ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> [61]. Pour parvenir à une dissolution quantitative et rapide de grains sphériques de ThO<sub>2</sub>, certains auteurs ont travaillé dans des conditions extrêmement agressives, ajout d'acide fluorhydrique (2.10<sup>-2</sup> - 5.10<sup>-2</sup> M) dans HNO<sub>3</sub> 13 M et à 200°C. Dans ces conditions, des phénomènes de complexation entrent alors en jeu à l'interface solide/solution, facilitant la dissolution de l'oxyde [62]. L'acide fluorhydrique étant difficilement utilisable dans les procédés de retraitement actuel, en raison du caractère très corrosif de l'ion F<sup>-</sup>, la faible aptitude à la dissolution de ThO<sub>2</sub> apparaît donc comme un obstacle majeur à son retraitement.

Heisbourg *et al.* ont ainsi pu calculer l'ordre partiel de réaction  $n$  par rapport aux protons, la valeur obtenue est proche de 0,26 [10]. Cette valeur relativement faible, confirme que la dissolution est contrôlée par des réactions de surface et non par des phénomènes de transport. En outre, Hubert *et al.* [63] ont observé que la présence d'une forte activité d'ions  $H_3O^+$ , favorise la dissolution de  $ThO_2$  à travers un mécanisme de dissolution pouvant s'écrire selon les **Réactions (23) et (24)** :

**1<sup>ère</sup> étape** : adsorption rapide de protons à la surface du solide



**2<sup>ème</sup> étape** : détachement du cation métallique



### **II.1.3.3. Dissolution des oxydes mixtes (U/Th)O<sub>2</sub>**

Ces oxydes présentent une très bonne résistance à l'altération ou à la corrosion en raison de l'établissement rapide de phénomènes de saturation [63 ; 64].

Certains auteurs ont ainsi étudié la dissolution des solutions solides  $Th_{1-x}U_xO_2$  dans des conditions expérimentales s'approchant des conditions d'un stockage en formation géologique profonde ou de retraitement [2]. Les expériences de dissolution ont été réalisées dans des milieux très variables ( $HNO_3$   $10^{-4}$  M – 5 M,  $HCl$   $10^{-4}$  M à  $10^{-1}$  M,  $T = 25^\circ C - 90^\circ C$ ). Une influence importante de la présence d'uranium (IV) sur la vitesse de dissolution des solutions solides a été observée. En effet, lors d'une dissolution en milieu nitrique, plus la teneur en uranium (IV) au sein de la solution solide est élevée, plus l'oxydation de l'uranium (IV) en uranyle intervient à la surface du solide, ce qui diminue la durabilité chimique du matériau. À l'inverse, dans le cas où le thorium est majoritairement présent au sein du matériau, l'oxydation de l'uranium (IV) est ralentie ce qui conduit à une augmentation de la durabilité chimique des solides. Dans ce cas, l'ordre partiel par rapport aux protons est voisin de 0,3 (comme dans le cas de  $ThO_2$ ). De plus, une augmentation de la concentration de l'acide nitrique (1 M – 5 M) ne conduit pas à une augmentation significative de l'ordre partiel par rapport à l'activité en protons [2]. En revanche, lorsque la teneur en uranium (IV) augmente au sein de la solution solide ( $x \geq 0,5$ ), le comportement s'apparente à celui de  $UO_2$  même si la durabilité chimique augmente avec la quantité de thorium au sein du solide. L'ordre partiel

par rapport à l'activité en protons augmente alors pour atteindre des valeurs comprises entre 0,9 et 1,5. Dans tous les cas, les dissolutions demeurent congruentes pour des acidités supérieures à 10<sup>-2</sup> M.

Il existe très peu d'études concernant un cycle fermé utilisant ce type d'oxyde car il semble que le recyclage d'un tel combustible constitue toujours une difficulté majeure [65]. Les rares papiers consacrés à ce sujet se concentrent autour du développement du procédé THOREX [66], qui a pour but le retraitement au niveau industriel des combustibles usés à base de thorium. Ce cycle est à l'étude dans certains pays disposant de ressources de thorium importantes, tels que l'Inde ou le Brésil.

Certains auteurs ont ainsi étudié la dissolution de solutions solides Th<sub>1-x</sub>U<sub>x</sub>O<sub>2</sub> dans des conditions extrêmement agressives, notamment dans l'acide nitrique bouillant durant 140 heures [67]. Cette étude a été réalisée sur des composés obtenus par voie sol-gel (particules sphériques d'environ 350µm) frittés à 1550°C ne présentant aucune porosité significative. Les auteurs ont montré que des solides contenant jusqu'à 60% en masse de thorium étaient presque entièrement dissous à l'issue du test. Pour des teneurs en thorium plus importantes, la proportion de solide indissous augmente. Le pôle pur ThO<sub>2</sub> n'est quant à lui quasiment pas altéré dans de telles conditions expérimentales. Cependant, même pour des solides présentant des teneurs en thorium inférieures, des résidus insolubles enrichis en thorium sont présents après 140 heures d'attaque.

Akabori *et al.* ont également étudié la dissolution de solutions solides d'oxyde de thorium et d'uranium préparées par la voie sol-gel. Cette fois ci les tests de dissolution ont été réalisés dans un mélange HNO<sub>3</sub> 13 M - NaF 0,05 M, permettant ainsi la dissolution complète des solides [62]. Ces expériences montrent une fois de plus l'influence importante de la concentration en ions fluorure sur la dissolution de ces solides ; phénomène d'autant plus marqué que la concentration en uranium augmente.

Enfin, l'influence de la méthode de synthèse de Th<sub>1-x</sub>U<sub>x</sub>O<sub>2</sub> sur sa dissolution a été étudiée [68]. Pour cela deux méthodes de synthèse basées sur la précipitation initiale de précurseurs oxalates ont été mises en œuvre. La première consiste en une précipitation directe (système « ouvert ») et la seconde en une synthèse en conditions hydrothermales (système « clos »). Cette dernière méthode permet d'obtenir une augmentation significative de la taille de grains ainsi qu'un meilleur état de cristallisation des précurseurs oxalates. Après avoir subi le même traitement thermique de trois heures à 1500°C, la durabilité chimique des solutions solides Th<sub>1-x</sub>U<sub>x</sub>O<sub>2</sub> a été évaluée en milieu nitrique. Une influence plus faible de la

composition est alors observée pour les composés préparés en système clos. Ce résultat est probablement imputable à une plus grande homogénéité de la répartition cationique au sein du solide entraînant alors une disparition des zones enrichies en uranium ou en thorium. D'autre part, le fort grossissement des grains observé pour ces échantillons, associé à la diminution du nombre de joints de grains, conduit à la chute d'un ordre de grandeur des vitesses de dissolution par rapport à celles relevées pour les échantillons préparés par la précipitation directe.

Dans tous les cas, même en incluant des travaux récents [65 ; 69-71], la littérature relative à la dissolution de tels solutions solides demeure assez pauvre. La durabilité chimique de tels oxydes et les mécanismes de la dissolution restent mal connus.

## **II.2. Protocoles expérimentaux de dissolution**

De manière à appréhender la dissolution des échantillons préparés, des tests de dissolution en conditions statiques et/ou dynamiques ont donc été réalisés.

### **II.2.1. Dissolution en conditions statiques**

Le principal intérêt de ce type d'expérimentations est d'atteindre une éventuelle saturation du milieu par un très faible renouvellement de la solution lixiviante. En effet, l'accumulation d'éléments dissous peut entraîner la précipitation de phase(s) néoformée(s) pouvant impacter la vitesse de dissolution du solide. Ces conditions expérimentales permettent de déterminer les données thermodynamiques associées à la réaction de dissolution. D'autre part, les conditions statiques sont également intéressantes pour les systèmes dont la cinétique de dissolution est lente. Elles permettent alors de rester en régime cinétique tout en augmentant les concentrations des éléments d'intérêt dans le milieu, ce qui permet leur quantification dans de meilleures conditions.

Pour réaliser ces expériences, la pastille est mise en contact avec 20 mL de HNO<sub>3</sub> à la concentration souhaitée dans un container en polytetrafluoroéthylène disposé au sein d'une étuve à la température désirée, comme représenté sur la **Figure 31**.



**Figure 31.** Photographie de réacteurs de dissolution et d'une étuve utilisés pour les tests de dissolution réalisés en mode statique (HNO<sub>3</sub> 2 M, T=90°C).

Pour chaque mesure, 300  $\mu$ L de solution sont prélevés puis introduits dans un microtube de 1,5 mL de volume. Ce volume est remplacé par 300  $\mu$ L d'acide nitrique de concentration et de température identique de manière à maintenir le volume de solution lixivante. Dans de telles conditions environ 1,5% du volume total du lixiviat est renouvelé à l'issue de chaque prélèvement.

Dans le microtube, on ajoute 300  $\mu$ L d'acide nitrique de concentration identique à celle des tests de dissolution, avant de procéder à une étape de centrifugation (14000 tours par minute pendant deux minutes). Les 300  $\mu$ L supérieurs sont prélevés puis dilués dans une solution de HNO<sub>3</sub> 0,2 M pour atteindre un volume de 6 mL nécessaire à l'analyse par ICP-AES (Annexe H), le facteur de dilution global étant égal à 40. Cette étape de centrifugation a pour principal objectif d'éliminer d'éventuels colloïdes susceptibles de perturber les analyses [72].

Ce protocole a été mis au point sur des échantillons pulvérulents et frittés de Th<sub>0,5</sub>U<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>. Néanmoins, dans le cas d'études sur des composés différents dont certains paramètres (homogénéité, taille des grains,...) influencent fortement la vitesse de dissolution, le protocole a été modifié en conséquence de manière à rester compatible avec les contraintes de mesures liées à l'utilisation de l'ICP-AES.

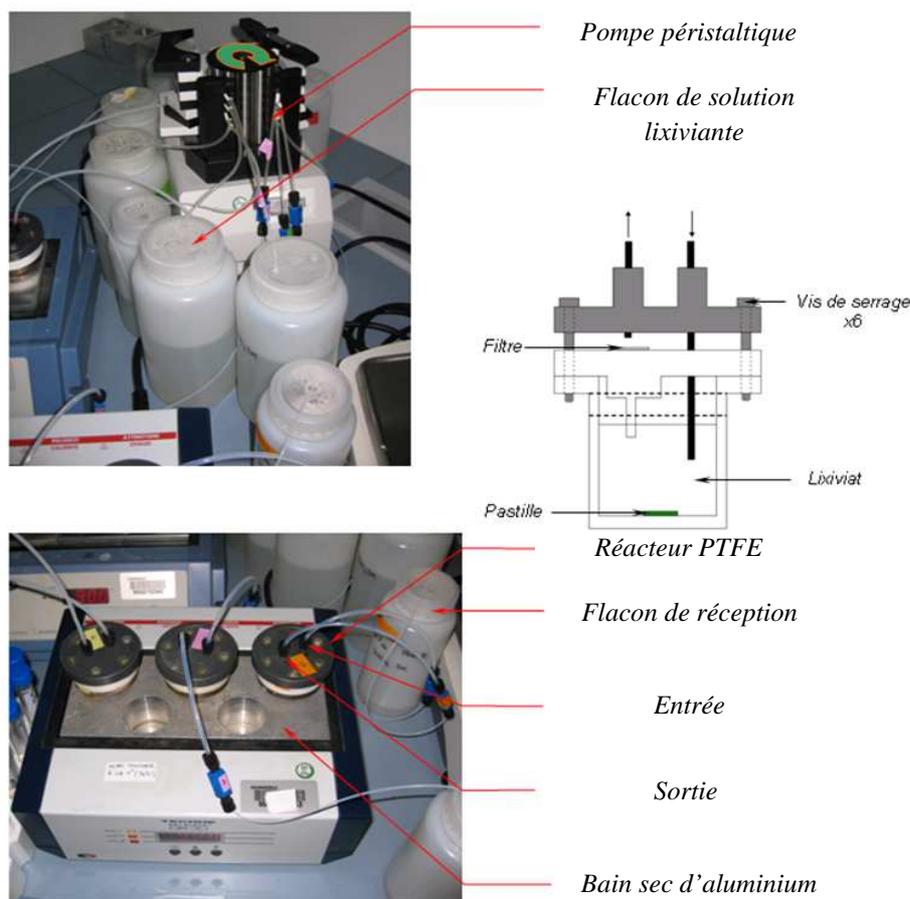
### II.2.2. Dissolution en conditions dynamiques

L'intérêt principal des tests de dissolution entrepris en conditions dynamiques est de limiter au maximum les phénomènes de saturation dans la plupart des milieux de dissolution, et ainsi d'éviter toute perturbation dans la détermination des vitesses initiales de dissolution des solides. Le renouvellement continu et « rapide » de la solution lixivante permet ainsi de maintenir le système dans des conditions éloignées de la saturation. Ainsi, le terme d'écart à

l'équilibre  $f(\Delta_r G)$ , reporté dans l'**Équation (1)** tend vers 1. Ce type d'expérimentations permet généralement de déterminer les grandeurs cinétiques associées à la réaction de dissolution.

L'un des points les plus importants à considérer lors de ce type d'expérience de dissolution est la vitesse de renouvellement de la solution lixivante au sein du réacteur. Pour cela, il est nécessaire de déterminer précisément, puis d'optimiser le débit de la solution. Ainsi, un faible débit est davantage adapté à l'étude de la dissolution d'une pastille réfractaire dans la solution de l'étude (la concentration en éléments relâchés au sein de la solution étant plus importante pour un temps de contact prolongé entre le solide et la solution). À l'inverse, dans le cas d'une plus faible durabilité chimique, on cherchera à maintenir un débit plus élevé. Dans tous les cas, le but est d'obtenir un lixiviat dont la concentration est compatible avec le domaine de concentrations analysables par l'ICP-AES (1 à 20 mg.L<sup>-1</sup>) et de rester suffisamment éloigné des conditions de saturation au sein du système.

Le montage expérimental est constitué d'un réacteur en polytétrafluoroéthylène de 25 mL alimenté par une solution *via* une pompe péristaltique. Un collecteur de fractions, placé en aval, permet de collecter le lixiviat à intervalles de temps réguliers. Le réacteur est maintenu à la température souhaitée grâce à l'utilisation d'un bain sec d'aluminium, présenté sur la **Figure 32**.



**Figure 32.** Photographie du dispositif expérimental et schéma du réacteur utilisé dans les expériences de dissolution réalisées en conditions dynamiques.

Au cours de ce travail, les expériences de dissolution en mode dynamique ont été menées dans des solutions de HNO<sub>3</sub>, HCl et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (4 M ; 3 M ; 2 M ; 1 M ; 0,5 M ; 0,1 M ; 0,05 M et 0,01 M) à température ambiante, et de HNO<sub>3</sub> 2 M à T = 40°C ; 60°C ; 75°C et 90°C.

Quel que soit l'échantillon considéré, un volume constant est prélevé à intervalles de temps réguliers, puis les concentrations sont déterminées par ICP-AES. Une éventuelle dilution (dans HNO<sub>3</sub> 0,2 M) des prélèvements est parfois nécessaire dans le cas où des concentrations trop importantes sont présentes en solution.

### II.3. Étude de la dissolution des échantillons pulvérulents

Bien que la grande majorité des travaux entrepris durant ce travail de thèse ait porté sur la dissolution d'échantillons frittés, il est apparu qu'une étude sur des échantillons pulvérulents était nécessaire à la meilleure compréhension des mécanismes de dissolution. En effet la comparaison des résultats obtenus sur poudres et sur pastilles permet de mettre en

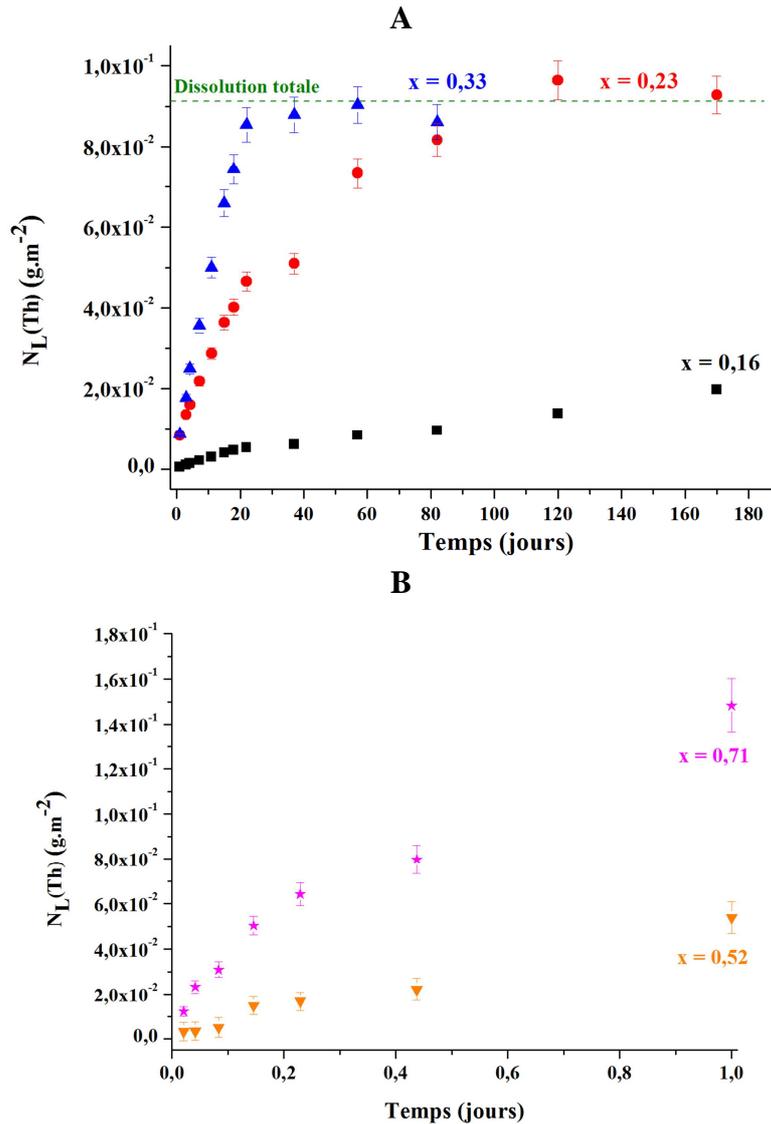
évidence les effets du frittage sur la dissolution. De plus, de nombreuses expérimentations ont été menées sur des poudres dans la littérature et au sein du Laboratoire des Interfaces de Matériaux en Évolution. Fort de ces expériences, il a été décidé de débiter par des tests de dissolution de composés pulvérulents de solutions solides U<sub>1-x</sub>Th<sub>x</sub>O<sub>2</sub> préalablement au développement d'essais sur les pastilles frittées.

### II.3.1. Influence de la teneur en uranium

Plusieurs auteurs tels que Claparède [30] et Heisbourg [2] ont étudié la dissolution de poudres de Th<sub>1-x</sub>U<sub>x</sub>O<sub>2</sub> en milieu nitrique. Il ressort de ces études que les paramètres conventionnels tels que la composition, l'acidité ou encore la température du milieu de dissolution (dans une moindre mesure) présentent une forte influence sur les vitesses de dissolution des solutions solides U<sub>1-x</sub>Th<sub>x</sub>O<sub>2</sub>. Ainsi, Claparède a noté une augmentation de trois ordres de grandeur de la vitesse de dissolution normalisée entre Th<sub>0,84</sub>U<sub>0,16</sub>O<sub>2</sub> et Th<sub>0,29</sub>U<sub>0,71</sub>O<sub>2</sub> lors de tests de dissolution entrepris à 60°C dans HNO<sub>3</sub> 2 M (**Tableau 10** et **Figure 33**) [30].

**Tableau 10.** Vitesses de dissolution normalisées  $R_{L,0}(U)$  et  $R_{L,0}(Th)$  obtenues lors de la dissolution de Th<sub>1-x</sub>U<sub>x</sub>O<sub>2</sub> dans HNO<sub>3</sub> 2 M à 60°C et les rapports de congruence associés [30].

x	$R_{L,0}(U)$ (g.m <sup>-2</sup> .j <sup>-1</sup> )	$R_{L,0}(Th)$ (g.m <sup>-2</sup> .j <sup>-1</sup> )	$r = R_{L,0}(U) / R_{L,0}(Th)$
0,16	$(4,5 \pm 0,2) \times 10^{-4}$	$(2,3 \pm 0,1) \times 10^{-4}$	<b>1,96 ± 0,10</b>
0,23	$(2,6 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$(1,8 \pm 0,2) \times 10^{-3}$	<b>1,44 ± 0,24</b>
0,33	$(3,7 \pm 0,4) \times 10^{-3}$	$(3,7 \pm 0,4) \times 10^{-3}$	<b>1,00 ± 0,24</b>
0,52	$(8,4 \pm 0,8) \times 10^{-2}$	$(5,1 \pm 0,5) \times 10^{-2}$	<b>1,64 ± 0,35</b>
0,71	$(3,1 \pm 0,2) \times 10^{-1}$	$(2,3 \pm 0,2) \times 10^{-1}$	<b>1,34 ± 0,22</b>



**Figure 33.** Pertes de masses normalisées obtenues lors de la dissolution de Th<sub>1-x</sub>U<sub>x</sub>O<sub>2</sub> dans HNO<sub>3</sub> 2 M à 60°C. x = 0,16 ; 0,23 ; 0,33 (A) et x = 0,52 ; 0,71 (B) [30].

Cet effet de la teneur en uranium (IV) au sein des solutions solides peut être attribué à l'oxydation de l'uranium (IV) en uranyle à l'interface solide/solution ; ce phénomène ayant déjà été reporté dans la littérature pour UO<sub>2</sub> [34 ; 43]. De plus Heisbourg *et al.* ont parfaitement mis en évidence par XPS et XANES la formation de grande quantités d'U(VI) à la surface d'échantillons altérés de Th<sub>0,47</sub>U<sub>0,53</sub>O<sub>2</sub>, Th<sub>0,33</sub>U<sub>0,67</sub>O<sub>2</sub> et Th<sub>0,19</sub>U<sub>0,81</sub>O<sub>2</sub> lors de leur dissolution dans HNO<sub>3</sub> 10<sup>-1</sup> M à 90°C [10]. Ikeda *et al.* ont par ailleurs prouvés par RMN <sup>17</sup>O que l'oxydation de l'U(IV) se produisait directement à l'interface solide/solution (et non en solution) lors de la dissolution de UO<sub>2</sub> [43]. Récemment, Jégou *et al.* ont également démontré que l'oxydation de l'uranium joue un rôle primordial lors de la dissolution du combustible nucléaire usé [73].

Hingant *et al.* ont également démontré la diminution de la durabilité chimique avec l'augmentation de la teneur en uranium [74], mais dans une moindre mesure avec une augmentation d'un facteur 40 entre la vitesse de dissolution de Th<sub>0,75</sub>U<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> et Th<sub>0,25</sub>U<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub>. Cette différence entre les résultats de Claparède *et al.* et ceux de Hingant *et al.* peut s'expliquer par les différentes conditions expérimentales employées (HNO<sub>3</sub> 2 M à 60°C dans notre cas et HNO<sub>3</sub> 0,1 M à 25°C pour Hingant *et al.*).

Les auteurs ont par ailleurs mis en évidence une augmentation modérée de la vitesse de dissolution normalisée des composés les moins chargés en uranium avec l'augmentation de la concentration en acide nitrique. Ainsi, Claparède *et al.* relève une augmentation de moins d'un facteur 10 entre les vitesses de dissolution normalisées de Th<sub>0,84</sub>U<sub>0,16</sub>O<sub>2</sub> dans HNO<sub>3</sub> 0,1 M et 2 M. Ces résultats sont en accord avec ceux de Heisbourg *et al.*, qui ont observé une augmentation d'un facteur 18 entre 0,1 et 4 M pour un composé toutefois légèrement plus chargé en uranium (Th<sub>0,0,76</sub>U<sub>0,24</sub>O<sub>2</sub>) [11]. En revanche cette augmentation est clairement plus marquée pour des composés bien plus riches en uranium, puisqu'elle atteint un facteur 40 à 100 lors de la dissolution de Th<sub>0,48</sub>U<sub>0,52</sub>O<sub>2</sub>, de Th<sub>0,25</sub>U<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub> ou de UO<sub>2</sub> dans les mêmes conditions expérimentales [30].

Ainsi, l'ensemble de ces expérimentations ont démontré le rôle significatif des réactions rédox se déroulant à l'interface solide/solution, mais aussi que celui-ci devient plus important avec l'augmentation du taux d'incorporation et de l'acidité (et de la concentration en ions nitrate) de la solution de dissolution.

Sur la base de ces conclusions, deux mécanismes peuvent être mis en évidence. Un mécanisme classique de protonation de la surface au niveau des sites actifs, puis le détachement du complexe activé formé. Un autre mécanisme faisant intervenir l'oxydation de l'uranium à l'interface solide/solution, puis la protonation au niveau des sites U(VI), et enfin le détachement du complexe formé à l'interface. Cependant, il n'apparaît pas clairement quelle étape est limitante et dans quelles conditions l'un ou l'autre des mécanismes est prédominant par manque de résultats décrivant systématiquement l'influence de paramètres tels que l'acidité, la concentration en HNO<sub>3</sub> ou la température.

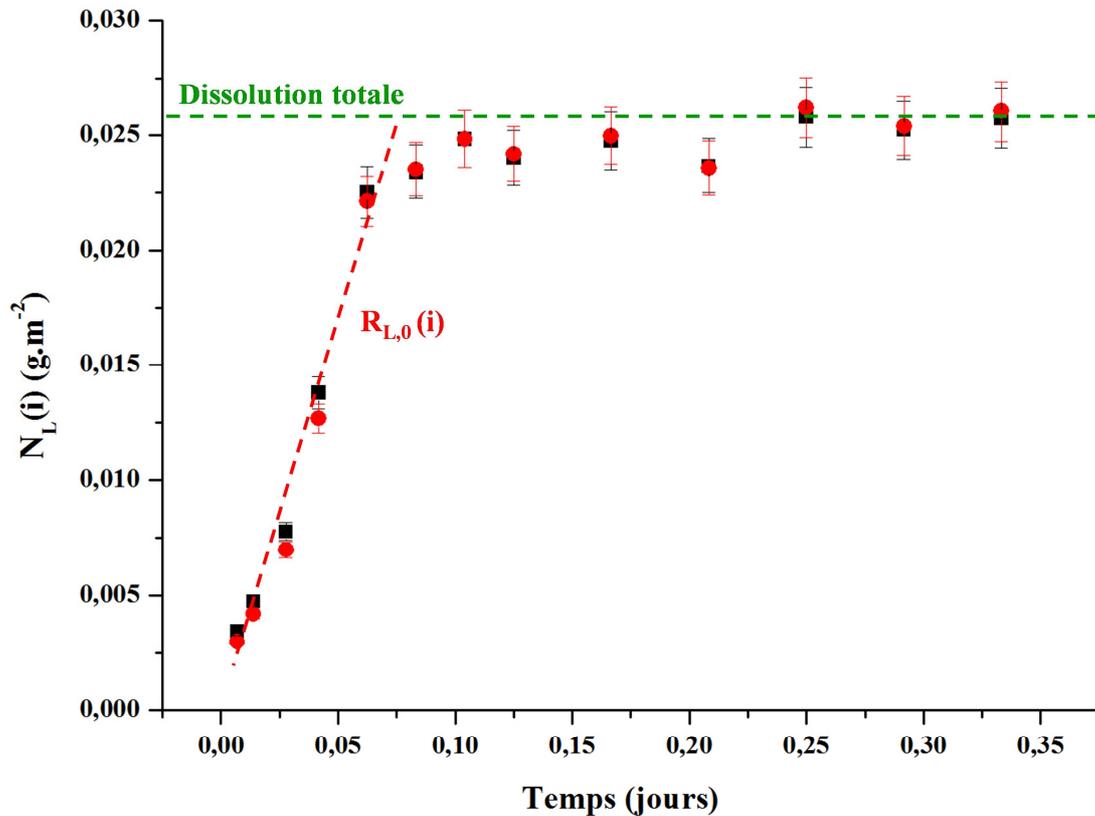
Dans tous les cas, les rapports de congruence  $r = R_{L,0} (U) / R_{L,0} (Th)$  déterminés confirment que le relâchement du thorium (et donc la durabilité chimique de l'ensemble du matériau) est aussi clairement affecté par l'oxydation de l'uranium (IV).

### II.3.2. Influence de l'acidité

De manière à approfondir les connaissances relatives aux mécanismes de dissolution de Th<sub>1-x</sub>U<sub>x</sub>O<sub>2</sub>, il a été décidé de poursuivre au cours de cette thèse les travaux de Claparède *et al.* L'étude de l'influence de la concentration de HNO<sub>3</sub> a donc été étendue à d'autres compositions, à savoir Th<sub>1-x</sub>U<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (avec x = 0,52 ; 0,75 et 1) synthétisés suivant le même mode opératoire (cf. Chapitre I), mais calcinés à 1000°C pendant 4h. Une caractérisation par MEBE, DRX, X-EDS et adsorption de gaz a été menée de manière à déterminer les grandeurs utiles aux expériences de dissolution (composition, surface spécifique, etc.).

Les expériences de dissolution ont été menées en conditions statiques selon le protocole défini précédemment. De plus, une étape de lavage a été systématiquement mise en œuvre avant le début des tests de manière à éliminer d'éventuels défauts cristallins ou la présence de petites particules pouvant perturber la dissolution dans ses premiers instants. L'ensemble des prises d'essais a été analysé par ICP-AES, et les pertes de masses normalisées ont été déterminées selon l'Équation (6).

À titre d'exemple, les pertes de masses déterminées lors de la dissolution de Th<sub>0,25</sub>U<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub> dans HNO<sub>3</sub> 1 M à 60°C sont reportées sur la **Figure 34**.



**Figure 34.** Évolution des pertes de masse normalisées  $N_L(U)$  (■) et  $N_L(Th)$  (●) obtenues lors de la dissolution de Th<sub>0,25</sub>U<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub> dans HNO<sub>3</sub> 1 M à 60°C.

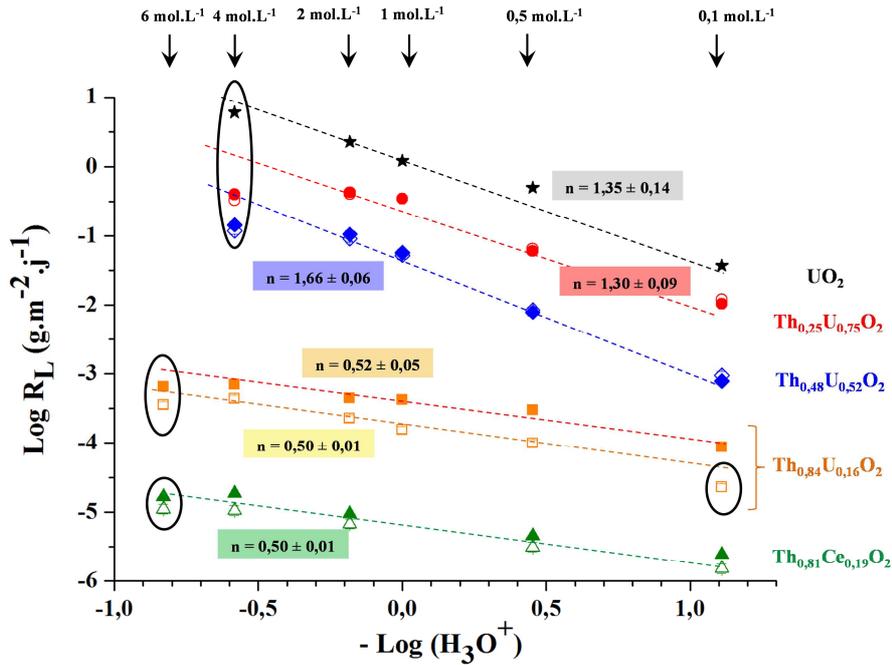
Le relâchement des cations en solution est rapide pour les solides fortement chargés en uranium ( $x = 0,52 ; 0,75$  et  $1$ ). Toutefois, la dissolution est clairement stœchiométrique et congruente jusqu'à la dissolution totale du solide. Ce comportement est différent de celui observé pour des composés plus faiblement chargés ( $x_u = 0,16 ; 0,23$  et  $0,33$ ) pour lesquels une évolution des  $N_L$  en deux étapes est observée. Dans ce dernier cas, le contrôle cinétique initial de la dissolution (permettant de déterminer les valeurs de  $R_{L,0}$ ) laisse place à l'établissement d'un régime contrôlé par des phénomènes de diffusion [30].

L'ensemble des vitesses de dissolution normalisées déterminées lors de ces expériences est reporté dans le **Tableau 11** tandis que la variation de  $\log(R_{L,0}(\text{Th}))$  et de  $\log(R_{L,0}(\text{U}))$  en fonction de  $\log(\text{H}_3\text{O}^+)$  est présentée sur la **Figure 35**. Les résultats obtenus ont été comparés à ceux de la littérature obtenus pour un solide de référence,  $\text{Th}_{0,81}\text{Ce}_{0,19}\text{O}_2$ , ne subissant aucune réaction d'oxydo-réduction lors de l'étape de dissolution en milieu nitrique [30].

**Tableau 11.** Vitesses de dissolution normalisées  $R_{L,0}(\text{Th})$  et  $R_{L,0}(\text{U})$ , exprimées en  $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ , et rapports de congruence  $r = R_{L,0}(\text{U}) / R_{L,0}(\text{Th})$  associés obtenus lors de la dissolution de  $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$  ( $x = 0,16 ; 0,52 ; 0,75$  et  $1$ ) dans  $\text{HNO}_3$  à  $60^\circ\text{C}$  [30].

	<b>0,1 M</b>	<b>0,5 M</b>	<b>1 M</b>	<b>2 M</b>	<b>4 M</b>	<b>6 M</b>
<b>Th<sub>0,84</sub>U<sub>0,16</sub>O<sub>2</sub></b>						
<b>R<sub>L,0</sub> (Th)</b>	$(2,3 \pm 0,5) \times 10^{-5}$	$(8,6 \pm 0,3) \times 10^{-5}$	$(1,6 \pm 0,1) \times 10^{-4}$	$(2,3 \pm 0,1) \times 10^{-4}$	$(4,4 \pm 0,2) \times 10^{-4}$	$(3,6 \pm 0,2) \times 10^{-4}$
<b>R<sub>L,0</sub> (U)</b>	$(9,9 \pm 0,8) \times 10^{-5}$	$(3,0 \pm 0,4) \times 10^{-4}$	$(4,2 \pm 0,2) \times 10^{-4}$	$(4,5 \pm 0,2) \times 10^{-4}$	$(7,1 \pm 0,2) \times 10^{-4}$	$(6,5 \pm 0,2) \times 10^{-4}$
<b>r</b>	<b>4,30 ± 1,64</b>	<b>3,48 ± 0,61</b>	<b>2,63 ± 0,31</b>	<b>1,96 ± 0,18</b>	<b>1,61 ± 0,12</b>	<b>1,81 ± 0,17</b>
<b>Th<sub>0,48</sub>U<sub>0,52</sub>O<sub>2</sub></b>						
<b>R<sub>L,0</sub> (Th)</b>	$(8,1 \pm 0,4) \times 10^{-4}$	$(7,9 \pm 0,4) \times 10^{-3}$	$(5,7 \pm 0,3) \times 10^{-2}$	$(9,1 \pm 0,5) \times 10^{-2}$	$(1,4 \pm 0,2) \times 10^{-1}$	
<b>R<sub>L,0</sub> (U)</b>	$(9,6 \pm 0,4) \times 10^{-4}$	$(8,5 \pm 0,5) \times 10^{-3}$	$(5,2 \pm 0,4) \times 10^{-2}$	$(8,4 \pm 0,8) \times 10^{-2}$	$(1,2 \pm 0,2) \times 10^{-1}$	
<b>r</b>	<b>1,19 ± 0,11</b>	<b>1,08 ± 0,12</b>	<b>0,91 ± 0,12</b>	<b>0,92 ± 0,15</b>	<b>0,86 ± 0,31</b>	
<b>Th<sub>0,25</sub>U<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub></b>						
<b>R<sub>L,0</sub> (Th)</b>	$(1,2 \pm 0,2) \times 10^{-2}$	$(6,5 \pm 1,1) \times 10^{-2}$	$(3,5 \pm 0,3) \times 10^{-1}$	$(4,1 \pm 0,9) \times 10^{-1}$	$(3,3 \pm 0,9) \times 10^{-1}$	
<b>R<sub>L,0</sub> (U)</b>	$(1,0 \pm 0,1) \times 10^{-2}$	$(5,9 \pm 1,0) \times 10^{-2}$	$(3,5 \pm 0,4) \times 10^{-1}$	$(4,3 \pm 0,9) \times 10^{-1}$	$(4,0 \pm 0,2) \times 10^{-1}$	
<b>r</b>	<b>0,83 ± 0,27</b>	<b>0,91 ± 0,37</b>	<b>1,00 ± 0,22</b>	<b>1,05 ± 0,58</b>	<b>1,21 ± 0,54</b>	
<b>UO<sub>2</sub></b>						
<b>R<sub>L,0</sub> (U)</b>	$(3,7 \pm 0,1) \times 10^{-2}$	$(5,2 \pm 0,2) \times 10^{-1}$	$1,2 \pm 0,2$	$2,2 \pm 0,2$	$6,0 \pm 0,4$	-

La grande majorité des dissolutions apparaît congruente. Deux exceptions notables correspondent aux acidités et teneurs en uranium les plus faibles, car les pertes de masses sont alors très faibles rendant les mesures de concentration par ICP-AES plus délicates et les incertitudes plus importantes.



**Figure 35.** Variation de  $\log R_{L,0}$  (i) en fonction de  $-\log (H_3O^+)$  lors de la dissolution de  $Th_{1-x}U_xO_2$  à  $60^\circ C$  : ( $x = 0,16$  ; Th :  $\square$  et U :  $\blacksquare$ ) - ( $x = 0,52$  ; Th :  $\diamond$  et U :  $\blacklozenge$ ) - ( $x = 0,75$  ; Th :  $\circ$  et U :  $\bullet$ ) - ( $x = 1$  ; U :  $\star$ ) ainsi que  $Th_{0,81}Ce_{0,19}O_2$  utilisé comme solide de référence (Th :  $\triangle$  et Ce :  $\blacktriangle$ ). Les données entourées mettent en évidence un décalage par rapport à la tendance linéaire attribué soit à la saturation des sites réactifs (forte acidité), soit à la précipitation du thorium (faible acidité) [30].

Lors de la dissolution de  $Th_{0,84}U_{0,16}O_2$ , la vitesse de dissolution normalisée n'augmente que d'un ordre de grandeur entre 0,1 M et 2 M (respectivement  $(2,3 \pm 0,2) \times 10^{-5} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  et  $(2,3 \pm 0,1) \times 10^{-4} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ). Ces résultats apparaissent en bon accord avec la littérature [11]. En revanche, une plus grande augmentation de la vitesse de dissolution pour les solides enrichis en uranium est observable ; celle-ci atteint un facteur 40 à 100 dans les mêmes conditions expérimentales. Comme indiqué précédemment, cette différence peut être attribuée à l'oxydation de l'U(IV) en U(VI), mécanisme d'autant plus important que la teneur en uranium et l'acidité du milieu augmentent. À l'inverse, la présence de thorium au sein de la structure fluorine semble limiter cette oxydation.

Comme suggéré par Lasaga [17], le logarithme de la vitesse de dissolution normalisée augmente de manière linéaire avec le logarithme de l'activité en protons, à condition de se maintenir suffisamment loin des conditions de saturation. Ainsi, cette variation linéaire a été vérifiée sur l'ensemble des échantillons étudiés entre 0,1 et 2-4 M dans  $HNO_3$ . Pour des concentrations supérieures, des vitesses de dissolution plus faibles qu'attendues ont systématiquement été relevées, probablement à cause de la saturation progressive des sites

réactifs à l'interface solide/solution par les protons. Il est important de signaler que cette observation est déjà reportée dans la littérature lors de la dissolution des solutions solides Th<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>O<sub>2</sub> et Ce<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub> [13 ; 18 ; 32].

D'après l'Équation (9), la variation linéaire de log(R<sub>L,0</sub>(i)) en fonction de log(H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) permet de déterminer l'ordre partiel de la réaction relatif à l'activité du proton. La valeur fractionnaire de celui-ci a déjà été discutée dans la littérature [10 ; 11].

### **II.3.2.1. Comportement des solutions solides Th<sub>1-x</sub>U<sub>x</sub>O<sub>2</sub> avec x < 0,2**

Pour les solutions solides Th<sub>0,83</sub>U<sub>0,16</sub>O<sub>2</sub>, la régression linéaire obtenue à partir des vitesses de dissolution conduit à une valeur de *n* égale à 0,52 ± 0,05. Cette valeur est en très bon accord avec celle déterminée pour les solutions solides Th<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (*n* = 0,50 ± 0,01) [13] ou pour d'autres oxydes dont ThO<sub>2</sub> (Tableau 9). Ces valeurs suggèrent clairement l'existence de réactions de surface contrôlant la dissolution à l'interface solide/solution.

En outre, la comparaison directe des systèmes Th<sub>0,81</sub>Ce<sub>0,19</sub>O<sub>2</sub> et Th<sub>0,84</sub>U<sub>0,16</sub>O<sub>2</sub> révèle une moindre durabilité chimique de la solution solide à base d'uranium, la vitesse de dissolution normalisée étant un ordre de grandeur supérieur pour Th<sub>0,84</sub>U<sub>0,16</sub>O<sub>2</sub>. La solution solide Th<sub>0,84</sub>Ce<sub>0,19</sub>O<sub>2</sub> étant peu sensible aux réactions rédox en milieu nitrique, la plus faible durabilité chimique de Th<sub>0,84</sub>U<sub>0,16</sub>O<sub>2</sub> a été directement attribuée à l'oxydation de l'uranium (IV) en uranyle. Cependant, cet effet demeure limité pour les solutions solides présentant des taux d'incorporation faibles en uranium. Ces résultats apparaissent en bon accord avec les travaux de Heisbourg *et al.* qui ont proposé la même hypothèse pour d'autres compositions et d'autres conditions expérimentales [11]. Ainsi, le mécanisme de dissolution de Th<sub>1-x</sub>U<sub>x</sub>O<sub>2</sub> faiblement chargé en uranium semble identique à celui du pôle pur ThO<sub>2</sub>. Il est constitué de l'adsorption des protons sur des sites réactifs puis du détachement des éléments constitutifs du solide à l'interface solide/solution.

Dans le but de mettre en évidence d'éventuelles modifications dans la nature des mécanismes de dissolution de Th<sub>1-x</sub>U<sub>x</sub>O<sub>2</sub> pour les faibles teneurs en uranium, la variation des rapports de congruence en fonction de la concentration en HNO<sub>3</sub> a été examinée (cf. Tableau 11). Pour Th<sub>0,84</sub>U<sub>0,16</sub>O<sub>2</sub> la valeur de *r* augmente clairement lorsque la concentration diminue (de *r* = 1,6 à 4 M jusqu'à *r* = 3,8 à 0,1 M), plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer un tel comportement :

D'une part, à 0,1 M la précipitation du thorium peut se produire à la surface du solide, ce qui entraîne une diminution de la vitesse de dissolution normalisée du thorium par rapport à celle de l'uranium (cf. **Figure 35**).

D'autre part, la présence de zones enrichies en uranium (VI) à l'extrême surface de l'échantillon, probablement due à la synthèse et/ou aux conditions de stockage, pourrait expliquer le relâchement préférentiel de l'uranium par rapport au thorium au début de la dissolution [10 ; 11]. Dans cette hypothèse, plus l'acidité du milieu est faible et plus la durée de ce relâchement augmente.

Cette tendance n'est pas observée pour des composés plus fortement chargés en uranium à cause du changement de mécanisme de dissolution prépondérant.

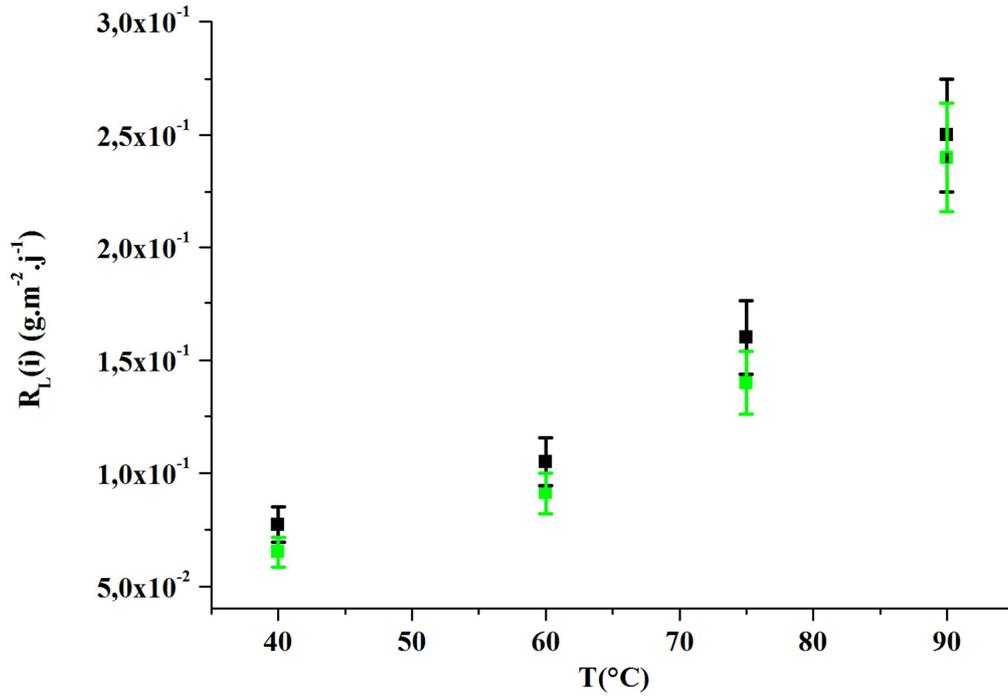
### ***II.3.2.2. Comportement des solutions solides Th<sub>1-x</sub>U<sub>x</sub>O<sub>2</sub> avec x > 0,2***

Le comportement des solutions solides Th<sub>1-x</sub>U<sub>x</sub>O<sub>2</sub> présentant de fortes teneurs en uranium (x = 0,52 ; 0,75 ; et 1) diffère nettement de celui de Th<sub>0,84</sub>U<sub>0,16</sub>O<sub>2</sub> (de ThO<sub>2</sub> et de Th<sub>0,81</sub>Ce<sub>0,19</sub>O<sub>2</sub>). En effet, pour les solutions solides les plus riches en uranium, l'ordre partiel de réaction par rapport à l'activité du proton est nettement supérieur à 1 : pour Th<sub>0,48</sub>U<sub>0,52</sub>O<sub>2</sub> (1,66 ± 0,06), Th<sub>0,25</sub>U<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub> (1,30 ± 0,09) et UO<sub>2</sub> (1,35 ± 0,14). Ces valeurs suggèrent un changement important dans le mécanisme de dissolution intervenant à l'interface solide/solution pour ce type de solutions solides. Ce résultat peut être également expliqué par l'oxydation rapide d'U(IV) en U(VI) à l'interface solide/solution conduisant à un détachement plus rapide du complexe activé formé avec U(VI).

Par opposition aux composés les moins riches en uranium, qui se comportent comme ThO<sub>2</sub>, les solutions solides fortement enrichies en uranium semblent se comporter comme UO<sub>2</sub>. Ce résultat met donc en évidence le rôle important du thorium lors de la réaction de dissolution. En effet, ce dernier semble ralentir l'oxydation de l'uranium (IV) en uranium (VI) à l'interface solide/solution.

### **II.3.3. Influence de la température**

La température constitue également un paramètre affectant de manière significative la cinétique de dissolution. À titre d'exemple, les R<sub>L,0</sub> (U) et R<sub>L,0</sub> (Th) de Th<sub>0,48</sub>U<sub>0,52</sub>O<sub>2</sub>, relevés à différentes températures dans HNO<sub>3</sub> 2 M sont reportés sur la **Figure 36**.



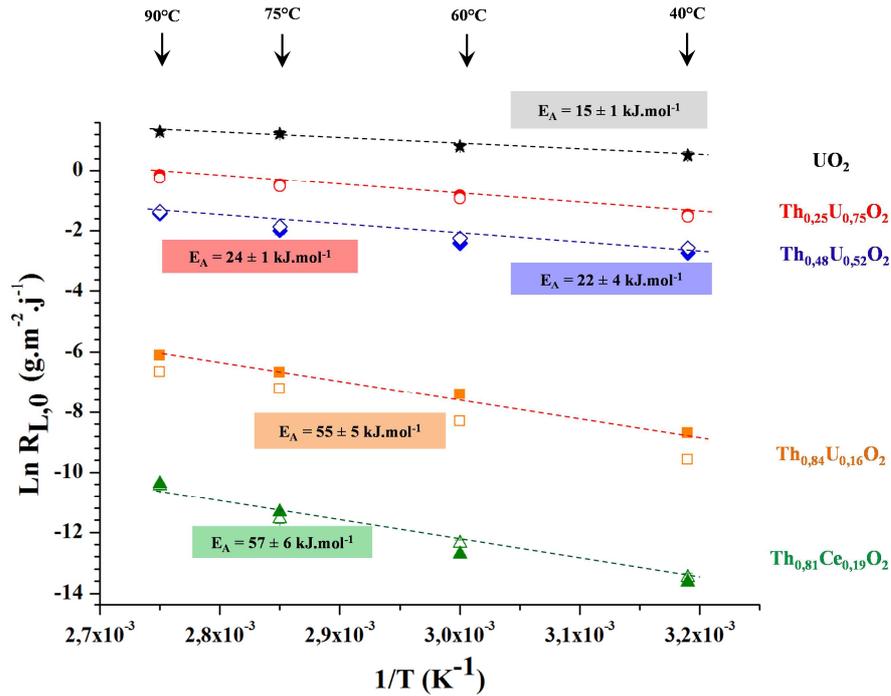
**Figure 36.** Variation de  $R_{L,0}$  (U) (■) et (Th) (■) en fonction de la température, lors de la dissolution de  $\text{Th}_{0,48}\text{U}_{0,52}\text{O}_2$  dans  $\text{HNO}_3$  2 M.

Pour chacune des solutions solides considérées ( $x = 0,16 ; 0,52 ; 0,75$  et 1) la vitesse de dissolution normalisée augmente avec la température (**Tableau 12**), en bon accord avec l'Équation (II).

**Tableau 12.** Vitesses de dissolution normalisées  $R_{L,0}$  (Th) et  $R_{L,0}$  (U) ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ ) et rapports de congruence (U/Th) obtenus lors de la dissolution dans  $\text{HNO}_3$  2 M à différentes températures de solutions solides  $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$  ( $x = 0,16 ; 0,52 ; 0,75$  et 1) calcinées à  $1000^\circ\text{C}$  [30].

<b>x</b>		<b>40°C</b>	<b>60°C</b>	<b>75°C</b>	<b>90°C</b>
<b>0,16</b>	<b><math>R_{L,0}</math> (Th)</b>	$(6,9 \pm 0,2) \times 10^{-5}$	$(2,5 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$(7,4 \pm 0,2) \times 10^{-4}$	$(1,3 \pm 0,1) \times 10^{-3}$
	<b><math>R_{L,0}</math> (U)</b>	$(1,7 \pm 0,3) \times 10^{-4}$	$(6,7 \pm 0,2) \times 10^{-3}$	$(1,3 \pm 0,3) \times 10^{-3}$	$(2,2 \pm 0,1) \times 10^{-3}$
	<b><math>r</math></b>	<b><math>2,46 \pm 0,52</math></b>	<b><math>2,68 \pm 0,20</math></b>	<b><math>1,76 \pm 0,47</math></b>	<b><math>1,69 \pm 0,22</math></b>
<b>0,52</b>	<b><math>R_{L,0}</math> (Th)</b>	$(6,5 \pm 0,1) \times 10^{-2}$	$(9,1 \pm 0,5) \times 10^{-2}$	$(1,4 \pm 0,4) \times 10^{-1}$	$(2,4 \pm 0,4) \times 10^{-1}$
	<b><math>R_{L,0}</math> (U)</b>	$(7,7 \pm 0,1) \times 10^{-2}$	$(1,1 \pm 0,8) \times 10^{-1}$	$(1,6 \pm 0,4) \times 10^{-1}$	$(2,5 \pm 0,4) \times 10^{-1}$
	<b><math>r</math></b>	<b><math>1,18 \pm 0,03</math></b>	<b><math>1,21 \pm 1,00</math></b>	<b><math>1,14 \pm 0,86</math></b>	<b><math>1,04 \pm 0,41</math></b>
<b>0,75</b>	<b><math>R_{L,0}</math> (Th)</b>	$(2,3 \pm 0,3) \times 10^{-1}$	$(4,1 \pm 0,9) \times 10^{-1}$	$(6,2 \pm 0,7) \times 10^{-1}$	$(8,5 \pm 0,9) \times 10^{-1}$
	<b><math>R_{L,0}</math> (U)</b>	$(2,2 \pm 0,3) \times 10^{-1}$	$(4,3 \pm 0,9) \times 10^{-1}$	$(5,8 \pm 0,7) \times 10^{-1}$	$(7,6 \pm 0,9) \times 10^{-1}$
	<b><math>r</math></b>	<b><math>0,96 \pm 0,29</math></b>	<b><math>1,05 \pm 0,57</math></b>	<b><math>0,94 \pm 0,25</math></b>	<b><math>0,89 \pm 0,22</math></b>
<b>1</b>	<b><math>R_{L,0}</math> (U)</b>	$1,6 \pm 0,1$	$2,2 \pm 0,2$	$3,4 \pm 0,6$	$3,6 \pm 0,7$

Pour tous les échantillons, la variation de  $\text{Ln}(R_{L,0}(\text{Th}))$  et  $\text{Ln}(R_{L,0}(\text{U}))$  en fonction de l'inverse de la température demeure linéaire et a été tracée afin de procéder à la détermination des énergies d'activation apparentes associées aux réactions de dissolution. L'ensemble des résultats sont consignés dans le **Tableau 13** et la **Figure 37**.



**Figure 37.** Variation de  $\text{Ln}(R_{L,0}(i))$  ( $i = \text{U}$  : symboles pleins,  $\text{Th}$  : symboles vides) en fonction de l'inverse de la température lors de la dissolution de  $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$  ( $x = 0,16 ; 0,52 ; 0,75$  et  $1$ ) dans  $\text{HNO}_3$  2 M [30]. Résultats obtenus pour  $\text{Th}_{0,81}\text{Ce}_{0,19}\text{O}_2$  en tant que matériau de référence [13] car peu sensible aux réactions redox dans les conditions expérimentales de cette étude.

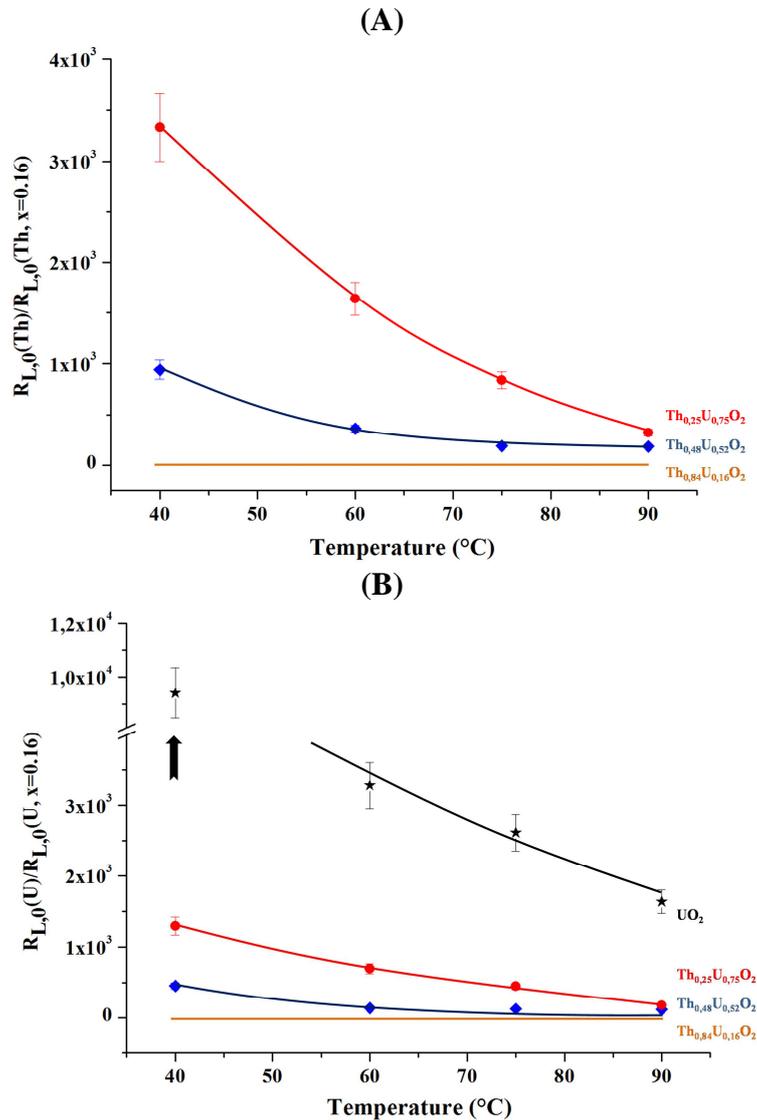
**Tableau 13.** Paramètres cinétiques déterminés lors de la dissolution de  $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$  ( $x = 0,16 ; 0,52 ; 0,75$  et  $1$ ) dans  $\text{HNO}_3$  2 M à différentes températures ( $T = 40^\circ\text{C}$ ,  $60^\circ\text{C}$ ,  $75^\circ\text{C}$  et  $90^\circ\text{C}$ ) [30].

$x$	$E_A$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$k'$ (g.m <sup>-2</sup> .j <sup>-1</sup> )
<b>0,16</b>	$55 \pm 5$	$1,0 \times 10^5$
<b>0,52</b>	$22 \pm 4$	$3,9 \times 10^2$
<b>0,75</b>	$24 \pm 1$	$2,8 \times 10^3$
<b>1</b>	$15 \pm 1$	$6,9 \times 10^2$
<b>Th<sub>0,81</sub>Ce<sub>0,19</sub>O<sub>2</sub> [13]</b>	$57 \pm 6$	$4,5 \times 10^3$

Comme cela a été observé lors de l'étude de l'influence du pH sur la vitesse de dissolution, une différence significative de comportement est observée entre d'une part, les solutions solides  $\text{Th}_{0,81}\text{Ce}_{0,19}\text{O}_2$  et  $\text{Th}_{0,84}\text{U}_{0,16}\text{O}_2$ , et d'autre part, les solutions solides plus riches en uranium :  $\text{Th}_{0,48}\text{U}_{0,52}\text{O}_2$ ,  $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$  et  $\text{UO}_2$ . Par ailleurs, l'énergie d'activation

déterminée pour Th<sub>0,84</sub>U<sub>0,16</sub>O<sub>2</sub> ( $E_A = 55 \pm 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) apparaît en bon accord avec celle obtenue pour la solution solide de référence Th<sub>0,81</sub>Ce<sub>0,19</sub>O<sub>2</sub> ( $E_A = 57 \pm 6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). Il est important de noter que de telles valeurs confirment le contrôle de la dissolution par des phénomènes de surface siégeant à l'interface solide/solution, comme cela avait été suggéré dans la littérature et lors de l'étude relative à l'influence du pH [10 ; 11 ; 17 ; 20]. Cependant la solution solide Th<sub>0,84</sub>U<sub>0,16</sub>O<sub>2</sub> présente une vitesse de dissolution normalisée 2 ordres de grandeur supérieure à celle reportée pour Th<sub>0,81</sub>Ce<sub>0,19</sub>O<sub>2</sub> quelle que soit la température considérée, ce qui traduit l'effet de l'oxydation de l'U(IV) en U(VI) à l'interface solide/solution (conduisant à une plus faible durabilité de la solution solide Th<sub>0,84</sub>U<sub>0,16</sub>O<sub>2</sub>).

Le comportement des solutions solides Th<sub>1-x</sub>U<sub>x</sub>O<sub>2</sub> plus riches en uranium ( $x = 0,52 ; 0,75$  et  $1$ ) est très différent et suggère, compte tenu des valeurs des énergies d'activation déterminées, l'existence de réactions de dissolution principalement contrôlées par des phénomènes de diffusion à l'interface solide/solution. Néanmoins, cette diminution d'énergie d'activation est principalement due à la forte augmentation de la vitesse de dissolution normalisée avec la teneur en uranium pour les plus faibles températures, comme le montrent clairement les variations du rapport  $R_{L,0}(\text{Th})/R_{L,0}(\text{Th}, x = 0,16)$  et  $R_{L,0}(\text{U})/R_{L,0}(\text{U}, x = 0,16)$  reportées sur la **Figure 38**.



**Figure 38.** Variations des rapports  $R_{L,0}(\text{Th})/R_{L,0}(\text{Th}, x = 0,16)$  (A) et  $R_{L,0}(\text{U})/R_{L,0}(\text{U}, x = 0,16)$  (B) observés lors de la dissolution des solutions solides  $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$  dans  $\text{HNO}_3$  2 M en fonction de la température.

La plus faible durabilité chimique des solutions solides les plus riches en uranium ( $x > 0,5$ ) affecte clairement les pentes déterminées par régression linéaire des données expérimentales, pas seulement pour l'uranium mais aussi pour le thorium dont le relâchement est affecté par l'oxydation de l'uranium (IV) à l'interface solide/solution. D'après ces résultats, il apparaît également que l'impact du taux d'incorporation de l'uranium au sein des solutions solides sur la vitesse de dissolution normalisée est nettement supérieur pour les plus faibles températures.

La forte dépendance de la dissolution des solides vis-à-vis de l'oxydation de l'U(IV) peut également être reliée au rôle de l'acide nitreux à l'interface solide/solution. En effet, HNO<sub>2</sub> est très souvent décrit comme un catalyseur de la dissolution de UO<sub>2</sub>. Ikeda *et al.* ont clairement montré une augmentation de la vitesse de dissolution normalisée de UO<sub>2</sub> lors de l'introduction de NaNO<sub>2</sub> dans HNO<sub>3</sub> avant le début des expériences de dissolution, en lien avec la formation d'acide nitreux (cf. Chapitre II.4.4) [43].

Par ailleurs, la décomposition de NO<sub>2</sub> en NO<sub>x</sub> est nettement favorisée par une augmentation de la température [50], l'impact de l'acide nitreux sur la dissolution est donc supposé diminuer avec la température. Dans ce contexte, Nishimura *et al.* ont montré que pour une température supérieure à 80°C, la vitesse de dissolution de UO<sub>2</sub> n'était que très peu modifiée [50]. Pour toutes ces raisons, le rôle important de HNO<sub>2</sub>, pour les plus faibles températures contribue à une diminution de la pente lorsque l'on trace la variation de log(R<sub>L,0</sub>(i)) en fonction de l'inverse de la température. Il est important de souligner à ce stade que l'énergie d'activation déterminée dans ce travail traduit l'impact de la température, non pas sur une réaction élémentaire mais sur une succession de réactions, voire sur des réactions ayant lieu en parallèle impliquant des espèces communes.

## II.4. Étude de la dissolution des échantillons frittés

### II.4.1. Influence de l'acidité

Après une première étude portant sur les échantillons pulvérulents d'oxydes mixtes Th<sub>1-x</sub>U<sub>x</sub>O<sub>2</sub>, l'influence de l'acidité a été étudiée sur des pastilles frittées de composition U<sub>0,75</sub>Th<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> selon le protocole précédemment établi (cf. Chapitre I). Le **Tableau 14** rappelle les principales caractéristiques physico-chimiques des échantillons frittés.

**Tableau 14.** Principales caractéristiques physico-chimiques des échantillons frittés de U<sub>0,75</sub>Th<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>

Composition*	Masse (mg)	ρ (géométrique) (g.cm <sup>-3</sup> )	ρ (pycno) (g.cm <sup>-3</sup> )	ρ (théorique) (g.cm <sup>-3</sup> )	Porosité ouverte (%)	Porosité fermée (%)
U <sub>0,74</sub> Th <sub>0,26</sub> O <sub>2</sub>	182	7,93	10,71	10,83	25,7	1,1
U <sub>0,77</sub> Th <sub>0,23</sub> O <sub>2</sub>	174	8,12	10,55	10,83	22,5	2,6

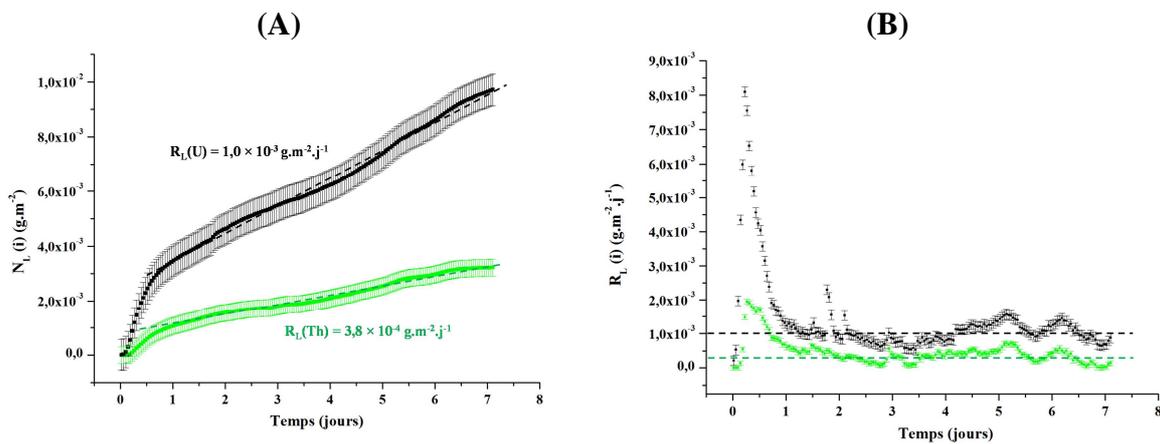
\* Moyenne déterminée par analyses X-EDS.

En raison de la méthode de préparation qui n'inclue pas d'étape de broyage, les pastilles utilisées lors des expériences de dissolution présentent des densités relatives faibles

(environ 74%). Cependant, elles développent ainsi une surface spécifique suffisamment importante pour être déterminée par la méthode SESAM avec une bonne précision (environ 30%). De plus, l'augmentation de la surface réactive pour ces échantillons permet un relâchement plus rapide des espèces en solution, ce qui constitue un atout incontestable pour la mesure précise des concentrations en solution.

Les expériences de dissolution ont été réalisées en conditions dynamiques, de manière à s'affranchir d'éventuels phénomènes de saturation. Ainsi, la réaction de dissolution est toujours contrôlée par la cinétique. Elles ont été réalisées en milieu nitrique et à température ambiante.

À titre d'exemple, les pertes de masses normalisées déterminées lors de la dissolution de U<sub>0,75</sub>Th<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> dans HNO<sub>3</sub> 0,1 mol.L<sup>-1</sup> sont reportées sur la **Figure 39 (A)** tandis que les vitesses instantanées associées sont présentées sur la **Figure 39 (B)**.



**Figure 39.** Évolution des pertes de masses normalisées (A) et des vitesses instantanées (B) obtenues lors de la dissolution de U<sub>0,75</sub>Th<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> dans HNO<sub>3</sub> 0,1 mol.L<sup>-1</sup> à T = 22°C. (uranium (■) et thorium (■)).

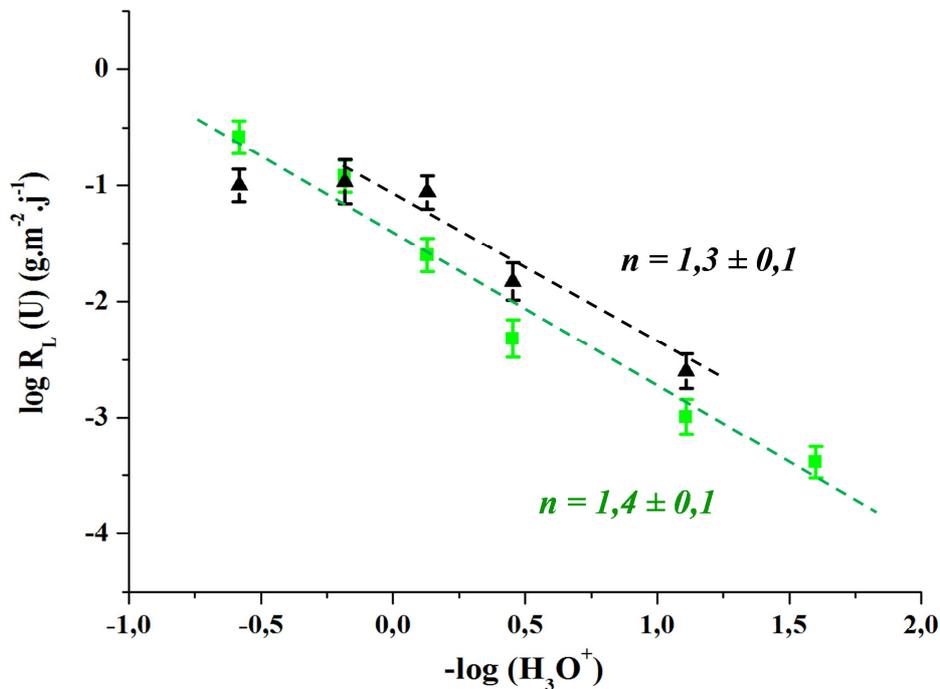
Les vitesses de dissolution normalisées au régime permanent atteignent respectivement  $(1,0 \pm 0,1) \times 10^{-3}$  et  $(3,8 \pm 0,1) \times 10^{-4}$  g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup> pour l'uranium et le thorium, ce qui conduit à un rapport de congruence ( $r = R_L(U)/R_L(Th)$ ) égal à 2,6. Dans ces conditions, la dissolution peut donc être considérée comme congruente et stœchiométrique. Toutefois, un pulse initial très marqué pour l'uranium dû à la dissolution des phases minoritaires présentes à la surface de l'échantillon est relevé lors des premiers instants de la dissolution.

L'ensemble des vitesses de dissolution normalisées et des rapports de congruence associés, obtenus lors des expériences de dissolution de U<sub>0,75</sub>Th<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> en milieu nitrique sont reportés dans le **Tableau 15**.

**Tableau 15.** Vitesses de dissolution normalisées (exprimées en g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup>) obtenues lors de la dissolution des pastilles frittées de U<sub>0,75</sub>Th<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> dans l'acide nitrique à température ambiante et rapports de congruence  $r = R_L(\text{Th})/R_L(\text{U})$  associés.

Concentrations	4 M	2 M	1 M
R <sub>L</sub> (U)	$(2,6 \pm 0,2) \times 10^{-1}$	$(1,2 \pm 0,1) \times 10^{-1}$	$(2,5 \pm 0,2) \times 10^{-2}$
R <sub>L</sub> (Th)	$(2,7 \pm 0,2) \times 10^{-1}$	$(1,1 \pm 0,1) \times 10^{-1}$	$(2,4 \pm 0,2) \times 10^{-2}$
r	<b>1,03 ± 0,17</b>	<b>0,91 ± 0,17</b>	<b>0,96 ± 0,17</b>
Concentrations	0,5 M	0,1 M	0,05 M
R <sub>L</sub> (U)	$(4,8 \pm 0,4) \times 10^{-3}$	$(1,0 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$(4,1 \pm 0,3) \times 10^{-4}$
R <sub>L</sub> (Th)	$(4,7 \pm 0,4) \times 10^{-3}$	$(3,8 \pm 0,2) \times 10^{-4}$	$(5,9 \pm 0,3) \times 10^{-4}$
r	<b>0,98 ± 0,18</b>	<b>0,38 ± 0,06</b>	<b>1,44 ± 0,19</b>

Pour l'ensemble des conditions retenues, la dissolution apparaît comme étant congruente et stœchiométrique. Cette constatation est cependant moins flagrante pour les faibles acidités comme cela a pu être observé précédemment. On constate une nouvelle fois que l'acidité influence fortement la vitesse de dissolution. Afin de mettre en évidence cet impact, la variation du log R<sub>L</sub>(U) en fonction de -log(H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) est reportée sur la **Figure 40**.



**Figure 40.** Variation de log(R<sub>L</sub>(U)) en fonction de -log(H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) relevée lors de la dissolution d'échantillons frittés (■) et pulvérulents (extrapolation) (▲) de U<sub>0,75</sub>Th<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> en milieu nitrique à température ambiante.

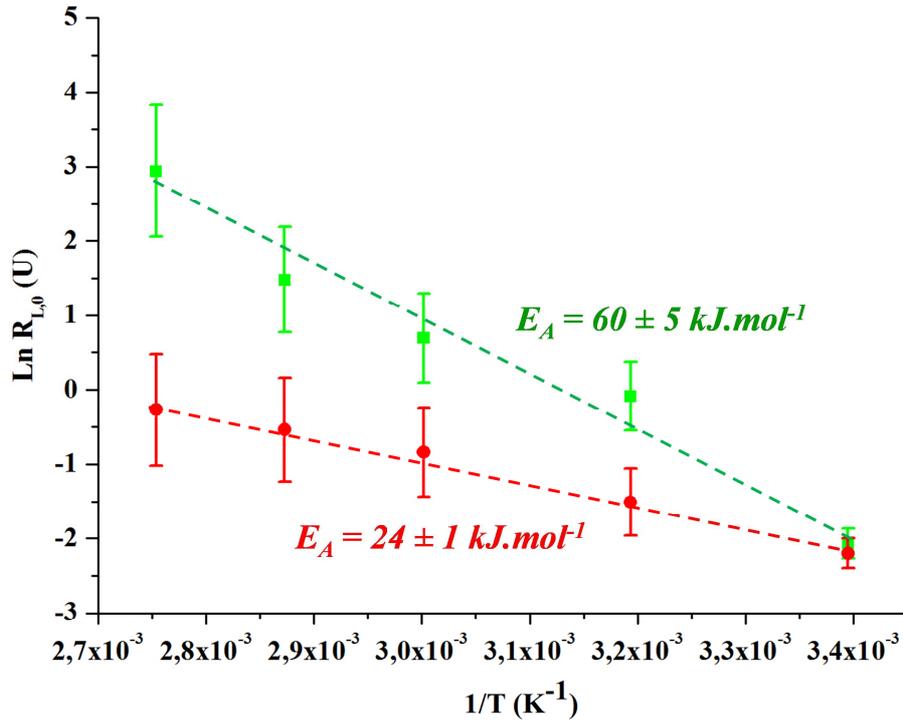
Sur cette figure sont également reportées les valeurs de vitesse de dissolution normalisées des échantillons pulvérulents à température ambiante. Ces valeurs ont été extrapolées à partir de celles obtenues précédemment à la température de 60°C en tenant compte de la valeur de l'énergie d'activation déterminée. La valeur de l'ordre partiel de réaction par rapport à l'activité du proton est de 1,4 ce qui est en très bon accord avec la valeur déterminée sur les poudres de même composition. De plus, cette valeur est incompatible avec l'existence de réactions de surface mettant en jeu les seuls protons. Elle suggère de nouveau le rôle important de l'oxydation de U(IV) en U(VI) à l'interface par les espèces en solution, conduisant à un détachement plus rapide des espèces formées avec U(VI). Outre les valeurs très proches de  $n$ , les vitesses de dissolution normalisées des échantillons pulvérulents et frittés sont voisines. Ainsi, il est raisonnable de penser que pour de tels solides et dans de telles conditions expérimentales, la microstructure de l'oxyde ne joue pas un rôle prépondérant sur la vitesse de dissolution. Il est également important de rappeler que les expériences sur poudre ont été menées en conditions statiques, alors qu'un montage dynamique a été utilisé pour les pastilles. Ainsi, le dispositif expérimental n'influence pas la cinétique de dissolution à température ambiante. Par ailleurs, cela prouve que la méthode SESAM permet de calculer les surfaces réactives des frittés avec une bonne précision.

#### **II.4.2. Influence de la température**

De manière à quantifier l'influence de la température sur la vitesse de dissolution d'échantillons frittés, les tests de dissolution ont été menés sur des pastilles d'oxydes mixtes U<sub>0,75</sub>Th<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> dans HNO<sub>3</sub> 2 M à différentes températures (22°C, 40°C, 60°C, 75°C et 90°C). L'ensemble des vitesses relevées est reporté dans le **Tableau 16** et sur la **Figure 41**.

**Tableau 16.** Vitesses de dissolution exprimées en g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup> déterminées lors de la dissolution de frittés de U<sub>0,75</sub>Th<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> dans HNO<sub>3</sub> 2 M à différentes températures (22°C-90°C) et rapports de congruence  $r = R_L(\text{Th})/R_L(\text{U})$  associés.

<b>Température</b>	<b>22°C</b>	<b>40°C</b>	<b>60°C</b>	<b>75°C</b>	<b>90°C</b>
<b>R<sub>L</sub>(U)</b>	(1,2 ± 0,1) × 10 <sup>-1</sup>	(9,2 ± 0,5) × 10 <sup>-1</sup>	2,0 ± 0,1	4,4 ± 0,3	18,9 ± 1,2
<b>R<sub>L</sub>(Th)</b>	(1,1 ± 0,1) × 10 <sup>-1</sup>	1,5 ± 0,1	1,8 ± 0,1	4,2 ± 0,3	18,2 ± 1,1
<b><i>r</i></b>	<b>0,92 ± 0,17</b>	<b>1,63 ± 0,21</b>	<b>0,90 ± 0,10</b>	<b>0,95 ± 0,14</b>	<b>0,96 ± 0,12</b>

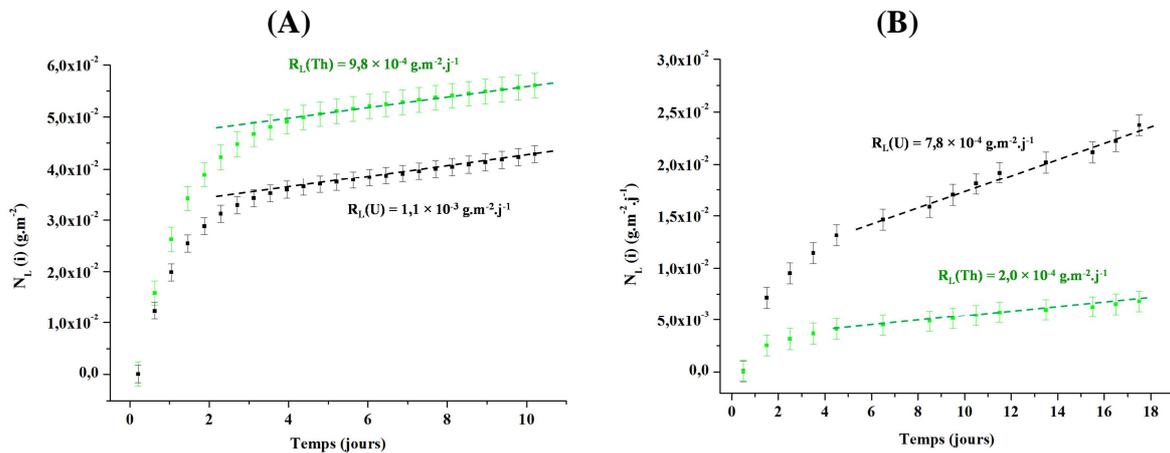


**Figure 41.** Variation de  $\text{Ln}(R_L(U))$  en fonction de l'inverse de la température relevée lors de la dissolution des frittés de  $\text{U}_{0,75}\text{Th}_{0,25}\text{O}_2$  (■) et des poudres (●) dans  $\text{HNO}_3$  2 M à différentes températures.

La pente de la droite obtenue à partir de la variation de  $\text{Ln}(R_{L,0})$  en fonction de l'inverse de la température conduit à une énergie d'activation apparente de réaction nettement supérieure à celle relevée lors des expérimentations sur poudres. Cette valeur se rapproche de celle obtenue pour les solutions solides moins riches en uranium. Par ailleurs, elle exclut définitivement toute possibilité de phénomènes de diffusion. Il semble également que les valeurs de vitesses de dissolution normalisées soient équivalentes à température ambiante, alors qu'elles diffèrent de plus en plus avec l'augmentation de la température. Il y a deux explications possibles, soit la microstructure de l'échantillon impacte de manière significative sa dissolution en température (à travers l'établissement de phénomènes de bullage par exemple [47]), soit il existe des différences entre les conditions statiques et dynamiques lorsque la température augmente. Afin de vérifier cette dernière possibilité, une pastille de  $\text{U}_{0,75}\text{Th}_{0,25}\text{O}_2$  a été dissoute en conditions statiques dans  $\text{HNO}_3$  2 M à 60°C. On relève alors une dissolution congruente avec  $R_L(\text{U}) = 2,3 \pm 0,2 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  et  $R_L(\text{Th}) = 2,0 \pm 0,1 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  ce qui est similaire aux valeurs relevées en conditions dynamiques (cf. **Tableau 16**). Même en température le changement de conditions opératoires n'est pas responsable des différences de vitesses entre les poudres et les frittés.

### II.4.3. Influence du milieu de dissolution

Au cours de ces travaux, seuls des milieux acides ont été utilisés. Outre l'acide nitrique, d'autres milieux présentent un intérêt pour la dissolution. L'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique sont fréquemment utilisés lors de ces expériences. Ils font intervenir principalement, durant l'altération, des phénomènes de complexation et de piqûrage. D'autre part, la comparaison des vitesses de dissolution d'un matériau donné dans des milieux différents peut permettre d'identifier les espèces ayant un rôle clef dans le mécanisme de dissolution. Des tests de dissolution ont donc été réalisés en conditions dynamiques à température ambiante et pour des concentrations comprises entre 4 et 0,1 M dans des milieux sulfuriques et chlorhydriques. À titre d'exemple, les pertes de masses normalisées déterminées lors de la dissolution de U<sub>0,75</sub>Th<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et HCl 0,5 M sont reportées sur la **Figure 42**.



**Figure 42.** Évolution des pertes de masses normalisées  $N_L(i)$  obtenues lors de la dissolution de  $\text{U}_{0,75}\text{Th}_{0,25}\text{O}_2$  dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M (A) et  $\text{HCl}$  0,5 M (B) à température ambiante. U (■) et Th (■).

La comparaison de ces résultats montre que les vitesses de dissolution sont équivalentes en milieux sulfurique et chlorhydrique (**Tableau 17** et **Tableau 18**), mais apparaissent plus faibles que celles relevées en milieu nitrique d'un facteur 4 environ.

**Tableau 17.** Vitesses de dissolution normalisées (exprimées en g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup>) obtenues lors de la dissolution des pastilles frittées de U<sub>0,75</sub>Th<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et rapports de congruence  $r = R_L(\text{Th})/R_L(\text{U})$  associés.

Concentrations	4 M	2 M	0,5 M	0,1 M
<b>R<sub>L</sub>(U)</b>	$(4,0 \pm 0,3) \times 10^{-3}$	$(2,3 \pm 0,2) \times 10^{-3}$	$(1,1 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$(5,8 \pm 0,4) \times 10^{-4}$
<b>R<sub>L</sub>(Th)</b>	$(3,8 \pm 0,3) \times 10^{-3}$	$(2,4 \pm 0,2) \times 10^{-3}$	$(9,8 \pm 0,7) \times 10^{-4}$	$(2,1 \pm 0,2) \times 10^{-5}$
<b><i>r</i></b>	<b>0,95 ± 0,16</b>	<b>1,04 ± 0,19</b>	<b>0,89 ± 0,16</b>	<b>0,04 ± 0,01</b>

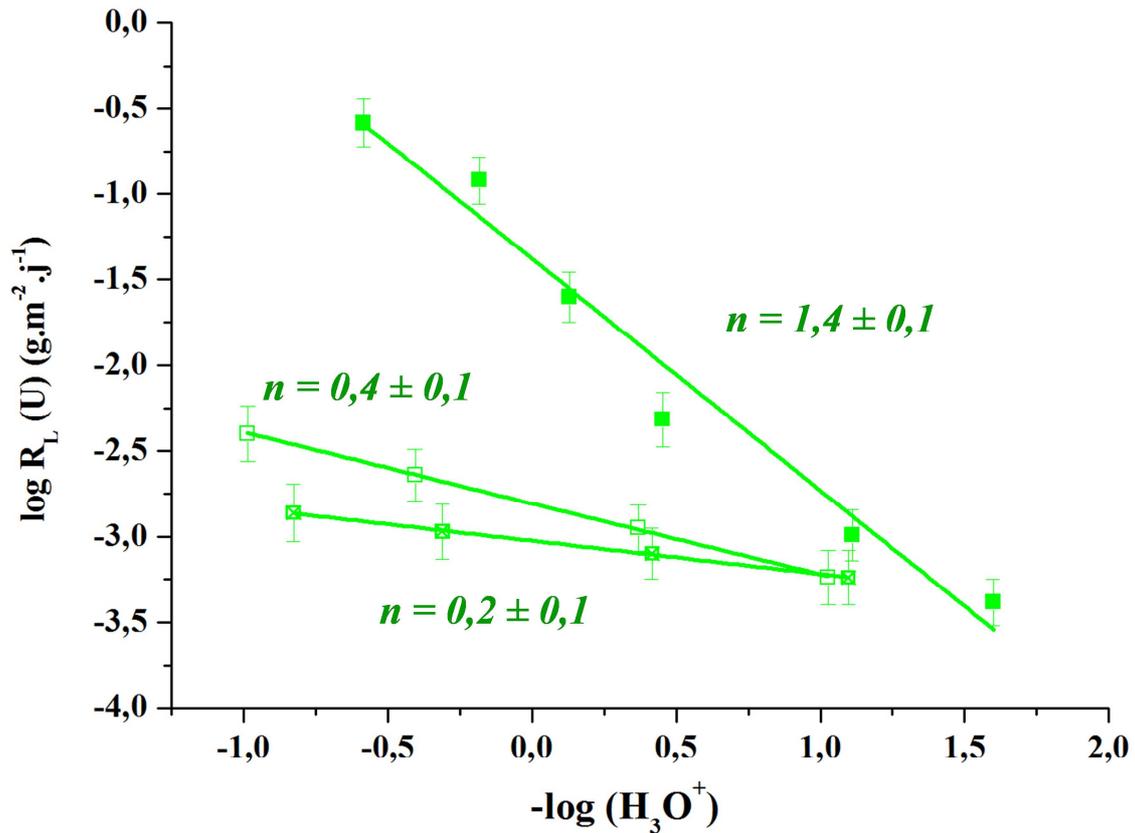
**Tableau 18.** Vitesses de dissolution normalisées (exprimées en g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup>) obtenues lors de la dissolution des pastilles frittées de U<sub>0,75</sub>Th<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> dans HCl et rapports de congruence  $r = R_L(\text{Th})/R_L(\text{U})$  associés.

Concentrations	4 M	2 M	0,5 M	0,1 M
<b>R<sub>L</sub>(U)</b>	$(1,4 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$(1,1 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$(7,8 \pm 0,5) \times 10^{-4}$	$(5,8 \pm 0,5) \times 10^{-4}$
<b>R<sub>L</sub>(Th)</b>	$(1,4 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$(2,8 \pm 0,2) \times 10^{-3}$	$(2,0 \pm 0,1) \times 10^{-4}$	$(6,6 \pm 0,5) \times 10^{-4}$
<b><i>r</i></b>	<b>1,00 ± 0,15</b>	<b>2,54 ± 0,45</b>	<b>2,56 ± 0,31</b>	<b>1,13 ± 0,20</b>

Toutes les dissolutions paraissent congruentes, à l'exception de celle réalisée dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M. Les concentrations de thorium relevées en solution sont très proches de la limite de détection de l'ICP-AES, ce qui conduit à une valeur de rapport de congruence très élevée. La quasi-absence de thorium dans la solution sortant du réacteur est peut être due à la formation d'une nouvelle phase qui précipite dans le réacteur, typiquement un sulfate de thorium.

La comparaison des vitesses de dissolution relevées dans les deux milieux montre que si la différence est très faible en milieu peu concentré (moins d'un facteur 2), elle devient significative lorsque la concentration en acide augmente :  $R_L = 4,0 \times 10^{-3}$  g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup> et  $1,4 \times 10^{-3}$  g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup> respectivement dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et HCl 4 M, alors qu'elle atteint  $R_L = 2,6 \times 10^{-1}$  g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup> dans HNO<sub>3</sub> 4 M.

La **Figure 43** permet d'observer le phénomène et également de déterminer les ordres partiels par rapport à l'activité des protons.



**Figure 43.** Variations de  $\log(R_L(M^{IV+}))$  en fonction de  $-\log(H_3O^+)$  relevées lors de la dissolution d'échantillons de  $U_{0,75}Th_{0,25}O_2$  en milieu nitrique (■), sulfurique (□) et chlorhydrique (⊗) à 22°C.

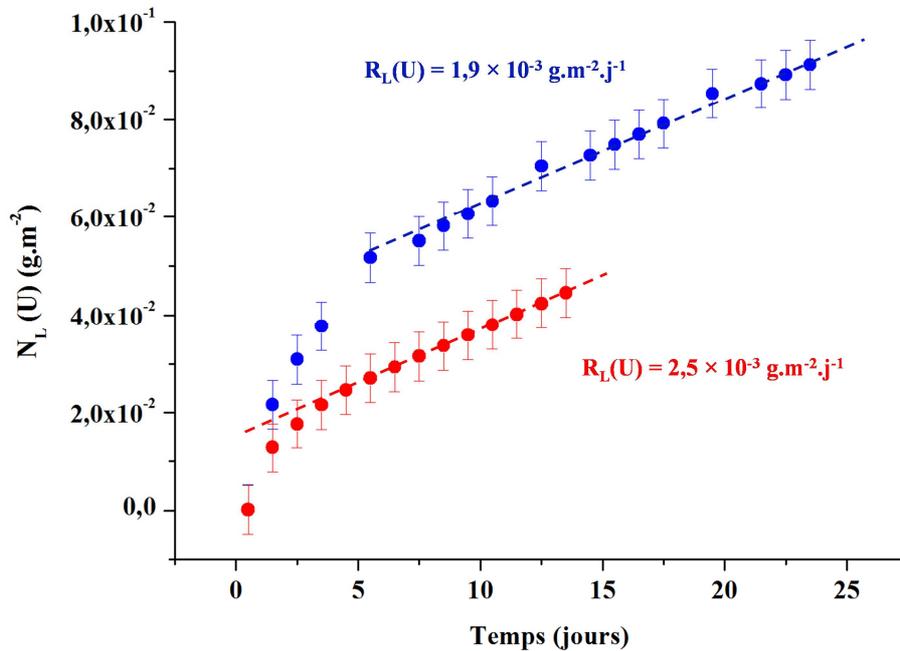
La différence de comportement des solutions solides selon le milieu de dissolution est très nette. Les ordres partiels de réaction par rapport au proton atteignent 0,4 en milieu sulfurique et 0,2 en milieu chlorhydrique. Ces valeurs sont clairement révélatrices d'un mécanisme de dissolution contrôlé par des réactions de surface impliquant les protons, contrairement à ce qui est suggéré en milieu nitrique. Il apparaît donc clairement que le mécanisme de dissolution en milieu nitrique est nettement différent des deux autres milieux et quant à lui gouverné par des réactions d'oxydo-réduction à l'interface solide/solution. Les résultats obtenus jusqu'ici mettent en évidence la particularité du milieu nitrique vis-à-vis de la dissolution de solutions solides d'oxydes à base d'uranium. Cette constatation associée aux résultats reportés dans la littérature, indiquent que l'acide nitreux,  $HNO_2$ , joue un rôle crucial dans le mécanisme conduisant à l'oxydation de l'uranium (IV) à l'interface solide/solution, accélérant ainsi sa solubilisation. De nouvelles expériences de dissolution ont donc été menées de manière à mettre en évidence l'impact éventuel de l'acide nitreux.

#### II.4.4. Influence de l'acide nitreux

La mise en évidence de l'effet de l'acide nitreux peut être réalisée selon deux méthodes : la première consiste à entreprendre des expériences de dissolution en présence d'un agent antinitreux tel que le nitrate d'hydrazinium ; la seconde consiste à réaliser des expériences en milieu acide chlorhydrique en présence d'ions nitrites.

##### II.4.4.1. Utilisation d'agent antinitreux

Pour étudier le rôle de l'acide nitreux, des expériences de dissolution ont été menées sur des pastilles de U<sub>0,75</sub>Th<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> dans HNO<sub>3</sub> 0,1 M et 1 M à température ambiante et en présence d'hydrazinium. Dans ce cas précis, seuls les protons et les ions nitrates interviennent dans le mécanisme de dissolution. Les résultats obtenus sont reportés sur la **Figure 44**.



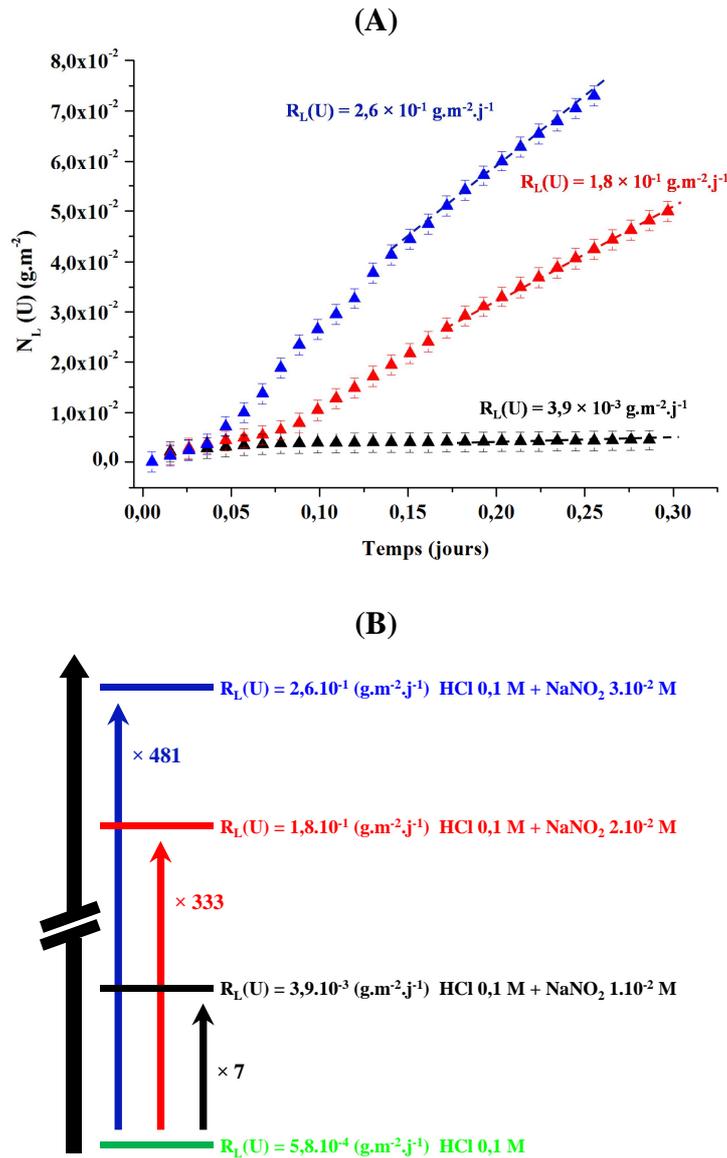
**Figure 44.** Évolution des pertes de masses normalisées relevées lors de la dissolution de pastilles frittées de U<sub>0,75</sub>Th<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> dans HNO<sub>3</sub> 0,1 M (●) et 1 M (●) en présence d'hydrazine.

Les vitesses de dissolution normalisées sont extrêmement proches et comparables à celles relevées lors de la dissolution dans HNO<sub>3</sub> 0,1 M (cf. **Tableau 15**). Dans ces conditions, l'absence d'acide nitreux ne semble pas modifier la vitesse de dissolution. En revanche, dans l'acide nitrique 1 M, l'ajout d'un agent antinitreux fait diminuer la vitesse de dissolution normalisée d'un facteur 10 environ. En effet, de  $R_{L,0}(U) = 2,5 \times 10^{-2} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  dans HNO<sub>3</sub> 1 M la vitesse de dissolution décroît jusqu'à  $R_{L,0}(U) = 2,5 \times 10^{-3} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  en présence d'agent antinitreux, valeur comparable à celles mesurées en milieux sulfurique ou chlorhydrique de

même concentration. La présence d'acide nitreux impacte donc de manière significative la vitesse de dissolution de l'échantillon. Cette influence est d'autant plus marquée que la concentration en acide est importante. Cependant, l'absence de modification de la cinétique à faible acidité semble attester de la présence d'un seuil de concentration en dessous duquel la présence d'acide nitreux ne semble avoir aucun effet.

#### ***II.4.4.2. Ajout de nitrites***

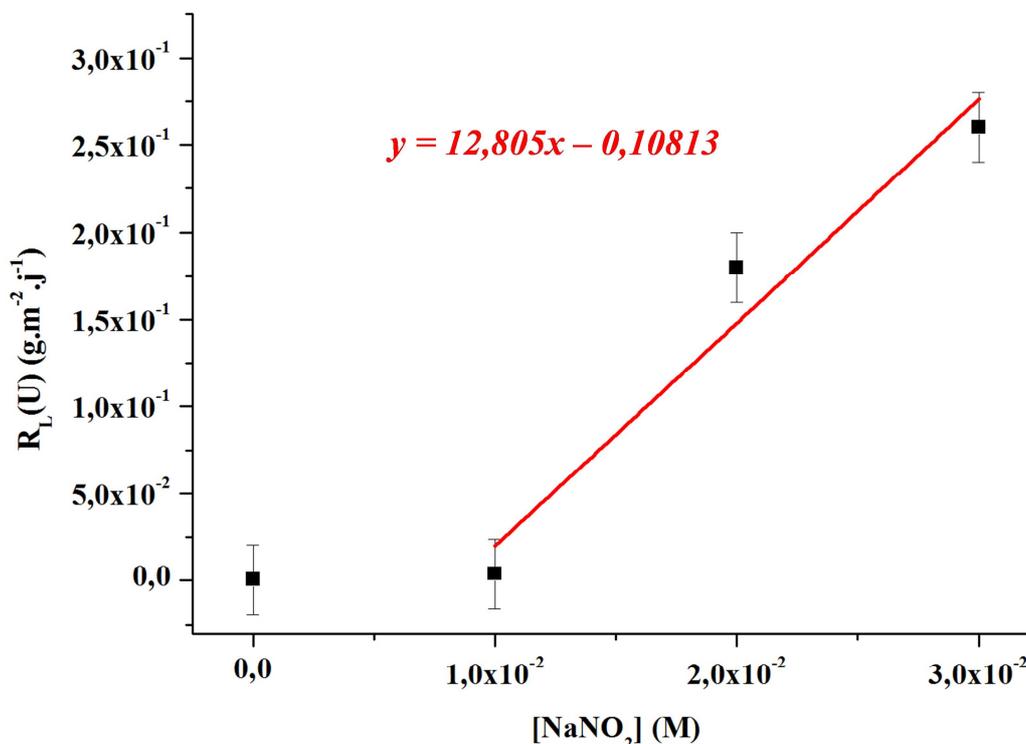
Pour compléter les expériences précédentes et mettre en évidence l'éventuelle présence d'un seuil, des expériences de dissolution en conditions dynamiques (débit : 20 mL.h<sup>-1</sup>) ont été menées en milieu chlorhydrique 0,1 M en présence de nitrite. Les concentrations en NaNO<sub>2</sub> introduites pour mener cette étude ont varié de  $1 \times 10^{-2}$  à  $3 \times 10^{-2}$  M. L'ensemble des résultats obtenus est reporté sur la **Figure 45**.



**Figure 45.** Évolution de  $N_L(U)$  relevées lors de la dissolution de pastilles frittées de  $U_{0,75}Th_{0,25}O_2$  dans HCl 0,1 M en présence de concentrations croissantes de nitrite de sodium :  $C_{NaNO_2} = 1 \times 10^{-2}$  M ( $\blacktriangle$ ),  $2 \times 10^{-2}$  M ( $\blacktriangle$ ) et  $3 \times 10^{-2}$  M ( $\blacktriangle$ ) (A). Schéma représentatif du rôle des ions nitrite sur les vitesses de dissolution (B).

L'ajout de nitrite de sodium en milieu acide conduit à la formation d'acide nitreux. D'après ces résultats, cette espèce joue un rôle important sur la vitesse de dissolution. Cependant sa contribution n'est pas linéaire, l'ajout de nitrites à une concentration de  $1 \times 10^{-2}$  M conduit à une augmentation de la vitesse de dissolution d'un facteur 7, alors que pour une concentration de  $2 \times 10^{-2}$  M celui-ci atteint 333. Il semble donc y avoir une concentration d'acide nitreux seuil située entre ces deux valeurs. Il faut atteindre cette concentration pour que la cinétique de dissolution augmente très fortement. Cette augmentation est si importante

que l'on parle d'effet catalytique de l'acide nitreux sur la dissolution de UO<sub>2</sub>. L'ajout de 3×10<sup>-2</sup> M augmente encore la vitesse de dissolution de manière linéaire comme le montre la Figure 46.



**Figure 46.** Variation des vitesses de dissolution normalisées relevées lors de la dissolution de pastilles frittées de U<sub>0,75</sub>Th<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> dans HCl 0,1 M en fonction de la concentration de NaNO<sub>2</sub> de la solution de dissolution.

La vitesse de dissolution normalisée augmente presque d'un facteur 13 lorsque la concentration de NaNO<sub>2</sub> introduite augmente de 1×10<sup>-2</sup> M. Par ailleurs les calculs de spéciation du nitrite de sodium dans HCl 0,1 M, réalisés grâce au logiciel Phreeqc, ont permis de déterminer les concentrations d'acide nitreux et de nitrites dans la solution initiale (Tableau 19).

**Tableau 19.** Spéciation de NO<sub>2</sub><sup>-</sup> dans HCl 0,1M.

C <sub>NaNO<sub>2</sub></sub> (M)	[HNO <sub>2</sub> ] (M)	[NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ] (M)
1×10 <sup>-2</sup>	9,96×10 <sup>-3</sup>	7,77×10 <sup>-5</sup>
2×10 <sup>-2</sup>	1,99×10 <sup>-2</sup>	1,56×10 <sup>-4</sup>
3×10 <sup>-2</sup>	2,99×10 <sup>-2</sup>	2,35×10 <sup>-4</sup>

Les résultats obtenus indiquent que la majorité des ions nitrites sont présents sous la forme d'acide nitreux. Grâce à ces données et à celles de l'expérience (débit, volume du réacteur, etc.), il est possible de calculer la quantité d'acide nitreux et d'ions nitrites introduits dans le réacteur (**Tableau 20**). D'autre part, avec l'aide des concentrations déterminées par ICP-AES, il est possible de calculer la quantité d'uranium (ou de thorium) dissoute (**Tableau 20**).

**Tableau 20.** Quantités d'acide nitreux et de nitrites injectées et quantité d'uranium relâchée en solution durant les expériences de dissolution de pastilles frittées de U<sub>0,75</sub>Th<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> dans HCl 0,1 M + NaNO<sub>2</sub>.

C <sub>NaNO<sub>2</sub></sub> (M)	n HNO <sub>2</sub> (mol)	n NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mol)	n U (mol)
1×10 <sup>-2</sup>	1,74×10 <sup>-3</sup>	7,01×10 <sup>-6</sup>	1,0×10 <sup>-7</sup>
2×10 <sup>-2</sup>	3,49×10 <sup>-3</sup>	1,22×10 <sup>-5</sup>	1,4×10 <sup>-6</sup>
3×10 <sup>-2</sup>	5,23×10 <sup>-3</sup>	1,58×10 <sup>-5</sup>	2,0×10 <sup>-6</sup>

La quantité d'uranium solubilisée est très faible, elle est inférieure à la quantité d'acide nitreux introduite et même à celle des ions nitrites. À ce stade, il est donc impossible de conclure quant à l'espèce qui catalyse la réaction. Ainsi une dernière expérience a été entreprise, il s'agit d'une dissolution de U<sub>0,75</sub>Th<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> dans H<sub>2</sub>O + NaNO<sub>2</sub> à une concentration de 2×10<sup>-2</sup> M. Les conditions expérimentales sont les mêmes que pour la dissolution dans HCl 0,1M + NaNO<sub>2</sub> 2×10<sup>-2</sup> M. Dans ces conditions, et en faisant abstraction de l'autoprotolyse de l'eau, il n'y a pas d'acide nitreux dans la solution. Les concentrations relevées lors de l'expérience se situaient en dessous des limites de détection de l'ICP AES, alors qu'elles étaient tout à fait quantifiables pour la dissolution en présence d'acide chlorhydrique. Ce résultat permet d'affirmer que l'acide nitreux est bien l'espèce qui catalyse la réaction de dissolution oxydante.

Pour terminer, un dosage des ions nitrites et de l'acide nitreux a été réalisé sur les prises d'essais par la méthode de Griess. Ces résultats se sont tous révélés négatifs, les ions nitrites et l'acide nitreux ne sortent donc pas du réacteur, ils sont tous consommés durant la réaction de dissolution qui ne peut pas encore être qualifiée d'autocatalytique dans les conditions utilisées.

## Bilan du chapitre II

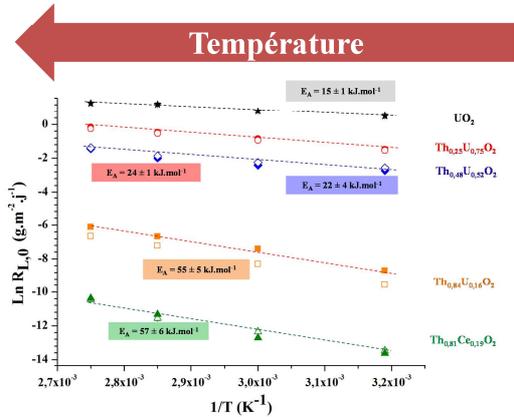
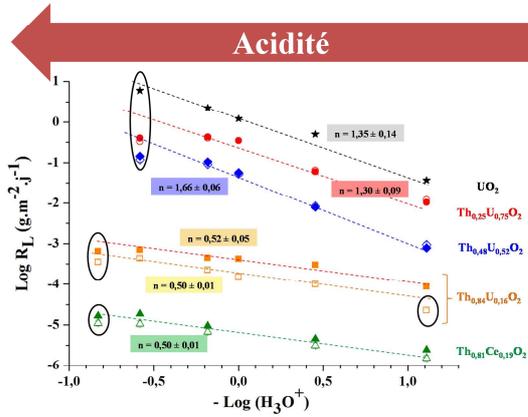
L'étude de la durabilité chimique, en milieu nitrique, des échantillons pulvérulents de composition U<sub>1-x</sub>Th<sub>x</sub>O<sub>2</sub> a démontré que la teneur en uranium (IV) joue un rôle déterminant sur la vitesse de dissolution normalisée des solides. En effet, plus le taux d'incorporation en uranium augmente, plus la vitesse de dissolution normalisée s'accroît. Par ailleurs, les solutions solides contenant moins de 50 mol% d'uranium se comportent comme le dioxyde de thorium lors des tests de dissolution. Dans ces conditions, la dissolution apparaît contrôlée par des réactions de surface siégeant à l'interface solide/solution. En revanche, au-delà de 50 mol% d'uranium (IV), les solutions solides adoptent un comportement similaire à celui du dioxyde d'uranium. La dissolution de tels solides se trouve alors nettement accélérée, laissant place à l'existence de réactions d'oxydation de l'uranium (IV) prépondérantes. Un tel changement du mécanisme de dissolution est clairement étayé par des modifications significatives de l'ordre partiel de la réaction de dissolution par rapport à l'activité en protons ( $n$ ) et de l'énergie d'activation ( $E_A$ ) de la réaction de dissolution.

Les études réalisées sur les échantillons frittés de composition U<sub>0,75</sub>Th<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> ont également démontré la variation importante de la vitesse de dissolution des solides avec la concentration d'acide nitrique. En revanche, ni la valeur de  $n$ , ni celle de  $E_A$ , n'est modifiée par rapport aux échantillons pulvérulents.

Enfin, la comparaison des résultats obtenus, d'une part, en milieux sulfuriques et chlorhydriques et, d'autre part, en milieu nitrique, suggèrent un impact important de certaines espèces présentes dans l'acide nitrique sur la vitesse de dissolution normalisée de ces solides. Des expériences complémentaires ont notamment montré que l'acide nitreux constitue une espèce de premier plan affectant la dissolution des solutions solides U<sub>1-x</sub>Th<sub>x</sub>O<sub>2</sub>.

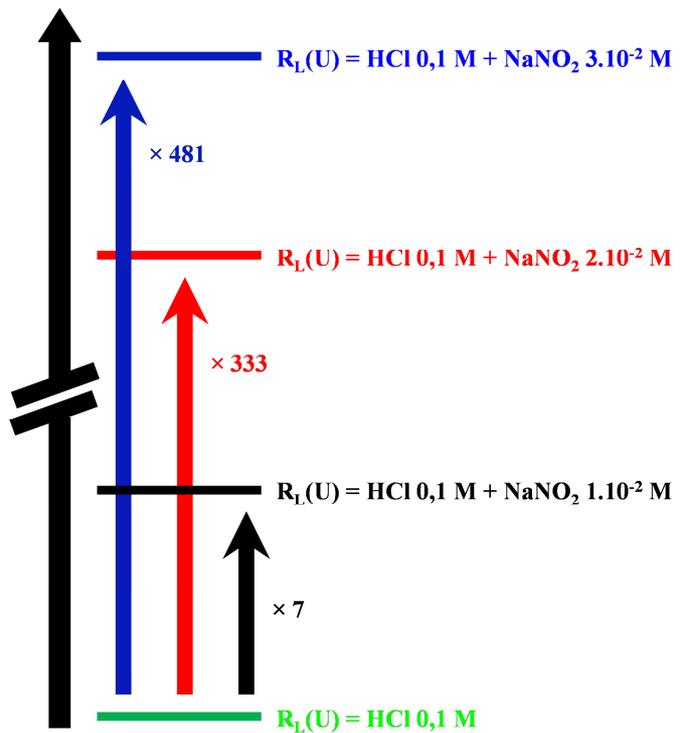
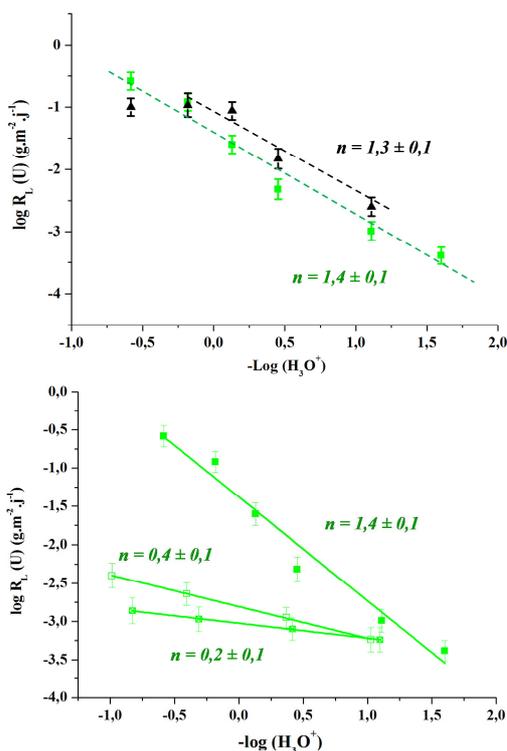
## Fiche résumé du chapitre II

### Échantillons pulvérulents



- ✓ Augmentation de la vitesse de dissolution avec le taux d'incorporation en uranium
- ✓ Phénomènes d'oxydation de l'uranium prépondérant pour  $x_U \geq 0,52$  ( $n > 1$  et  $E_A < 30 \text{ kJ.mol}^{-1}$ )
- ✓ Phénomènes de surface prépondérants pour  $x_U \leq 0,52$  ( $n < 1$  et  $E_A > 30 \text{ kJ.mol}^{-1}$ )

### Échantillons frittés



- ✓ Pas d'effet de la microstructure à température ambiante
- ✓ Effet de la microstructure quand la température augmente
- ✓ Mécanisme de dissolution différent dans HNO<sub>3</sub> par rapport à H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et HCl
- ✓ Effet important de HNO<sub>2</sub> en tant qu'espèce catalytique

### **Références bibliographiques**

- [1] N. Clavier. Elaboration de phosphates-diphosphates de thorium et d'uranium ( $\beta$ -PDTU) et de matériaux composites  $\beta$ -PDTU/monazite à partir de précurseurs cristallisés - étude du frittage et de la durabilité chimique, Thèse de l'université Paris XI, IPNO-T-04-15. (2004).
- [2] G. Heisbourg. Synthèse, caractérisation et études cinétique et thermodynamique 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), thèse de l'université Paris XI, IPNO-T-03-09 (2003).
- [3] S. Fournier. Etude de la dissolution des oxydes mixtes (U,Pu)O<sub>2</sub> à forte teneur en plutonium, thèse de l'université Montpellier 2. (2001).
- [4] J. Bruno, I. Casas, E. Cera, J. Depablo, J. Gimenez, M.E. Torrero. Uranium(IV) and simfuel as chemical analogues of nuclear spent fuel matrix dissolution - a comparison of dissolution results in a standard NaCl/NaHCO<sub>3</sub> solution, in: Murakami T., Ewing R.C. (Eds.), Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVIII, Pts 1 and 2, pp. (1995). 601-608.
- [5] J.A. Serrano, J.P. Glatz, E.H. Toscano, D. Papaioannou, J. Barrero, M. Coquerelle. Influence of low temperature air oxidation on the dissolution behaviour of UO<sub>2</sub> and MO<sub>x</sub> spent fuel. Journal of Alloys and Compounds. 271-273. (1998). 573-576.
- [6] L. Chou, R. Wollast. Steady-state kinetics and dissolution mechanisms of albite. American Journal of Science 285. (1985). 963-993.
- [7] L. Chou, R. Wollast. Study of the weathering of albite at room-temperature and pressure with a fluidized-bed reactor-reply. Geochimica and Cosmochimica Acta. 49. (1985). 1659-1660.
- [8] W. Stumm, Chemistry of the solid-water interface: Processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems, 1992.
- [9] W. Stumm, G. Furrer, B. Kunz. The role of surface coordination in precipitation and dissolution of minerals phases. Croatica Chemica Acta. 56. (1983). 593-611.
- [10] G. Heisbourg, S. Hubert, N. Dacheux, J. Purans. Kinetic and thermodynamic studies of the dissolution of thoria-urania solid solutions. Journal of Nuclear Materials. 335. (2004). 5-13.
- [11] G. Heisbourg, S. Hubert, N. Dacheux, J. Ritt. The kinetics of dissolution of Th<sub>1-x</sub>U<sub>x</sub>O<sub>2</sub> solid solutions in nitric media. Journal of Nuclear Materials. 321. (2003). 141-151.
- [12] D. Horlait, N. Clavier, S. Szenknect, N. Dacheux, V. Dubois. Dissolution of Cerium(IV)-Lanthanide(III) Oxides: Comparative Effect of Chemical Composition, Temperature, and Acidity. Inorganic Chemistry. 51. (2012). 3868-3878.
- [13] L. Claparede, N. Clavier, N. Dacheux, A. Mesbah, J. Martinez, S. Szenknect, P. Moisy. Multiparametric Dissolution of Thorium-Cerium Dioxide Solid Solutions. Inorganic Chemistry. 50. (2011). 11702-11714.
- [14] H. Eyring. The activated complex in chemical reactions. Journal of Chemical Physics. 3. (1935). 107-115.
- [15] P. Aagaard, H.C. Helgeson. Thermodynamic and kinetic constraints on reaction-rates among minerals and aqueous-solutions. American Journal of Science. 282. (1982). 237-285.

- [16] A.C. Lasaga. Chemical weathering rates of silicate minerals. *Rev. Mineral.* 31. (1983). 23.
- [17] A.C. Lasaga. *Journal of Geophysical Research* 89. (1984). 4009-4025.
- [18] A.C. Lasaga, R.A. Berner, G.W. Fisher, D.E. Anderson, R.J. Kirkpatrick. *Reviews in mineralogy. Vol 8. Kinetics of geochemical processes.* (1981).
- [19] H.C. Helgeson, W.M. Murphy, P. Aagaard. Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. II. Rate constants, effective surface area, and the hydrolysis of feldspar. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 48. (1984). 2405-2432.
- [20] A.C. Thomas, N. Dacheux, P. Le Coustumer, V. Brandel, M. Genet. Kinetic and thermodynamic study of the thorium phosphate–diphosphate dissolution. *Journal of Nuclear Materials.* 281. (2000). 91-105.
- [21] N. Dacheux, E. Du Fou de Kerdaniel, N. Clavier, R. Podor, J. Aupiais, S. Szenknect. Kinetics of dissolution of thorium and uranium doped britholite ceramics. *Journal of Nuclear Materials.* 404. (2010). 33-43.
- [22] E. Du Fou de Kerdaniel, N. Clavier, N. Dacheux, O. Terra, R. Podor. Actinide solubility-controlling phases during the dissolution of phosphate ceramics. *Journal of Nuclear Materials.* 362. (2007). 451-458.
- [23] N. Dacheux, N. Clavier, J. Ritt. Behavior of thorium–uranium (IV) phosphate–diphosphate sintered samples during leaching tests. Part I – Kinetic study. *Journal of Nuclear Materials.* 349. (2006). 291-303.
- [24] J.V. Walther. Relation between rates of aluminosilicate mineral dissolution, pH, temperature, and surface charge. *American Journal of Science.* 296. (1996). 693-728.
- [25] J. Ganor, J.L. Mogollón, A.C. Lasaga. The effect of pH on kaolinite dissolution rates and on activation energy. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 59. (1995). 1037-1052.
- [26] O.S. Pokrovsky, J. Schott. Kinetics and mechanism of forsterite dissolution at 25 C and pH from 1 to 12. *Geochimica and Cosmochimica Acta.* 64. (2000). 3313-3325.
- [27] G. Furrer, W. Stumm. *Geochimica and Cosmochimica Acta.* 55. (1991). 2193-2201.
- [28] G. Furrer, W. Stumm. The coordination chemistry of weathering.1; Dissolution kinetics of delta-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and BeO. *Geochimica and Cosmochimica Acta.* 50. (1986). 1847-1860.
- [29] A.E. Blum, A.C. Lasaga. Role of surface speciation in the low-temperature dissolution of minerals. *Nature* 331. (1988). 431-433.
- [30] L. Claparede, F. Tocino, S. Szenknect, A. Mesbah, N. Clavier, P. Moisy, N. Dacheux. Dissolution of Th<sub>1-x</sub>U<sub>x</sub>O<sub>2</sub>: Effects of chemical composition and microstructure. *Journal of Nuclear Materials.* 457. (2015). 304-316.
- [31] D. Horlait, F. Tocino, N. Clavier, N. Dacheux, S. Szenknect. Multiparametric study of Th<sub>1-x</sub>Ln<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub> mixed oxides dissolution in nitric acid media. *Journal of Nuclear Materials.* 429. (2012). 237-244.
- [32] L. Claparede, N. Clavier, N. Dacheux, P. Moisy, R. Podor, J. Ravoux. Influence of Crystallization State and Microstructure on the Chemical Durability of Cerium-Neodymium Mixed Oxides. *Inorganic Chemistry.* 50. (2011). 9059-9072.

- [33] J. Bruno, I. Casas, I. Puigdomenech. The kinetics of dissolution of UO<sub>2</sub> under reducing conditions and the influence of an oxidized surface-layer (UO<sub>2+x</sub>) - application of a continuous flow-through reactor. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 55. (1991). 647-658.
- [34] J. De Pablo, I. Casas, J. Gimenez, M. Molera, M. Rovira, L. Duro, J. Bruno. The oxidative dissolution mechanism of uranium dioxide. I. The effect of temperature in hydrogen carbonate medium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 63. (1999). 3097-3103.
- [35] S. Hubert, G. Heisbourg, N. Dacheux, P. Moisy. Effect of inorganic ligands and hydrogen peroxide on ThO<sub>2</sub> dissolution. Behaviour of Th<sub>0.87</sub>Pu<sub>0.13</sub>O<sub>2</sub> during leaching test. *Inorganic Chemistry*. 47. (2008). 2064-2073.
- [36] S. Sunder, D.W. Shoesmith, N.H. Miller. Oxidation and dissolution of nuclear fuel (UO<sub>2</sub>) by the products of the alpha radiolysis of water. *Journal of Nuclear Materials*. 244. (1997). 66-74.
- [37] R.S. Forsyth, L.O. Werme, J. Bruno. The corrosion of spent UO<sub>2</sub> fuel in synthetic groundwater. *Journal of Nuclear Materials*. 138. (1986). 1-15.
- [38] T. Fukasawa, Y. Ozawa. Relationship between dissolution rate of uranium-dioxide pellets in nitric-acid solutions and their porosity. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry-Letters*. 106. (1986). 345-356.
- [39] M. Persin. "Elements de base en chimie des solutions: Applications à la chimie du cycle du combustible nucléaire", cours du master CSMP. (2010).
- [40] S. Sunder, N.H. Miller. XPS and XRD studies of (Th,U)O<sub>2</sub> fuel corrosion in water. *Journal of Nuclear Materials*. 279. (2000). 118-126.
- [41] M. Shabbir, R.G. Robins. Kinetics of dissolution of uranium dioxide in nitric acid. 18. (1968). 129.
- [42] B. Herrmann. "Dissolution de pastilles d'UO<sub>2</sub> non irradiées dans l'acide nitrique", projet de retraitement et de traitement des déchets, Réf. KfK 3673. (1984).
- [43] Y. Ikeda, Y. Yasuike, Y. Takashima, Y.Y. Park, Y. Asano, H. Tomiyasu. <sup>17</sup>O NMR-Study on dissolution reaction of UO<sub>2</sub> in nitric acid-mechanisme of electron transfer. *Journal of Nuclear Science Technology*. 30. (1993). 962-964.
- [44] M. Bourgeois. "Retraitement du combustible. Principales opérations. Techniques de l'ingénieur. (2000).
- [45] T. Fukasawa, Y. Ozawa, F. Kawamura. Generation and decomposition behavior of nitrous-acid during dissolution of UO<sub>2</sub> pellets by nitric acid. *Nuclear Technology*. 94. (1991). 108-113.
- [46] T. Sakurai, A. Takahashi, N. Ishikawa, Y. Komaki. The composition of NO<sub>x</sub> generated in the dissolution of uranium-dioxide. *Nuclear Technology*. 83. (1988). 24-30.
- [47] C. Delwaille, A. Magnaldo, A. Salvatores, E. Schaer, J.-L. Houzelot, B. Rodier, E. Bosse. Development of a new method for investigating the mechanisms of solid particle dissolution in nitric acid media: Millifluidic study using fluorescent indicators. *Chemical Engineering Journal*. 174. (2011). 383-389.
- [48] R.F. Taylor, E.W. Sharratt, L.E.M.d. Chazal, D.H. Logsdail. Dissolution rates of uranium dioxide sintered pellets in nitric acid systems. *Journal of Applied Chemistry*. 13. (1963). 32-40.

- [49] A. Leudet, A. Mugnier. "Étude cinétique de la dissolution des pastilles d'UO<sub>2</sub> non irradiées", Document technique DEN, Réf. NT SDP/85-03. (1985).
- [50] K. Nishimura, T. Chikazawa. Effect of nitrous acid on dissolution of UO<sub>2</sub> powders in nitric acid - Optimal conditions for dissolving UO<sub>2</sub>. J. Nucl. Sci. Technol. 32. (1995). 157.
- [51] S. Homma, J. Koga, S. Matsumoto, T. Kawata. Dissolution Rate Equation of UO<sub>2</sub> Pellet. Journal of Nuclear Science and Technology. 30. (1993). 959-961.
- [52] J.P. Glatz, H. Bokelund, S. Zierfuss. Analysis of the off-gas from dissolution of nuclear oxide fuels and carbide fuels in nitric-acid. Radiochimica Acta. 51. (1990). 17-22.
- [53] O. Roth, M. Jonsson. KTH Chemical Science and Engineering, Nuclear Chemistry, Royal Institute of Technology, SE-10044
- [54] S. Sunder, D.W. Shoesmith, M. Kolar, D.M. Leneveu. Calculation of used nuclear fuel dissolution rates under anticipated Canadian waste vault conditions. Journal of Nuclear Materials. 250. (1997). 118-130.
- [55] J. Gimenez, J.d. Pablo, M.E. Torrero, I. Casas. Conceptual and mathematical model for the UO<sub>2</sub> (s) dissolution in brines under different redox conditions. Radiochimica Acta. 78. (1997). 21-25.
- [56] S. Guilbert, M.J. Guittet, N. Barré, M. Gautier-Soyer, P. Trocellier, D. Gosset, Z. Andriambololona. Dissolution of UO<sub>2</sub> in Boom clay water in oxidizing conditions: an XPS study. Journal of Nuclear Materials. 282. (2000). 75-82.
- [57] S. Guilbert, M.J. Guittet, N. Barre, P. Trocellier, M. Gautier-Soyer, Z. Andriambolona. Dissolution of uranium dioxide in simulated Boomclay water. . Radiochimica Acta. 90. (2002). 75-80.
- [58] J. Bruno, J.d. Pablo, T. Eriksen, B. Grambow. Development of a kinetic model for the dissolution of the UO<sub>2</sub> spent nuclear fuel, technical report TR-98-22. Svensk Kärnbränslehantering AB. (1998).
- [59] A. Landgren, H. Rameback. A kinetic model for the oxidation of U(IV) to U(VI) with O<sub>2</sub>: Determination of stability constants via oxidation kinetic experiments. Radiochimica Acta. 89. (2001). 75-82.
- [60] D.R. Olander. Mechanistic interpretations of UO<sub>2</sub> oxidation. Journal of Nuclear Materials. 252. (1998). 121-130.
- [61] H.D. Greiling, K.H. Lieser. properties of ThO<sub>2</sub>, UO<sub>2</sub> and PuO<sub>2</sub> as function of pretreatment and their dissolution in HNO<sub>3</sub> Radiochimica Acta. 35. (1984). 79-89.
- [62] M. Akabori, T. Shiratori. Dissolution of ThO<sub>2</sub>-based oxides in nitric-acid solutions at elevated-temperatures Journal of Nuclear Science Technology 31. (1994). 539-545.
- [63] S. Hubert, K. Barthelet, B. Fourest, G. Lagarde, N. Dacheux, N. Baglan. Influence of the precursor and the calcination temperature on the dissolution of thorium dioxide. Journal of Nuclear Materials. 297. (2001). 206-213.
- [64] J. Vandenberghe, B. Grambow, A. Abdelouas. Discrepancies in Thorium Oxide Solubility Values: Study of Attachment/Detachment Processes at the Solid/Solution Interface. Inorganic Chemistry. 49. (2010). 8736-8748.
- [65] P.R. Hania, F.C. Klassen. Thorium Oxide Fuel. Elsevier. Amsterdam. (2012).

- [66] C. Ganguly. *Encycl. Mater. Sci. Technol.* (2008). 6324-6339.
- [67] E. Zimmer, E. Merz. Dissolution of thorium-uranium mixed oxides in concentrated nitric acid. *Journal of Nuclear Materials.* 124. (1984). 64-67.
- [68] N. Hingant, N. Clavier, N. Dacheux, N. Barre, S. Hubert, S. Obbade, F. Taborda, F. Abraham. Preparation, sintering and leaching of optimized uranium thorium dioxides. *Journal of Nuclear Materials.* 385. (2009). 400-406.
- [69] K. Insulander Björk. A BWR fuel assembly design for efficient use of plutonium in thorium-plutonium fuel. *Progress in Nuclear Energy.* 65. (2013). 56-63.
- [70] H. Muta, T. Kawano, M. Uno, Y. Ohishi, K. Kurosaki, S. Yamanaka. Lattice parameter and thermal conductivity of Th<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2-y</sub> (M = Y, La, Ce, Nd, Gd and U). *Journal of Nuclear Materials.* 434. (2013). 124-128.
- [71] C. García, J. Rosales, L. García, A. Muñoz, F. Rosales, C. Brayner, J. Pérez. Evaluation of uranium thorium and plutonium thorium fuel cycles in a very high temperature hybrid system. *Progress in Nuclear Energy.* 66. (2013). 61-72.
- [72] N. Dacheux, J.F. LeDu, V. Brandel, M. Genet, P. Decambox, C. Moulin. Solubility tests on various uranium(IV) phosphates. *New Journal of Chemistry.* 20. (1996). 507-514.
- [73] C. Jégou, B. Muzeau, V. Broudic, S. Peugeot, A. Poulesquen, D. Roudil, C. Corbel. Effect of external gamma irradiation on dissolution of the spent UO<sub>2</sub> fuel matrix. *Journal of Nuclear Materials.* 341. (2005). 62-82.
- [74] N. Hingant. "Synthèse, frittage et dissolution de solutions solides d'oxydes mixtes de thorium et d'uranium (IV): influence de la méthode de préparation du précurseur" thèse de l'université Paris-sud-XI d'orsay, IPNO-T-08-08. (2008).

## **CHAPITRE III.**

**Influence des paramètres  
microstructuraux sur la  
dissolution d'oxydes mixtes à  
base d'uranium et de thorium**



### III. Influence des paramètres microstructuraux sur la dissolution d'oxydes mixtes à base d'uranium et de thorium

L'influence des paramètres microstructuraux (densité, morphologie, densité de joints de grains, hétérogénéité cationique, etc.) sur la dissolution des oxydes est très peu renseignée par rapport à d'autres paramètres dits usuels tels que l'acidité, la température, etc.. Cependant certains auteurs se sont intéressés à des composés de type Ce<sub>x</sub>Ln<sub>1-x</sub>O<sub>2-x/2</sub>. Ils reportent, dans le cas d'une solution solide Ce<sub>0,715</sub>Nd<sub>0,285</sub>O<sub>1,86</sub> des vitesses de dissolution normalisées comparables entre des échantillons pulvérulents et frittés [1]. La morphologie du solide ne semble donc pas présenter d'impact sur la vitesse de dissolution normalisée d'un matériau. Des expériences ont été menées pour vérifier la validité de cette observation pour le système (U,Th)O<sub>2</sub>.

La caractérisation de la surface du solide est primordiale pour comprendre les interactions possibles du solide avec la solution utilisée pour réaliser des tests de dissolution ou de lixiviation. L'observation directe de la surface réactive du matériau offre l'opportunité de détecter et quantifier les diverses contributions à la réaction de dissolution globale [2-4]. De plus, l'évolution de la surface du solide en cours de dissolution peut fournir des informations sur les mécanismes en présence. Lors de l'étude de la dissolution de pastilles de UO<sub>2</sub>, Taylor *et al.* [5] ont ainsi montré que la réactivité de surface de l'échantillon pouvait varier de manière significative au cours de la dissolution et, de ce fait, impacter les relâchements élémentaires. Ces auteurs ont attribué l'évolution de la vitesse de dissolution normalisée d'une pastille à une modification de la surface développée. Les auteurs ont ainsi reporté que la surface du solide passe par un maximum pour des taux de dissolution compris entre 20 et 30 % puis diminue pour des taux de dissolution supérieurs. Fukasawa *et al.* [6] ont également étudié la dissolution de pastilles de UO<sub>2</sub> cylindriques en suivant l'évolution de la surface en cours de dissolution et ont obtenu des résultats en bon accord avec ceux reportés par Taylor *et al.* En effet, ils ont démontré que la surface de la pastille augmentait au cours de la dissolution, puis diminuait au-delà de 30 % de solide dissous ; cette augmentation initiale de surface pouvant être liée à la formation de pores et de puits de corrosion tandis que la diminution pourrait résulter de la disparition par dissolution d'un certain nombre de grains ainsi formés.

Certains auteurs ont par ailleurs mis en évidence l'attaque préférentielle des joints de grains lors de la dissolution de matériaux frittés d'oxydes mixtes [1 ; 7 ; 8]. Il en est de même lors de la dissolution d'oxydes ou de phosphates à base d'uranium et/ou de thorium [9 ; 10]. En effet la jonction de deux cristallites d'orientations différentes donne naissance à un joint de grains de quelques nanomètres d'épaisseur. Cette zone présente un réseau cristallin « détérioré » pouvant aller jusqu'à un état amorphe localement, diminuant ainsi l'énergie de cohésion du matériau et pouvant expliquer les attaques préférentielles observées [11-14]. En outre, les joints de grains peuvent également présenter des compositions chimiques différentes de celles des grains (consécutivement à des phénomènes de ségrégation) [11]. Ce phénomène a déjà été observé pour des oxydes incorporant des éléments trivalents au sein de la structure fluorine [1 ; 15 ; 16]. Il se traduit par l'augmentation de la teneur en élément trivalent au niveau du joint de grains, entraînant une fragilisation de cette zone en raison d'une densité plus forte en lacunes d'oxygène.

En dehors de telles zones d'attaques préférentielles [1], les grains peuvent être eux-mêmes attaqués. Dès lors, la surface des grains peut se creuser, conduisant à la formation de « puits de corrosion » (terme emprunté aux études de corrosion des métaux) [17]. Dans ce cas, la présence de défauts cristallins (dislocation coins ou vis [18]) constitue un point d'attaque pour la solution lixivante. La poursuite de la réaction peut alors conduire à la dissolution totale de la cristallite selon une géométrie carrée [19-22] ou pyramidale [23-26] donnant ainsi naissance à des puits ; le reste du grain n'étant pas ou peu altéré.

En outre, la répartition cationique au sein du matériau joue également un rôle important sur la vitesse de dissolution normalisée des oxydes mixtes. La plupart des études sur ce sujet concernent le combustible nucléaire de type MO<sub>x</sub> (U,Pu)O<sub>2</sub> dont la méthode de préparation (procédé MIMAS) conduit à la présence de zones fortement enrichies en plutonium [27]. A titre d'exemple, les pastilles préparées par ce procédé (6,8 % en masse de Pu) présentent ainsi des îlots (de taille voisine de 20-40 μm) entourés de larges plages (agglomérats de 200 μm) dont la composition est proche de celle du mélange primaire. Plusieurs auteurs ont ainsi démontré que la taille des amas ou leur teneur en plutonium influençait fortement la dissolution de l'oxyde en milieu nitrique [28-30].

Les étapes de dissolution du combustible sont réalisées dans des conditions très agressives, acide nitrique bouillant et concentré (5,5 M). Ces études montrent que la pastille commence à perdre son intégrité mécanique après 2 heures de dissolution. Les auteurs observent alors que l'attaque n'intervient pas préférentiellement aux joints de grains mais au

sein de la porosité inter granulaire macroscopique. Ceci prouve, par ailleurs, que des paramètres microstructuraux, peuvent présenter un impact significatif sur la vitesse et le mécanisme de dissolution des oxydes.

Fournier *et al.* [28] ont reporté des résultats similaires lors de la dissolution d'oxydes mixtes à base d'uranium et de plutonium et rappellent que l'homogénéité des pastilles intervient directement sur les cinétiques de dissolution. Ainsi, une pastille hétérogène peut être considérée comme composée de zones enrichies en UO<sub>2</sub> et de zones enrichies en PuO<sub>2</sub> (ou en solution solide (U,Pu)O<sub>2</sub> à forte teneur en plutonium). La vitesse de dissolution de cette pastille sera alors très proche de celle d'UO<sub>2</sub> et la quantité de résidus solides sera d'autant plus importante que ceux-ci seront enrichis en plutonium.

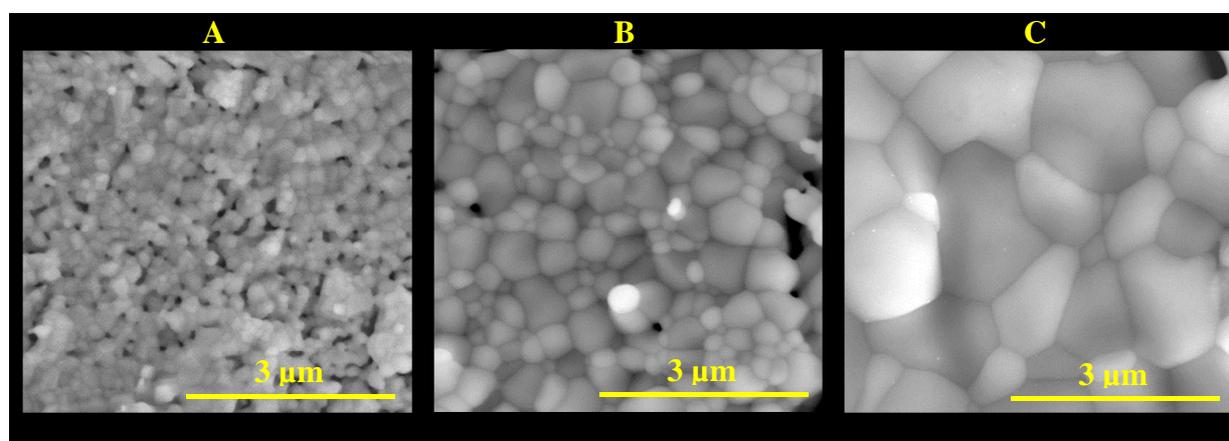
Les travaux présentés dans ce troisième chapitre visent donc à étudier l'impact de certains paramètres microstructuraux tels que la densité ou l'homogénéité cationique, sur la dissolution d'oxydes à base d'uranium. De plus, l'observation de la surface des échantillons au cours de la dissolution doit permettre d'accéder à des informations relatives aux mécanismes d'altération, voire de quantifier la dissolution par des méthodes non conventionnelles dites de suivi *operando*.

### **III.1. Influence du taux de densification**

Le taux de densification des matériaux peut être considéré comme un paramètre microstructural d'intérêt affectant sa durabilité chimique. De manière à mettre cet effet en évidence, des expérimentations ont été menées sur des échantillons de Th<sub>0,84</sub>U<sub>0,16</sub>O<sub>2</sub> frittés à différentes températures (1300°C, 1400°C et 1500°C) durant 6 heures. Le changement de température de frittage peut également impacter l'état de cristallisation [31], bien que ce phénomène reste très négligeable à de telles températures. Les principales caractéristiques des pastilles préparées sont regroupées dans le **Tableau 21** alors que les micrographies MEBE sont présentées sur la **Figure 47**.

**Tableau 21.** Caractéristiques des pastilles frittées et vitesses de dissolution normalisées obtenues lors de la dissolution d'échantillons frittés de Th<sub>0,84</sub>U<sub>0,16</sub>O<sub>2</sub> dans HNO<sub>3</sub> 2 M à 90°C [32].

Température de frittage (°C)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Densité relative (%)	R <sub>L</sub> (U) (g.m <sup>-2</sup> .j <sup>-1</sup> )	R <sub>L</sub> (Th) (g.m <sup>-2</sup> .j <sup>-1</sup> )	r = R <sub>L</sub> (U)/R <sub>L</sub> (Th)
1300	0,6 ± 0,1	79	(2,40 ± 0,05) × 10 <sup>-3</sup>	(2,3 ± 0,1) × 10 <sup>-3</sup>	<b>1,04 ± 0,07</b>
1400	0,07 ± 0,04	84	(1,30 ± 0,05) × 10 <sup>-3</sup>	(1,1 ± 0,1) × 10 <sup>-3</sup>	<b>1,18 ± 0,17</b>
1500	0,01 ± 0,03	89	(1,35 ± 0,05) × 10 <sup>-3</sup>	(2,20 ± 0,04) × 10 <sup>-4</sup>	<b>6,14 ± 0,35</b>

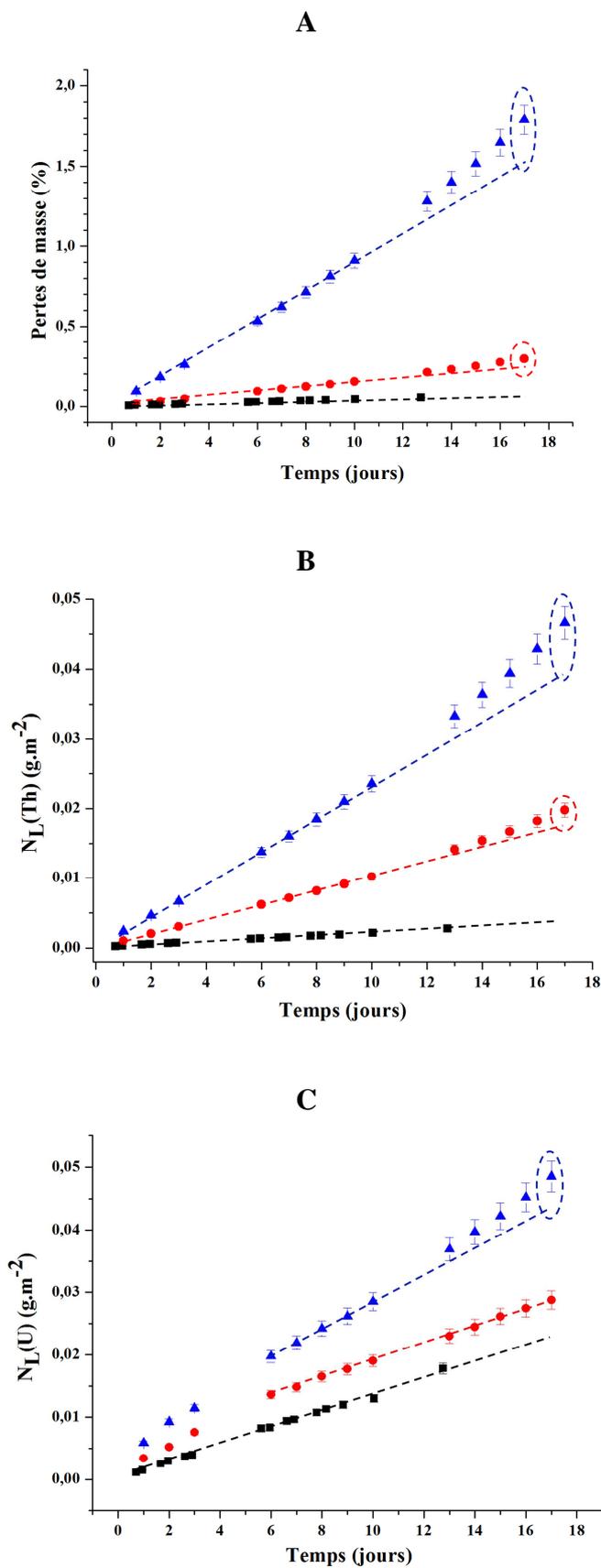


**Figure 47.** Micrographies réalisées par MEBE des pastilles frittées à 1300°C (A), 1400°C (B) et 1500°C (°C) [32].

L'observation des pastilles frittées à 1300°C met nettement en évidence la présence d'une importante porosité ouverte, ce qui est en bon accord avec la mesure de densité relative (environ 79 %). L'augmentation de la température de frittage à 1400°C conduit naturellement à la diminution de cette porosité et donc à l'augmentation de la densité relative (84 %). Cependant la taille des grains demeure faible à cette température ; la taille moyenne des grains s'établissant à environ 1 μm. Enfin, une étape de frittage à 1500°C permet d'atteindre une densité relative et une taille grains supérieures (respectivement 89 % et environ 2 μm). En outre la porosité inter granulaire est quasiment éliminée dans de telles conditions expérimentales. Il est important de signaler que l'ensemble des modifications microstructurales induit une forte diminution de la surface spécifique (mesurée par la méthode SESAM) des échantillons, de 0,6 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> à 0,01 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> lorsque la température de frittage est portée de 1300°C à 1500°C.

Les expériences de dissolution ont été menées en conditions dynamiques dans HNO<sub>3</sub> 2 M à 90°C et avec un débit d'environ 1 mL.h<sup>-1</sup>. L'évolution des pertes de masses non normalisées, ainsi que celle de N<sub>L</sub>(Th) et N<sub>L</sub>(U) sont reportées sur la **Figure 48**.

Sur la base des pertes de masses obtenues, l'avancement de la réaction de dissolution demeure faible pour les échantillons frittés à 1400 et 1500°C (moins de 0,2 % de solide dissous après 18 jours), alors qu'il est nettement supérieur (environ 1,5 %) pour l'échantillon préparé à 1300°C. Une telle différence est imputable à une plus grande réactivité de la pastille frittée à 1300°C (plus grande surface réactive, plus faible granulométrie, plus grande porosité ouverte) par rapport aux deux autres échantillons.



**Figure 48.** Évolution des pertes de masses (A) et des pertes de masses normalisées  $N_L(\text{Th})$  (B) et  $N_L(\text{U})$  (C) lors de la dissolution dans  $\text{HNO}_3$  2 M à 90°C d'échantillons frittés de  $\text{Th}_{0,84}\text{U}_{0,16}\text{O}_2$  préparés à 1300°C ( $\blacktriangle$ ), 1400°C ( $\bullet$ ) et 1500°C ( $\blacksquare$ )

Cependant la normalisation des résultats ne permet pas de « gommer » totalement ces différences, ce qui souligne le rôle potentiellement important joué par d'autres paramètres microstructuraux sur la durabilité chimique. En effet, l'augmentation du taux de densification de 79 à 89 % (entre les échantillons frittés à 1300 et 1500°C) se traduit par une diminution d'un ordre de grandeur de la vitesse de dissolution normalisée. Il est alors possible d'expliquer cette tendance par plusieurs phénomènes pouvant intervenir de manière concomitante. En premier lieu, la densité de joints de grains diminue fortement, corrélativement au grossissement des grains. Par ailleurs, on peut également envisager une augmentation probable de leur cohésion avec l'augmentation de la température. Comme cette interface solide/solide joue un rôle très important lors des relâchements élémentaires [7], ces deux paramètres peuvent donc expliquer les différences observées entre l'échantillon fritté à 1300°C et les deux autres échantillons. Pour les températures supérieures, la plus forte cohésion des joints de grains combinée à la faible surface spécifique (en particulier à 1500°C), peut ralentir les modifications microstructurales attendues à l'interface solide/solution (augmentation de la surface réactive et de la rugosité, création de fissures, déchaussement de grains, etc.), et ainsi retarder l'avancement de la réaction de dissolution, comme cela a été démontré récemment par D. Horlait *et al.* pour des oxydes mixtes Ce<sub>1-x</sub>Ln<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub> [1]. De plus, ce phénomène pourrait expliquer la raison pour laquelle une augmentation des pertes de masses normalisées est observée en fin d'expérience de dissolution pour l'échantillon fritté à 1300°C (**Figure 48**) et, dans une moindre mesure pour celui traité à 1400°C. En effet, une augmentation de la surface réactive en cours de dissolution doit se traduire par la convexité de la courbe  $N_L(i) = f(t)$ , consécutive à un biais dans la normalisation des relâchements élémentaires.

### **III.2. Évolution de la surface réactive en cours de dissolution**

L'étape de normalisation nécessaire pour pouvoir comparer la cinétique de dissolution de matériaux présentant des microstructures différentes est parfois difficilement applicable en raison de l'évolution en cours de dissolution de la surface réactive, ou de la distribution cationique causée par des mécanismes de dissolution différents entre les éléments constituant le solide.

Horlait *et al.* ont ainsi suivi les modifications microstructurales intervenant lors de la dissolution d'échantillons pulvérulents de formules Ce<sub>1-x</sub>Ln<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub> et Th<sub>1-x</sub>Ln<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub> [1]. Pour la majeure partie des échantillons (sauf pour les solides les plus réfractaires, associés à des taux d'incorporation en éléments lanthanides plus faibles), ils ont observé une augmentation

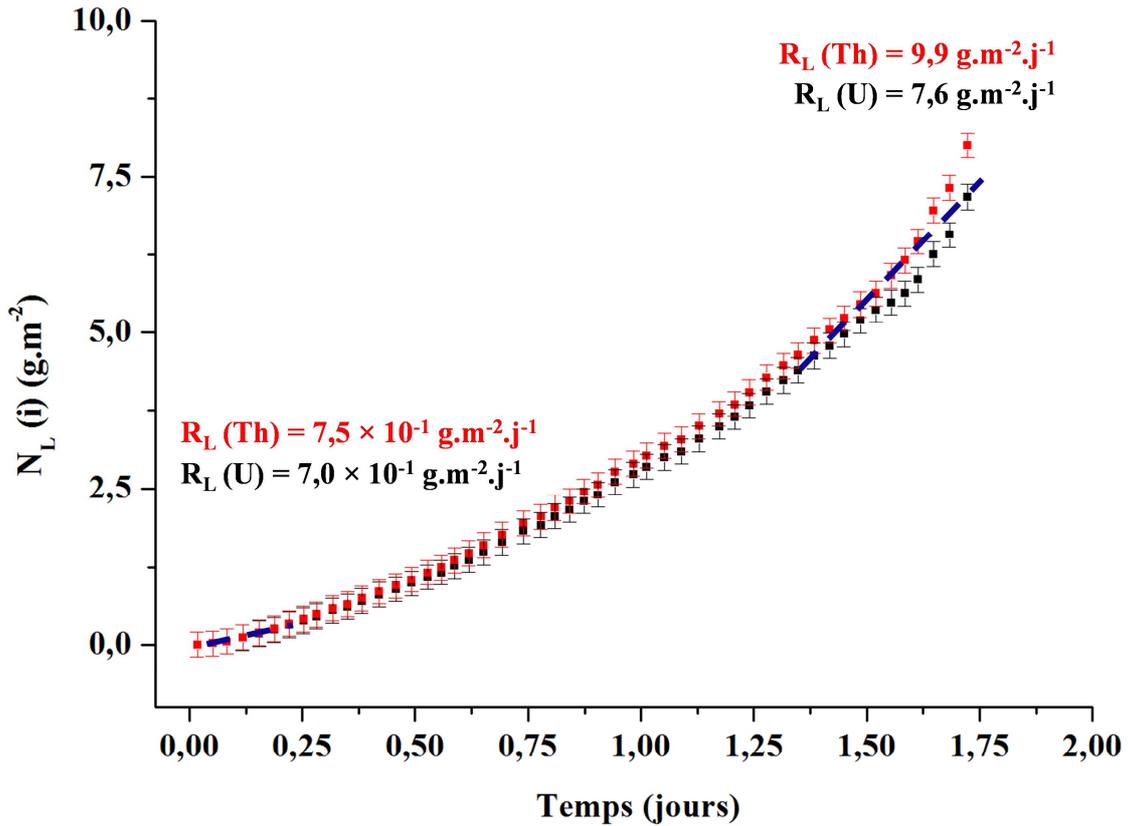
initiale très rapide de la surface spécifique au cours de la dissolution, suivie d'une quasi stabilisation. En moyenne, la surface augmente d'un facteur 5 lorsque 20 % de solide est dissous. Cette observation conduit naturellement à une surestimation des vitesses de dissolution normalisées de l'ordre d'un facteur 5. Les mêmes auteurs ont reporté des comportements similaires sur des échantillons frittés de même composition. Toutefois, pour ces derniers, l'effet semble exacerbé ; l'augmentation de la surface étant plus importante pour une même quantité de solide dissous [1].

Dans le cadre de ce travail, les suivis *operando* de la surface de frittés en cours de dissolution ont été réalisés. De telles études permettent d'identifier des sites particuliers du matériau contribuant de manière significative à sa dissolution [4 ; 33 ; 34]. Dans un premier temps nous nous intéresserons uniquement à l'évolution de la surface réactive. Pour cela, des expérimentations ont donc été menées sur des échantillons homogènes (cf. Chapitre I), de manière à s'affranchir de tout problème lié à l'évolution de la composition durant la dissolution. **L'Équation (7)** doit alors être substituée par **l'Équation (25)**.

$$R_L = \frac{d}{dt \times x_i} \times \left( \frac{\Delta m_i(t)}{S(t)} \right) \quad (25)$$

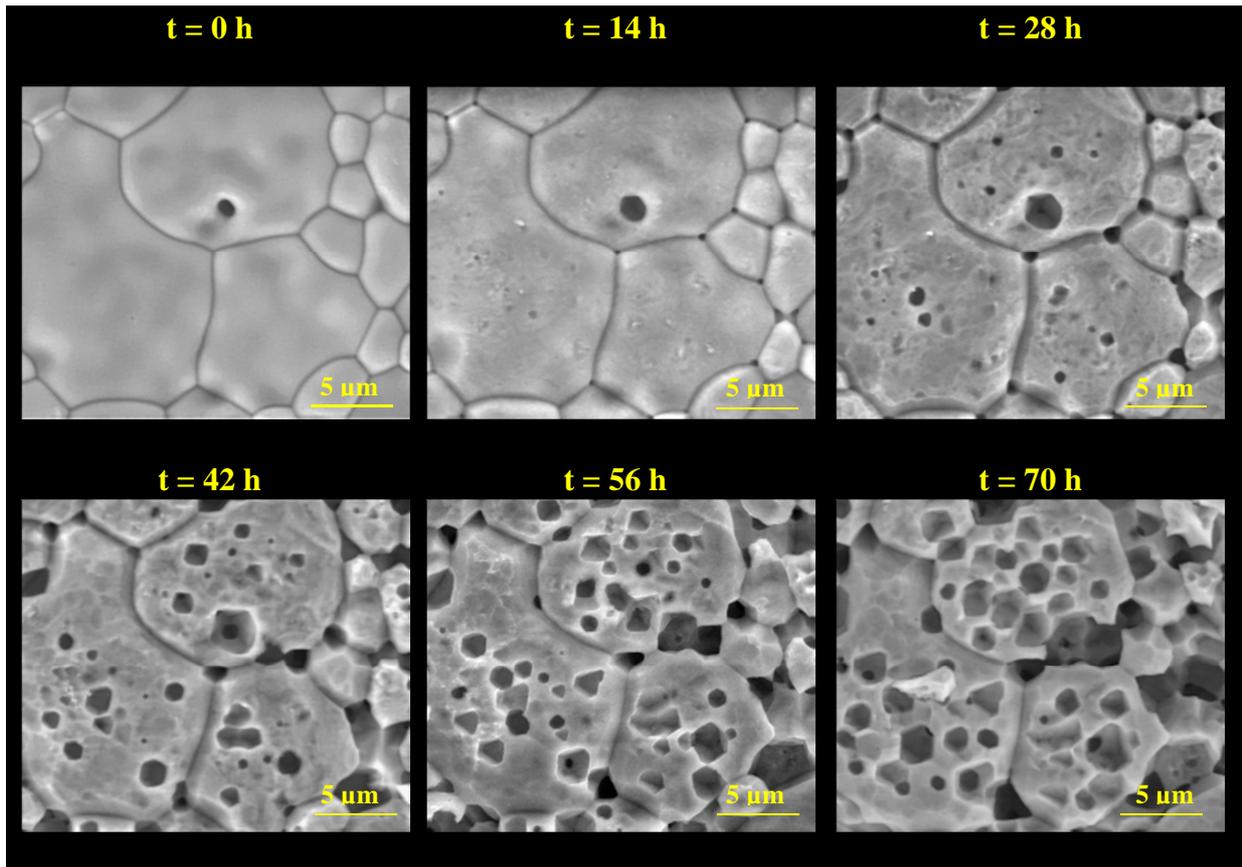
### III.2.1. Cas d'un échantillon fritté de U<sub>0,5</sub>Th<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>

Les résultats obtenus lors de la dissolution d'un échantillon fritté de U<sub>0,5</sub>Th<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> dans HNO<sub>3</sub> 2 M à 90°C en conditions dynamiques sont reportés sur la **Figure 29**. Ils mettent en évidence une augmentation significative de la vitesse de dissolution normalisée dès les premières heures de dissolution. En effet, celle-ci passe de  $(7,5 \pm 0,1) \times 10^{-1}$  à  $(9,9 \pm 0,1)$  g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup>, soit supérieure de plus d'un ordre de grandeur après seulement 34 heures de dissolution. Cette augmentation est observée aussi bien pour le thorium que pour l'uranium. Une telle variation peut être liée à l'augmentation continue de la surface réactive de l'échantillon fritté au cours de la dissolution, ce qui affecte directement la perte de masse normalisée et donc la vitesse de dissolution normalisée. Une telle variation de surface a déjà été reportée par S. Fournier lors de la dissolution de pastilles de MOx (U,Pu)O<sub>2</sub> préparées suivant le procédé MIMAS [28]. Pour de tels solides, une augmentation de la surface réactive d'un facteur 5 a été mise en évidence dès les premiers instants de la dissolution, principalement en raison d'une augmentation de la porosité ouverte de 5 à 32 %.



**Figure 49.** Évolution des pertes de masses normalisées  $N_L(\text{U})$  (■) et  $N_L(\text{Th})$  (■) relevées lors de la dissolution d'un échantillon fritté de  $\text{Th}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{O}_2$  dans  $\text{HNO}_3$  2M à  $90^\circ\text{C}$ .

Afin de mettre en évidence certaines modifications microstructurales intervenant à l'interface solide/solution, l'échantillon fritté de  $\text{Th}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{O}_2$  a été caractérisé par suivi *operando* au cours d'un test de dissolution réalisé dans  $\text{HNO}_3$  2 M à  $90^\circ\text{C}$ . Pour ce faire, l'échantillon a été retiré de la solution à intervalles de temps réguliers (7 heures) puis caractérisé par MEBE sans aucune préparation préalable susceptible de modifier sa surface. Les images enregistrées dans la même zone de l'échantillon sont reportées sur la **Figure 50**.

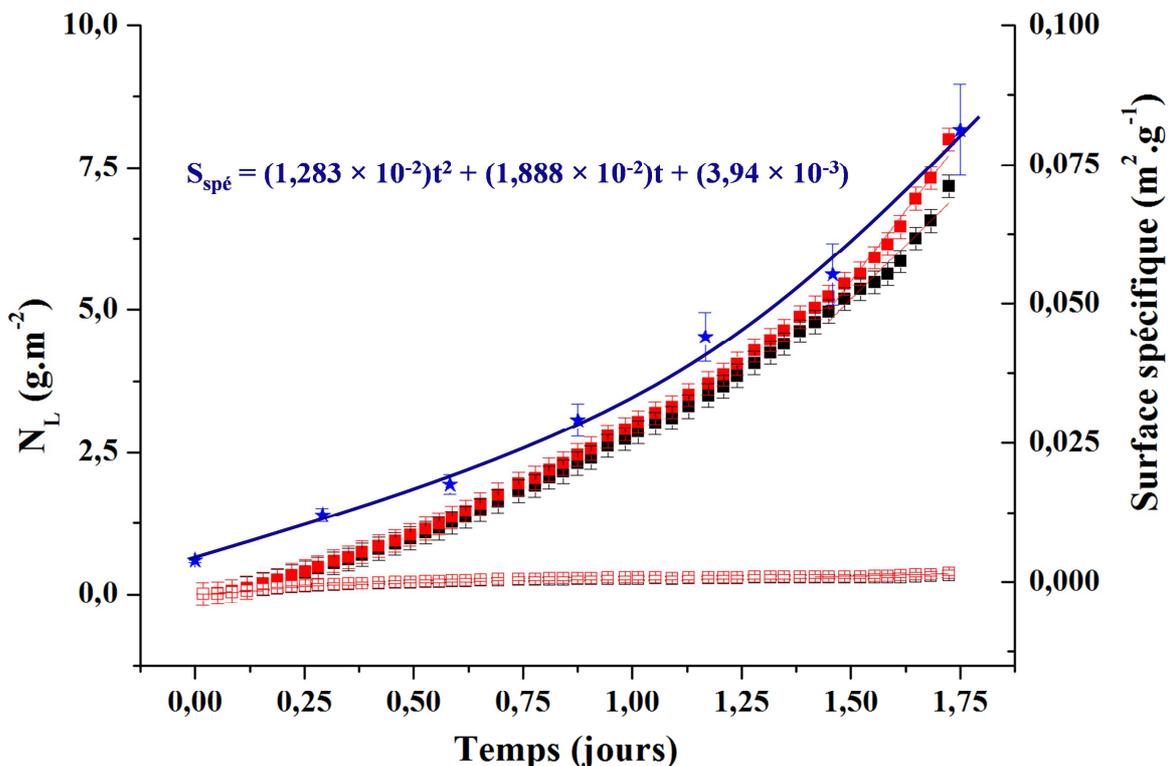


**Figure 50.** Observations par MEBE de la surface d'un échantillon fritté de  $Th_{0,5}U_{0,5}O_2$  en cours de dissolution ( $HNO_3$  2M,  $T=90^\circ C$ ).

D'après ces observations, il apparaît clairement que l'attaque de la surface du matériau par la solution acide intervient de manière totalement hétérogène, mettant en évidence l'existence de zones d'attaques préférentielles. Lors des 21 premières heures de dissolution, la dissolution du matériau intervient majoritairement au niveau des joints de grains et des jonctions triples qui constituent des zones de faiblesse du matériau, en raison de la présence d'une quantité plus importante de défauts ou de la présence potentielle d'impuretés suggérée notamment dans la littérature. [11 ; 35-37]. Simultanément, des puits de corrosion se forment au centre des grains. De manière à évaluer les conséquences de ces modifications microstructurales sur la surface réactive de l'échantillon, cette séquence de clichés MEBE a été utilisée pour appliquer la méthode SESAM après avoir réalisé plusieurs traitements numériques permettant de normaliser la brillance et le contraste des images. Cette méthode est basée sur la détermination d'une distribution surfacique de tailles de pores à partir de chaque image. L'hypothèse réalisée consiste à considérer par la suite que ces pores sont cylindriques, et que leur profondeur est égale à leur diamètre [38]. Il s'agit ensuite de procéder à une

intégration sur l'ensemble de la surface puis du volume de l'échantillon pour calculer la surface développée par l'ensemble de ces pores.

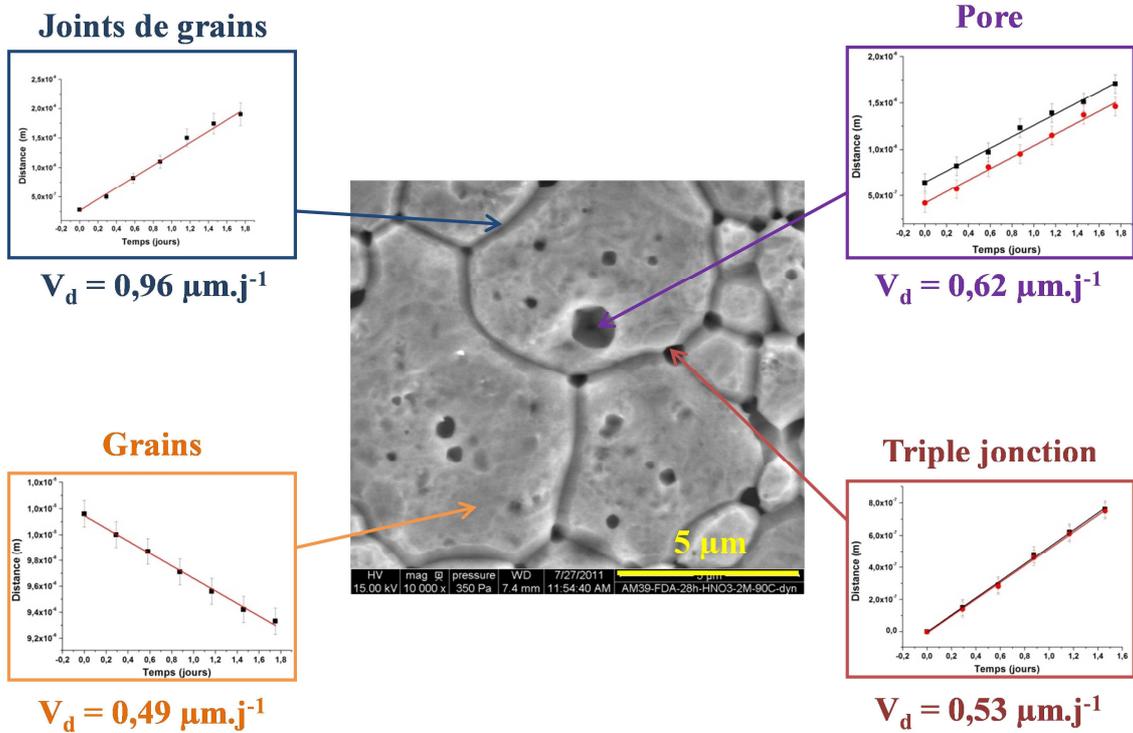
L'évolution de la surface spécifique ainsi obtenue est présentée en **Figure 51** de même que le polynôme du second degré utilisé pour décrire la variation observée en fonction du temps.



**Figure 51.** Évolution des pertes de masses normalisées  $N_L(\text{U})$  (■) et  $N_L(\text{Th})$  (■) relevées lors de la dissolution de  $\text{Th}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{O}_2$  dans  $\text{HNO}_3$  2M à  $90^\circ\text{C}$  et de la surface spécifique déterminée par la méthode SESAM (★). Représentation du polynôme du second degré associé (—) et des pertes de masses normalisées  $N_L(\text{U})$  (■) et  $N_L(\text{Th})$  (■) corrigées en fonction de l'évolution de la surface spécifique.

La prise en compte de l'évolution de la surface *via* l'**Équation (25)** conduit à une évolution quasi linéaire de la perte de masse normalisée et donc à une valeur de  $R_L$  quasi constante et voisine de  $(4,0 \pm 0,1) \times 10^{-1} \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ . Cette valeur, qui apparaît cohérente avec les vitesses non corrigées relevées en début de dissolution lorsque la surface a peu augmenté, confirme que l'augmentation de la vitesse est donc essentiellement liée à l'évolution de la surface réactive de l'échantillon. Par ailleurs, il est important de signaler que l'effet de la variation de surface devient significatif dès 6 heures de dissolution ce qui correspond à seulement 0,12% (en masse) de solide dissous.

Le traitement numérique de la série d'images permet également d'analyser plus précisément les zones d'intérêt sur chaque cliché (joints de grains, pores intra ou inter granulaire, jonctions triples, grains, etc.). Leur évolution permet alors d'accéder aux vitesses de dissolutions de chaque point d'intérêt ( $V_d$ , exprimée en  $m.j^{-1}$ ). Certains résultats sont reportés sur la **Figure 52**.

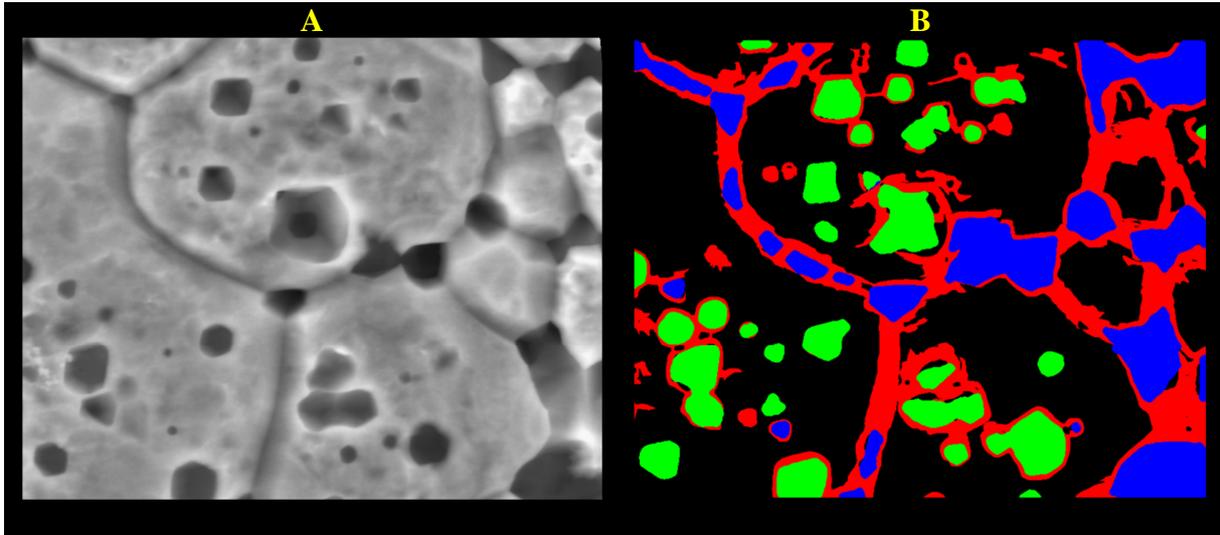


**Figure 52.** Comparaison des vitesses de dissolution des zones d'intérêt de l'échantillon fritté de Th<sub>0,5</sub>U<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> lors de sa dissolution dans HNO<sub>3</sub> 2 M à 90°C.

Ces mesures confirment les observations précédentes. En effet, la vitesse de dissolution des joints de grains est supérieure (d'un facteur 2) à celle des pores et des grains eux-mêmes. En revanche, il n'existe pas de réelle différence entre un pore intra granulaire et une jonction triple ce qui peut paraître surprenant. Par ailleurs, toutes les vitesses demeurent constantes au cours de la dissolution. En outre, la dissolution des pores et des jonctions triples semble se produire de manière isotrope.

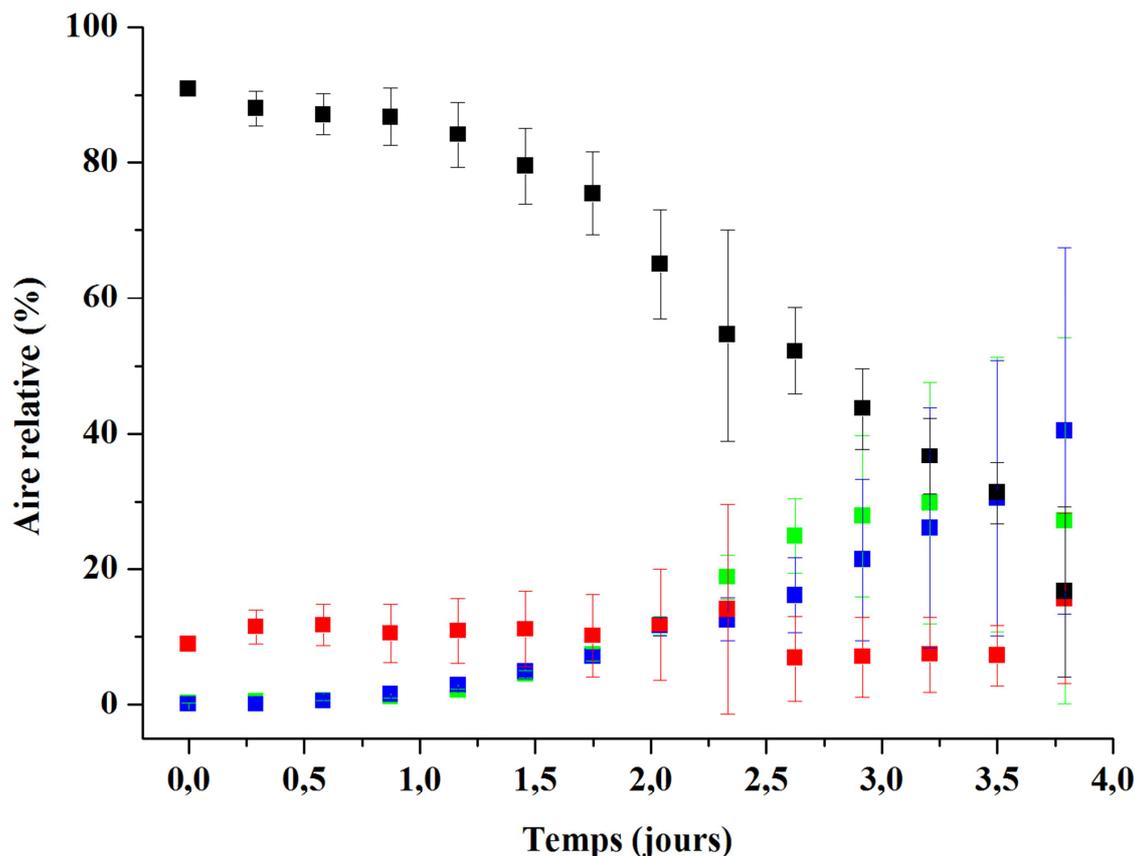
Compte tenu de l'importance des résultats obtenus, une collaboration avec le service d'informatique scientifique du centre de Marcoule a été initiée afin de développer un logiciel capable de reconnaître puis de mesurer automatiquement les zones de dissolutions préférentielles. Ce logiciel SIP2D (Surface's Interest Points Detection for the Dissolution) permet d'accéder à des informations telles que la taille des pores ou leur surface sur un grand

nombre d'images (Annexe I). Une image traitée au moyen du logiciel SIP2D est présentée, à titre d'exemple, sur la **Figure 53**.



**Figure 53.** Traitement d'une image MEBE (A) par le logiciel SIP2D (B). Identification des joints de grains (repérés en rouge), pores intra granulaires (vert), pores inter granulaires (bleu) et grains (noir).

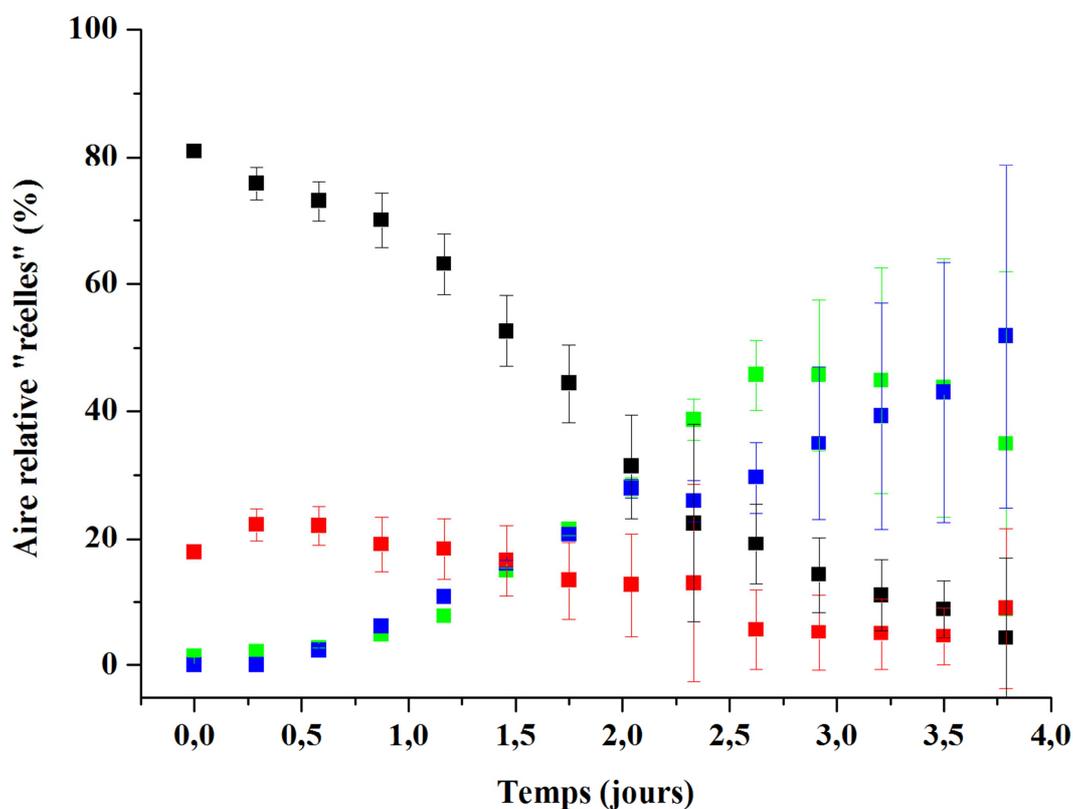
Le programme permet alors d'accéder aux aires des quatre zones d'intérêt (pores intra granulaires, pores inter granulaires, joints de grains et grains) à partir de chaque image et de reconstruire leurs évolutions. Les résultats normalisés par rapport à la surface totale de l'image sont reportés sur la **Figure 54**.



**Figure 54.** Évolution des aires relatives (2D) des zones d'intérêt lors de la dissolution d'un échantillon fritté de Th<sub>0,5</sub>U<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> dans HNO<sub>3</sub> 2 M à 90°C : pores intra granulaires (■), pores inter granulaire (■), joints de grains (■) et grains (■).

L'analyse de ces résultats montre qu'en début de dissolution, la majeure partie de la surface (environ 90 %) est associée aux grains, tandis que les joints de grains représentent 9 % de la surface et les pores intra ou inter granulaires 1 %. Cette répartition évolue de manière significative en cours de dissolution, notamment en raison de l'augmentation très importante de la taille des pores. Ainsi, après 2 jours de dissolution, la répartition s'établit à 65 % de grains, 12 % de joints de grains et 23 % de pores intra ou inter granulaires. Pour des durées de dissolution supérieures, les incertitudes associées aux mesures deviennent très importantes, rendant difficile toute interprétation. Cela provient essentiellement de l'impossibilité pour le logiciel de différencier les zones d'intérêt de manière satisfaisante. Toutefois, l'analyse des résultats montre nettement une augmentation de la contribution des pores en cours de dissolution. Ces résultats indiquent que le développement de la surface réactive est d'abord associé à la dissolution des joints de grains, puis très probablement, dans un second temps, à celle des pores. La diminution de la surface associée aux grains eux-mêmes est directement liée à ces deux contributions.

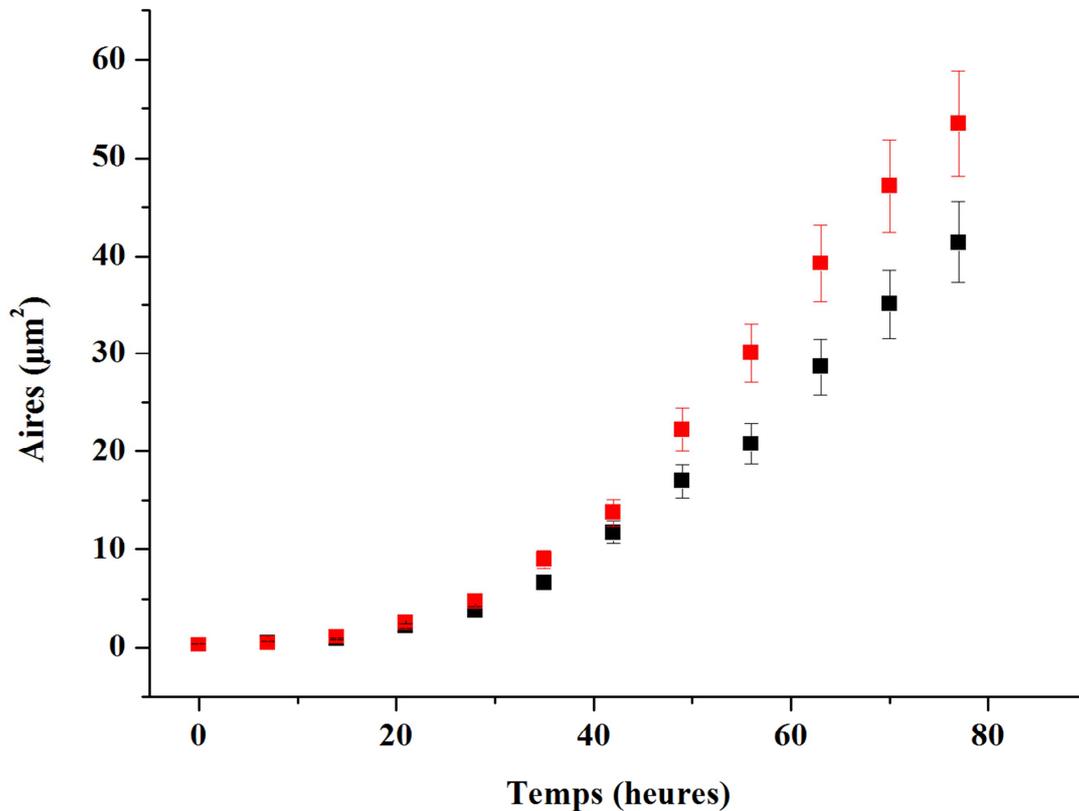
Cependant, la **Figure 54** traduit une vision déformée de la réalité de la surface de l'échantillon. En effet, les aires de chaque zone d'intérêt sont déterminées en fonction de la surface qu'elles occupent par rapport à l'image. Cette « vue en deux dimensions » ne traduit que partiellement l'état de surface de l'échantillon. Pour remédier à ce problème, il convient de faire certaines hypothèses quant à la géométrie des pores et des joints de grains. La première consiste à supposer que les joints de grains présentent une forme de prisme de section triangulaire dont la profondeur est égale à la base. La seconde consiste à dire que les pores sont cylindriques et que leur diamètre est égal à leur profondeur. Il est alors possible de déterminer les aires de chaque zone d'intérêt (**Figure 55**).



**Figure 55.** Évolution des aires « réelles » des zones d'intérêt lors de la dissolution d'un échantillon fritté de Th<sub>0,5</sub>U<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> dans HNO<sub>3</sub> 2 M à 90°C : aires associées aux pores intra granulaires (■), aux pores inter granulaire (■), aux joints de grains (■) et aux grains (■).

Ces résultats montrent clairement que la surface réelle développée par les grains diminue de manière significative en cours de dissolution. Dans le même temps, la surface des joints de grains demeure constante, probablement parce que l'augmentation de leur ouverture (largeur) est compensée par la diminution de leur longueur. Enfin, la surface développée par les pores intra et inter granulaires croît fortement ce qui contribue de manière significative à

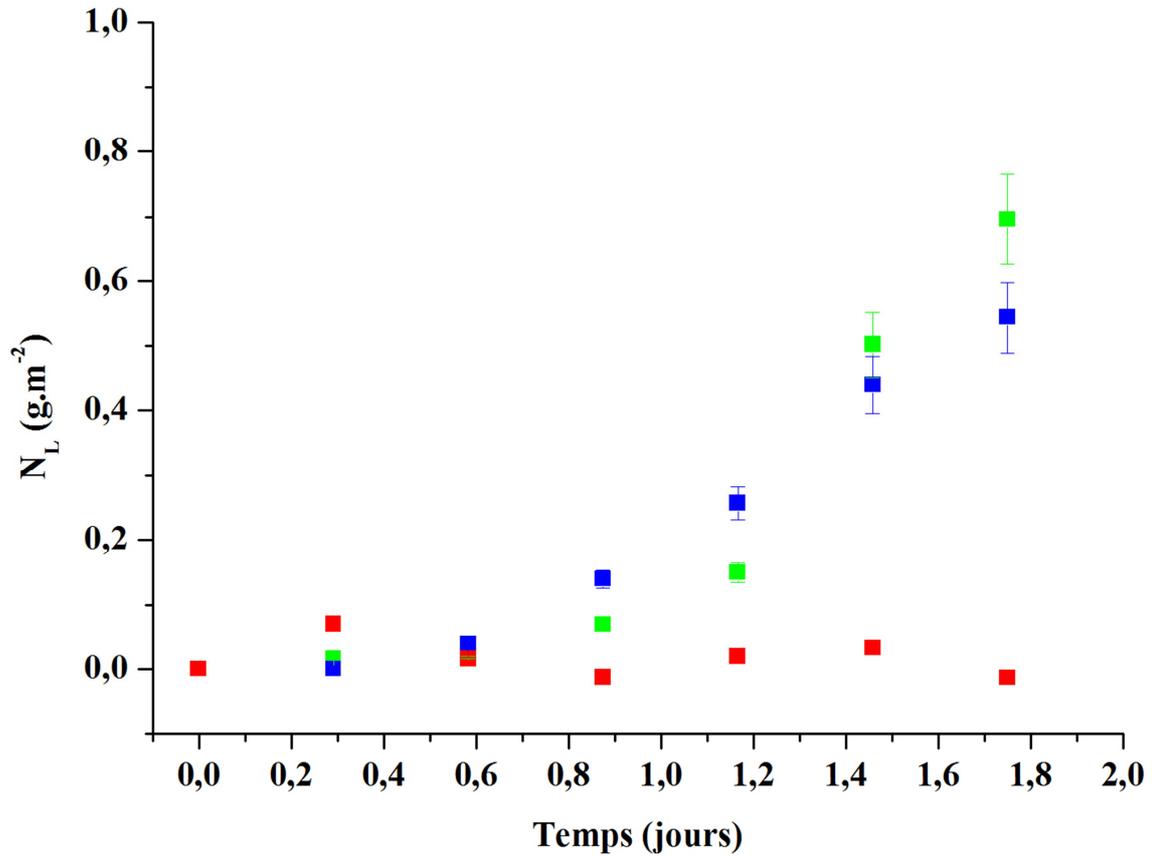
l'augmentation globale de la surface réactive du solide. La comparaison des résultats obtenus par les méthodes SESAM et SIP2D est reportée sur la **Figure 56**.



**Figure 56.** Évolution de la surface réactive sur une même micrographie déterminée par les méthodes SESAM (■) et SIP2D (■).

Les résultats obtenus par ces deux méthodes de corrections sont parfaitement cohérents entre eux (moins de 20% d'écart entre les deux méthodes). En premier lieu, ils permettent de confirmer que l'augmentation de la surface réactive est très majoritairement liée à l'augmentation de la porosité intra et inter granulaire.

L'utilisation de SIP2D et des hypothèses relatives à la géométrie des pores et des joints de grains autorisent la comparaison des pertes de masses normalisées déterminées aux échelles macroscopiques (cf. **Figure 51**) et microscopiques. Pour déterminer les pertes de masse de chaque zone d'intérêt, il est nécessaire de calculer les variations de volume (d'un cylindre ou d'un prisme de section triangulaire) puis les pertes de masse en considérant la masse volumique du matériau dense. Il est alors possible de fournir des pertes de masse normalisées par rapport à la surface totale développée (**Figure 57**).



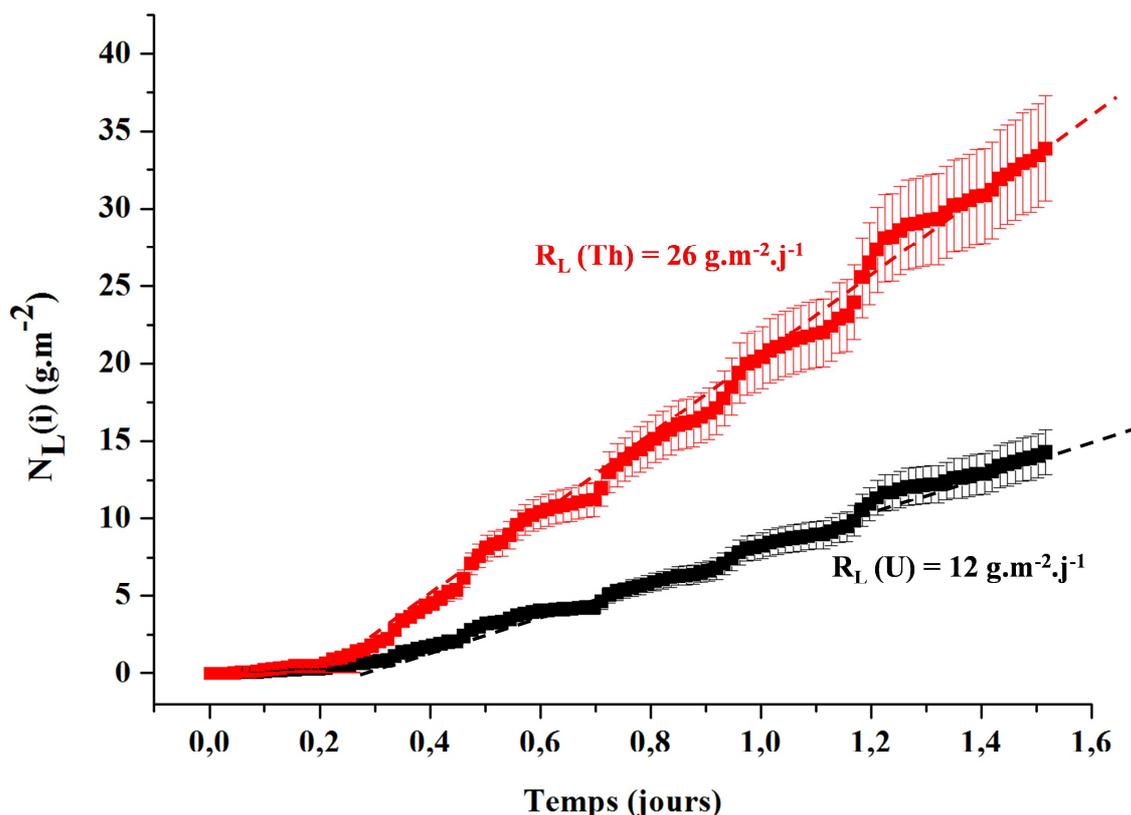
**Figure 57.** Pertes de masse normalisées (exprimées en g.m<sup>-2</sup>) associées aux pores intra granulaires (■), aux pores inter granulaires (■) et aux joints de grains (■).

D'après ces résultats, il apparaît que les joints de grains contribuent à la perte de masse uniquement lors des premières heures de dissolution. En revanche, lorsque la dissolution se prolonge, cette contribution devient minoritaire devant celles associées aux pores intra et inter granulaires.

En conclusion, il apparaît donc que, dans le cas d'un fritté d'oxyde mixte de formulation U<sub>0,5</sub>Th<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>, plusieurs paramètres microstructuraux impactent de manière significative la dissolution du matériau. C'est notamment le cas des joints de grains puis des pores inter et intra granulaires. Pour vérifier si une telle conclusion demeure valable pour des solutions solides plus sensibles aux phénomènes d'oxydo-réduction (car enrichis en uranium), une expérience similaire a été reproduite dans le cas d'une solution solide de composition U<sub>0,75</sub>Th<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>.

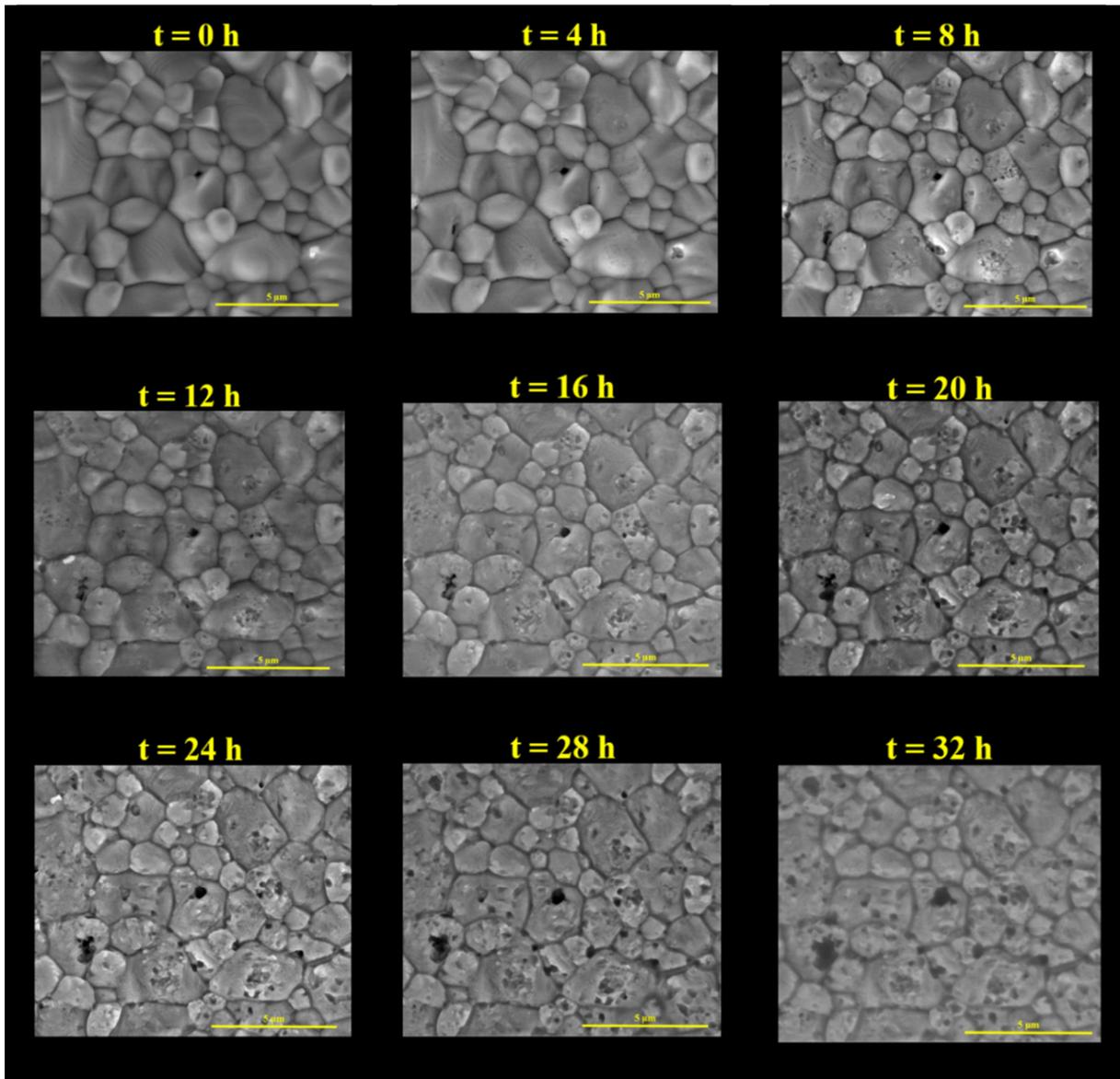
### III.2.2. Cas d'un échantillon fritté de U<sub>0,75</sub>Th<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>

Comme cela vient d'être mentionné, une expérience similaire a donc été conduite sur un échantillon fritté plus riche en uranium (U<sub>0,75</sub>Th<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>). De manière à permettre un suivi *operando* de la dissolution, les conditions de dissolution ont été modifiées : HNO<sub>3</sub> 4 M, température ambiante, conditions dynamiques. Les résultats obtenus sont reportés sur la Figure 58.



**Figure 58.** Évolution des pertes de masses normalisées  $N_L(\text{U})$  (■) et  $N_L(\text{Th})$  (■) relevées lors de la dissolution d'un échantillon fritté de  $\text{U}_{0,75}\text{Th}_{0,25}\text{O}_2$  dans  $\text{HNO}_3$  4 M à  $22^\circ\text{C}$ .

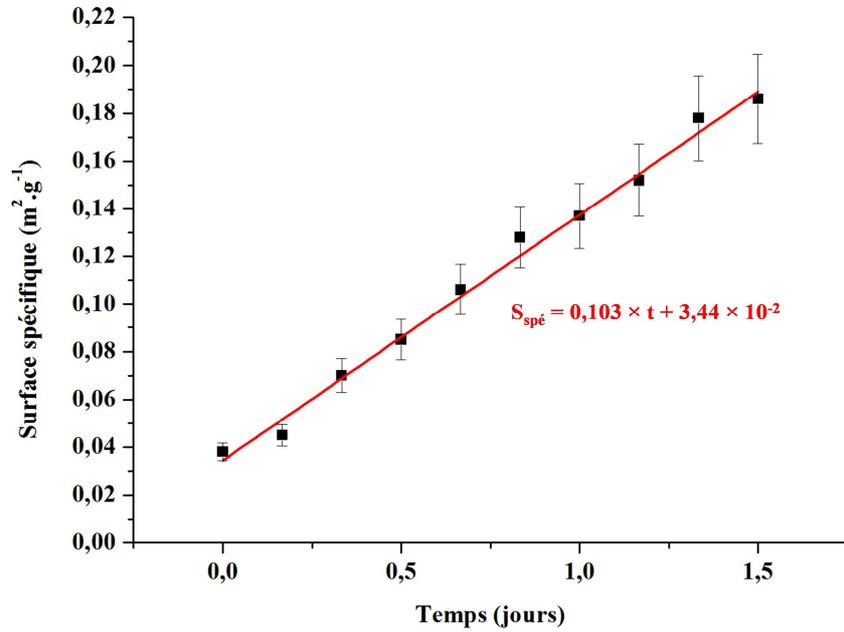
Comme cela a été mentionné pour l'échantillon fritté de  $\text{U}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{O}_2$ , un changement de pente est de nouveau observé après environ 5 heures de dissolution pour l'échantillon fritté de  $\text{U}_{0,75}\text{Th}_{0,25}\text{O}_2$ . Il résulte très probablement d'une augmentation de la surface réactive en cours de dissolution. De manière à vérifier ce point, un suivi *operando* de la surface a été réalisé par MEBE durant 37 heures, en considérant des observations toutes les heures pendant l'intégralité de l'expérience. Une partie des clichés enregistrés est présentée sur la Figure 59.



**Figure 59.** Observations par MEBE ( $\times 10\,000$ ) de la surface d'un échantillon fritté de  $U_{0,75}Th_{0,25}O_2$  au cours de sa dissolution dans  $HNO_3$  4 M à  $22^\circ C$ .

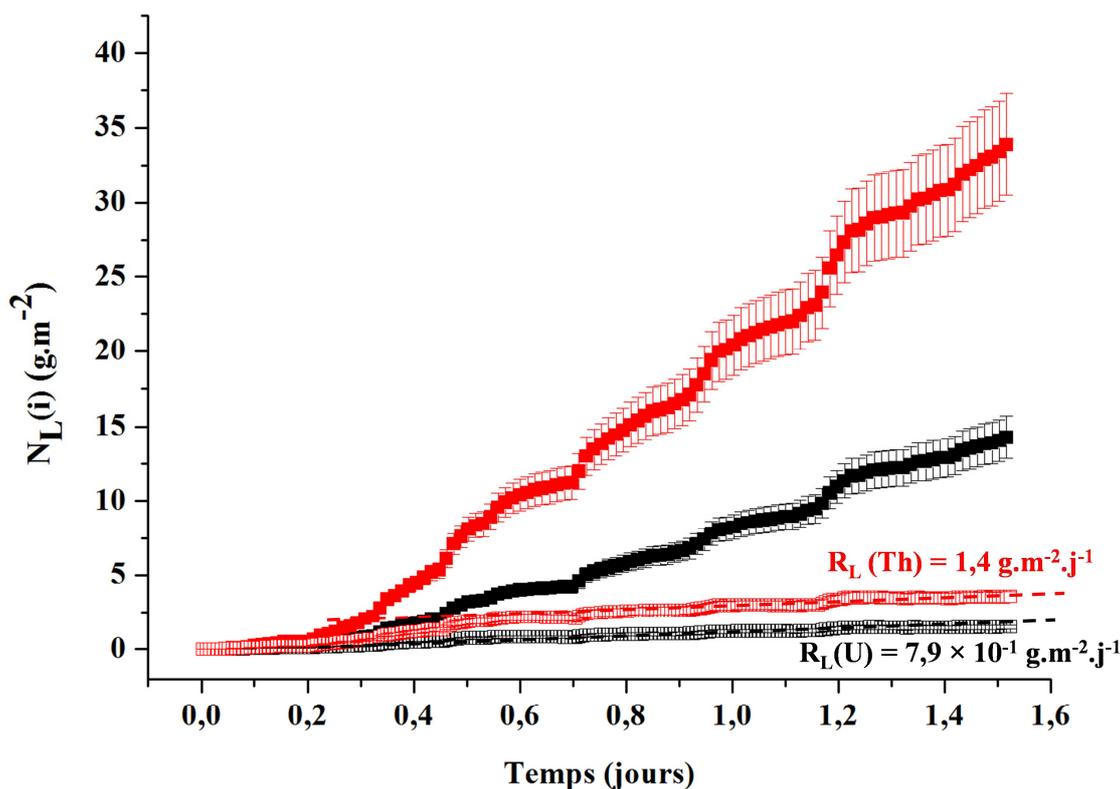
Les micrographies enregistrées montrent une altération relativement homogène de cet échantillon ce qui semble dénoter par rapport à l'échantillon fritté de  $U_{0,5}Th_{0,5}O_2$ . L'attaque préférentielle des zones habituelles (jonction triple, joins de grains, etc.) paraît moins prononcée dans le cas de cet échantillon. Peu de puits de corrosion sont observés tandis que la dissolution des grains paraît davantage uniforme. Ainsi, l'ensemble de ces observations semble conforter l'existence d'une modification du mécanisme de dissolution pour les échantillons les plus chargés en uranium, comme cela a été évoqué dans le chapitre précédent.

La même démarche que celle développée sur l'échantillon fritté de U<sub>0,5</sub>Th<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> a été appliquée sur cet échantillon. Ainsi, la surface réactive de l'échantillon a été suivie en cours de dissolution, en utilisant la méthode SESAM (**Figure 60**).



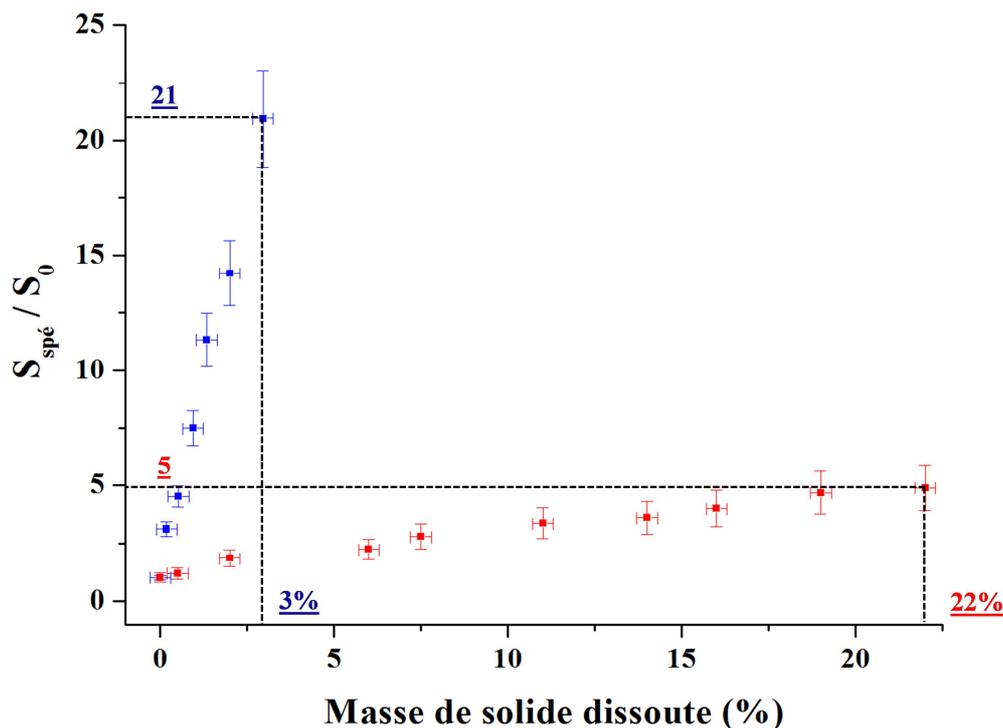
**Figure 60.** Évolution de la surface spécifique déterminée par la méthode SESAM de l'échantillon fritté de U<sub>0,75</sub>Th<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> relevée lors de sa dissolution dans HNO<sub>3</sub> 4 M à 22°C.

Contrairement aux observations précédentes, l'évolution de la surface spécifique est ici linéaire. En utilisant les paramètres de l'équation linéaire traduisant cette augmentation, l'évolution des pertes de masses normalisées a été calculée avec l'Équation (25) et reportées sur la **Figure 61**.



**Figure 61.** Évolution des pertes de masses normalisées  $N_L(U)$  (■) et  $N_L(Th)$  (■) relevées lors de la dissolution d'une pastille de  $U_{0,75}Th_{0,25}O_2$  dans  $HNO_3$  4 M à 22°C et évolution des pertes de masses normalisées  $N_L(U)$  (□) et  $N_L(Th)$  (□) corrigées de l'évolution de la surface réactive.

Cette correction conduit à une diminution d'environ un facteur 20 de la vitesse de dissolution normalisée. Le changement de pente observé après 5 heures de dissolution n'est plus discernable. Avant 5h, soit 1,2 % de la masse totale de l'échantillon, les courbes sont toutes confondues. Cette valeur constitue la limite au-delà de laquelle l'hypothèse de conservation de la même surface au cours du temps perd sa validité. Cette limite atteignait seulement 0,12 % pour le composé  $U_{0,50}Th_{0,50}O_2$ , ce qui démontre que la surface d'un composé plus riche en uranium évolue de manière plus homogène. Pour étayer cette affirmation, la variation du rapport  $S_{sp}/S_0$  en fonction du pourcentage de dissolution est reportée sur la **Figure 62** pour les deux solutions solides étudiées.



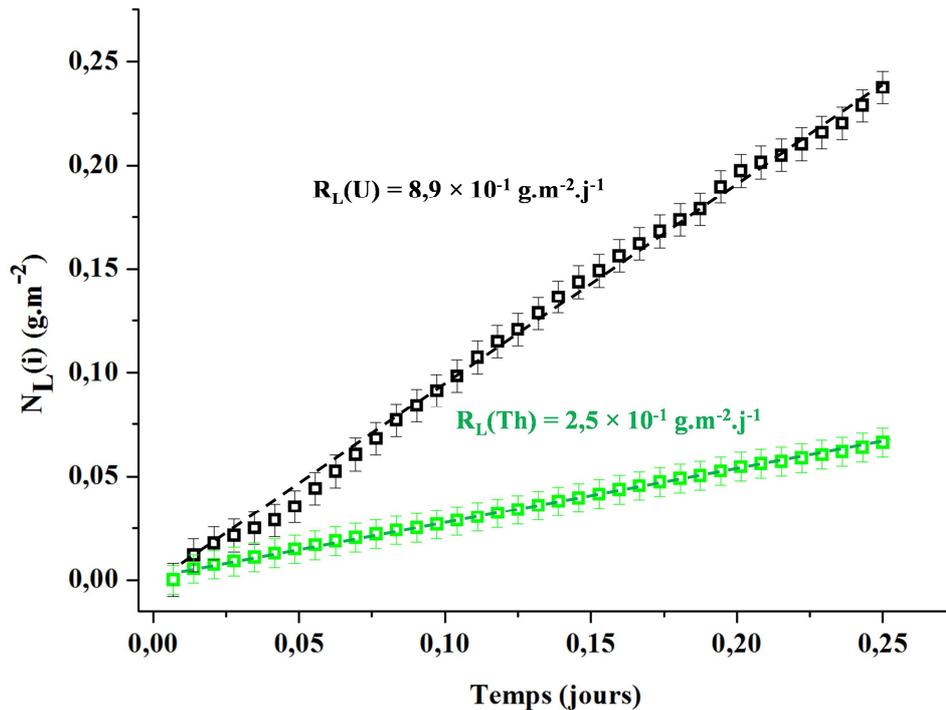
**Figure 62.** Variation du rapport  $S_{spé}/S_0$  en fonction du pourcentage de solide dissous, déterminé lors de la dissolution d'échantillons frittés de  $U_{0,5}Th_{0,5}O_2$  (■) et de  $U_{0,75}Th_{0,25}O_2$  (■).

La comparaison des deux systèmes montre clairement une différence en termes d'évolution de surface en cours de dissolution. En effet, la dissolution de  $U_{0,5}Th_{0,5}O_2$  laisse apparaître une variation rapide et très marquée du rapport  $S_{spé}/S_0$  (facteur 21 pour seulement 3 % de matériau dissous). Comparativement, la dissolution de  $U_{0,75}Th_{0,25}O_2$  conduit à un changement beaucoup moins rapide puisqu'une augmentation d'un facteur 5 est seulement relevée lorsque près d'un quart du matériau est dissous. Comme cela a déjà été mentionné, ces résultats confortent l'hypothèse selon laquelle un changement de mécanisme prépondérant est observé lorsque le taux d'incorporation en uranium augmente significativement au sein de la solution solide (cf. Chapitre II).

Il est important de signaler que pour l'ensemble des expériences de dissolution décrites dans les autres chapitres, les vitesses de dissolution normalisées ont été déterminées avant cette limite de manière à s'affranchir de tout problème lié à l'augmentation de la surface réactive pour des solides de même composition.

### III.3. Influence de l'hétérogénéité cationique

Pour compléter les expérimentations réalisées sur des solides homogènes, des tests de dissolution ont été menés en conditions dynamiques en milieu nitrique à température ambiante sur des échantillons présentant une homogénéité dégradée (préparés par mélange de poudres, cf. Chapitre I). Pour ces tests, la concentration en HNO<sub>3</sub> a varié entre 0,1 et 4 M. Les résultats obtenus dans HNO<sub>3</sub> 4 M sont reportés sur la **Figure 63** à titre d'exemple.



**Figure 63.** Évolution des pertes de masses normalisées  $N_L(U)$  (■) et  $N_L(Th)$  (■) relevées lors de la dissolution d'un échantillon fritté  $U_{0,75}Th_{0,25}O_2$  présentant une hétérogénéité importante dans HNO<sub>3</sub> 4 M à  $T = 22^\circ\text{C}$ .

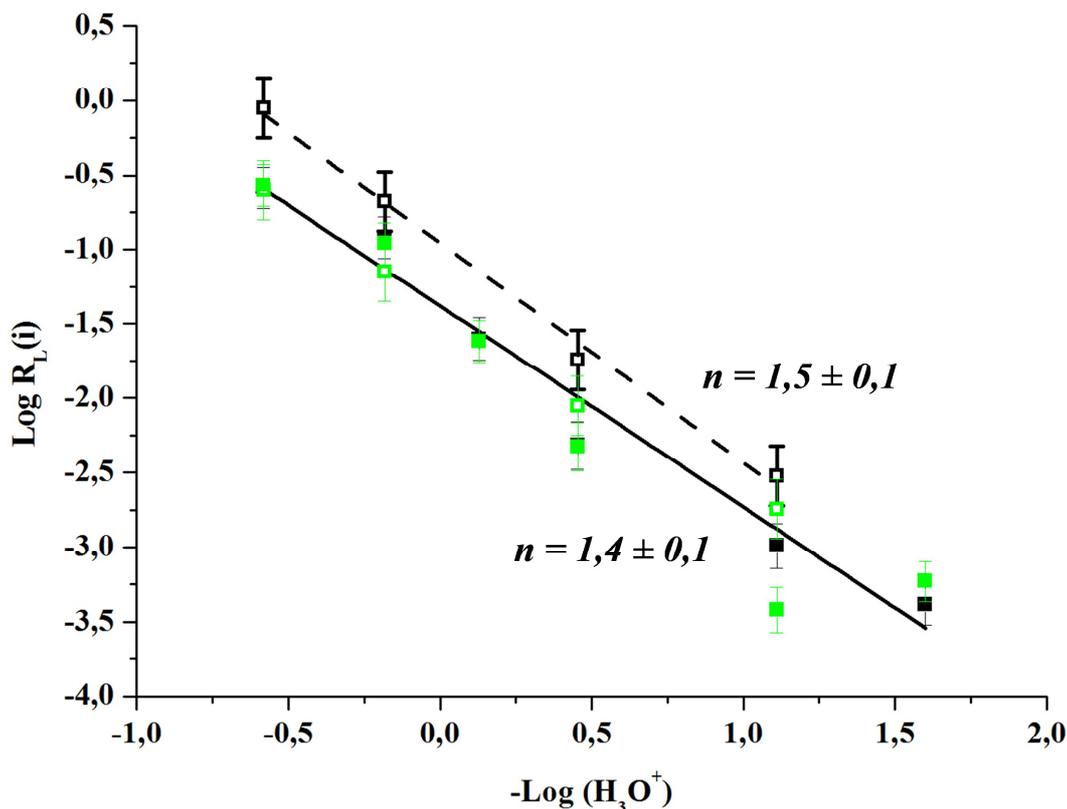
D'après ces résultats, les vitesses de dissolution normalisées s'établissent à  $(8,9 \pm 0,1) \times 10^{-1} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  et à  $(2,5 \pm 0,1) \times 10^{-1} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  respectivement pour l'uranium et le thorium. Cela conduit à un rapport de congruence ( $r = R_L(Th)/R_L(U)$ ) de 0,28, caractéristique d'une dissolution incongruente. Toutefois, cette différence relevée dans les relâchements élémentaires tend à se réduire lorsque l'acidité de la solution diminue (**Tableau 22**).

**Tableau 22.** Vitesses de dissolution normalisées (exprimées en g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup>) relevées lors de la dissolution d'échantillons frittés « hétérogènes » de U<sub>0,75</sub>Th<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> à température ambiante dans plusieurs milieux nitriques et rapports de congruence  $r = R_L(\text{Th})/R_L(\text{U})$  associés

Concentrations	4 M	2 M	0,5 M	0,1 M
$R_L(\text{U})$	$(8,9 \pm 0,5) \times 10^{-1}$	$(2,1 \pm 0,1) \times 10^{-1}$	$(1,8 \pm 0,1) \times 10^{-2}$	$(2,9 \pm 0,2) \times 10^{-3}$
$R_L(\text{Th})$	$(2,5 \pm 0,1) \times 10^{-1}$	$(7,1 \pm 0,5) \times 10^{-2}$	$(8,9 \pm 0,7) \times 10^{-3}$	$(1,8 \pm 0,1) \times 10^{-3}$
$r$	<b>0,28 ± 0,03</b>	<b>0,34 ± 0,04</b>	<b>0,49 ± 0,07</b>	<b>0,62 ± 0,08</b>

Contrairement aux solutions solides homogènes, l'augmentation de l'acidité conduit donc à l'existence d'une dissolution incongruente. Ce résultat peut être expliqué par l'oxydation de l'uranium (IV) en uranium (VI), laquelle est bien plus rapide lorsque l'acidité du milieu augmente (cf. chapitre II). Le relâchement de l'uranium est d'autant plus impacté par la présence de zones enrichies en uranium que le milieu nitrique utilisé pour réaliser les tests de dissolution est concentré. À l'inverse, les zones appauvries en uranium conservent leur caractère réfractaire (comme cela a été démontré dans le chapitre II) conduisant à une plus grande différence entre les zones enrichies en uranium et les zones appauvries au sein du matériau. Il en résulte alors un relâchement plus important d'uranium, se traduisant par une dissolution incongruente d'un point de vue macroscopique.

Afin d'étayer cette affirmation, la variation du  $\log R_L(\text{U})$  en fonction de  $-\log(\text{H}_3\text{O}^+)$  est reportée sur la **Figure 64**. La régression linéaire des vitesses obtenues dans les différents milieux acides conduit à une valeur de l'ordre partiel de réaction par rapport à l'activité du proton nettement supérieure à 1, très proche de celles reportées pour les échantillons pulvérulents et frittés de solutions solides homogènes (cf. Chapitre II). Comme cela a déjà été évoqué, une telle valeur de l'ordre partiel suggère que la vitesse de dissolution de ces matériaux est gouvernée par l'oxydation rapide d'U(IV) en U(VI) à l'interface solide/solution conduisant au relâchement plus rapide des ions constitutifs du solide vers la solution. Cependant, même si les pentes sont comparables, les vitesses de dissolution des solides hétérogènes sont supérieures d'un facteur 5 par rapport à celles relevées pour des échantillons homogènes (cf. Chapitre II).



**Figure 64.** Variation de  $\log(R_L(U))$  en fonction de  $-\log(H_3O^+)$  relevée lors de la dissolution d'un échantillon hétérogène (U : ■, Th : ■) de  $U_{0,75}Th_{0,25}O_2$  en milieu nitrique à température ambiante. (Rappel des valeurs pour le composé homogène U : ■, Th : ■).

Dans le but d'analyser de manière plus fine l'effet de l'hétérogénéité cationique sur la dissolution des échantillons frittés, une étude plus large a donc été entreprise sur des oxydes  $U_{0,5}Th_{0,5}O_2$ , fabriqués selon les 5 méthodes de synthèse (dénommées axes) décrites dans le premier chapitre.

Comme cela a été présenté dans le premier chapitre, la description des 5 axes de synthèse retenus pour cette étude est rappelée ci-dessous :

-Axe (I) : préparation des solutions solides à partir de solutions solides d'oxalates préparées par voie hydrothermale (150°C, 7 jours) calcinées à 500°C sous atmosphère Ar/H<sub>2</sub> afin d'éviter l'oxydation de l'U(IV) en U(VI). Les solutions solides d'oxydes sont alors obtenues par calcination à 500°C pendant 4 heures sous atmosphère réductrice ;

- Axe (II) : préparation des solutions solides à partir de solutions solides d'oxalates préparées par précipitation à température ambiante puis calcinées à 500°C sous atmosphère Ar/H<sub>2</sub> afin d'éviter l'oxydation de l'U(IV) en U(VI). L'intérêt de ces deux premières

méthodes réside dans la préparation de solides présentant une distribution cationique homogène, mais présentant des morphologies différentes : cristallites agglomérées de grandes tailles (environ 50  $\mu\text{m}$ ) pour l'axe (I) et particules de tailles plus petites présentant une forte dispersion granulométrique pour l'axe (II) ;

- Axe (III) : préparation par mélange d'oxalates précipités séparément puis mélangés dans les proportions souhaitées préalablement à leur calcination à 500°C.

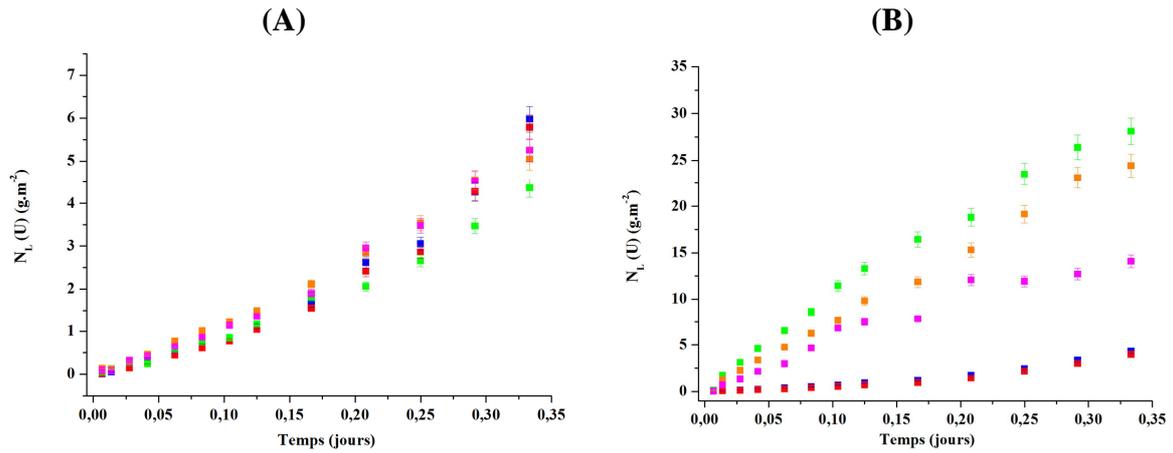
- Axe (IV) : préparation des oxydes mixtes par mélange de poudres d'oxyde d'uranium et d'oxyde de thorium préalablement calcinées à 500°C sous atmosphère Ar/H<sub>2</sub> ;

- Axe (V) : préparation des oxydes mixtes par mélange de poudres d'oxyde d'uranium et d'oxyde de thorium préalablement calcinées à 1000°C sous atmosphère Ar/H<sub>2</sub> ;

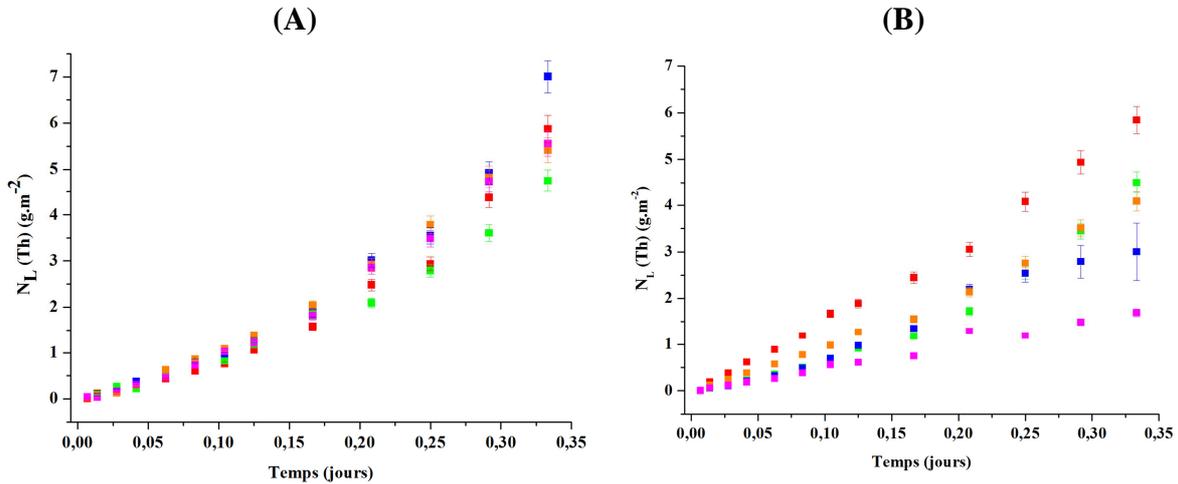
Sur une série d'échantillons complémentaires, une étape de broyage mécanique (25 minutes, 30 Hz) a également été introduite après la synthèse des oxalates et après la transformation en oxydes afin de modifier significativement la microstructure et la distribution cationique au sein des échantillons (cf chapitre I) mais aussi d'améliorer l'efficacité du frittage lors de l'étape ultime de densification. De manière à éviter l'impact d'autres paramètres sur la dissolution des matériaux, les étapes de calcination, de pastillage et de frittage sont demeurées identiques pour l'ensemble des échantillons préparés.

L'étape de caractérisation successive au frittage a démontré que les échantillons non broyés préparés par les axes I, II présentaient une meilleure homogénéité que ceux issus des axes III, IV et V. Par ailleurs, l'étape de broyage, réalisée sur certains échantillons permet d'atténuer les différences initiales pour les échantillons préparés par les axes III et IV.

Pour l'ensemble de ces échantillons, les expériences de dissolution ont été menées en parallèle dans HNO<sub>3</sub> 2 M, à 90°C et en conditions statiques. Les pertes de masses normalisées, sont regroupées sur les **Figure 65** et **Figure 66**, alors que les vitesses de dissolution correspondantes sont compilées dans le **Tableau 23**.



**Figure 65.** Évolution des pertes de masses normalisées  $N_L(U)$  observées lors de la dissolution dans HNO<sub>3</sub> 2 M à 90°C d'échantillons frittés de Th<sub>0,5</sub>U<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> préparés par différents axes : axe V (■), axe IV (■), axe III (■), axe II (■) et axe I (■) et ayant subi des étapes de broyage préalable à l'étape de frittage (A) ou non (B).



**Figure 66.** Évolution des pertes de masses normalisées  $N_L(Th)$  observées lors de la dissolution dans HNO<sub>3</sub> 2 M à 90°C d'échantillons frittés de Th<sub>0,5</sub>U<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> préparés par différents axes : axe V (■), axe IV (■), axe III (■), axe II (■) et axe I (■) et ayant subi des étapes de broyage préalable à l'étape de frittage (A) ou non (B).

**Tableau 23.** Vitesses de dissolution normalisées  $R_{L,0}(U)$  et  $R_{L,0}(Th)$  (exprimées  $g.m^{-2}.j^{-1}$ ) mesurées lors de la dissolution d'échantillons frittés de Th<sub>0,5</sub>U<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> dans HNO<sub>3</sub> 2 M à T=90°C pour les 5 axes de synthèse et ayant subi, ou non, une étape de broyage et rapports de congruence  $r = R_L(U)/R_L(Th)$  associés.

Broyage	Axe	$R_{L,0}(U)$	$R_{L,0}(Th)$	$r$
Non	<i>I</i>	6,9 ± 0,1	6,7 ± 0,2	<b>1,03 ± 0,05</b>
	<i>II</i>	5,3 ± 0,2	6,9 ± 0,4	<b>0,77 ± 0,08</b>
	<i>III</i>	108 ± 3	15,9 ± 0,5	<b>6,79 ± 0,41</b>
	<i>IV</i>	76,9 ± 2,6	10,2 ± 0,3	<b>7,53 ± 0,49</b>
	<i>V</i>	56,6 ± 3,3	4,8 ± 0,2	<b>11,79 ± 1,23</b>
Oui	<i>I</i>	9,3 ± 0,3	10,5 ± 0,3	<b>0,89 ± 0,06</b>
	<i>II</i>	7,6 ± 0,3	7,6 ± 0,3	<b>1,00 ± 0,08</b>
	<i>III</i>	8,9 ± 0,4	9,0 ± 0,5	<b>0,99 ± 0,11</b>
	<i>IV</i>	12,5 ± 0,4	12,8 ± 0,4	<b>0,98 ± 0,06</b>
	<i>V</i>	10,8 ± 0,3	10,4 ± 0,4	<b>1,04 ± 0,07</b>

Pour les échantillons n'ayant pas subi d'étape de broyage préalable au frittage, la vitesse de dissolution normalisée calculée à partir du relâchement de l'uranium augmente d'un ordre de grandeur entre les axes (I-II) d'une part, et (III-IV-V) d'autre part. Cette observation apparaît en très bon accord avec les résultats issus des cartographies X-EDS (cf. **Figure 18**) qui suggèrent une homogénéité cationique largement améliorée pour les deux premiers axes étudiés. Par ailleurs, la comparaison des résultats obtenus pour le thorium montre des vitesses de dissolution normalisées  $R_{L,0}(Th)$  équivalentes quelle que soit la méthode de préparation retenue. La nette différence observée dans le cas de l'uranium résulte donc de la dissolution préférentielle des zones enrichies en uranium (présentes au sein des échantillons frittés issus des axes III, IV et V). La dissolution apparaît alors congruente pour les solides préparés par les deux premiers axes (I et II), mais nettement incongruente ( $r > 3$ ) pour les trois autres axes (III, IV et V). En outre, les zones préférentielles de dissolution sont associées à des teneurs en uranium supérieures à la composition moyenne au sein du solide. Il est donc très probable que les résultats obtenus soient la conséquence d'un biais dans la normalisation effectuée par rapport à la composition chimique du matériau. Ce problème sera abordé, par la suite, dans le manuscrit.

Par ailleurs, lorsqu'on introduit une étape de broyage dans le procédé de fabrication des échantillons frittés, les vitesses de dissolution sont voisines (entre 7,6 et 12,5 g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup>), quelle que soit la méthode de synthèse retenue. Cela constitue une forte diminution de la vitesse de dissolution normalisée pour les synthèses entreprises à partir des axes III, IV et V, comme en attestent les résultats consignés dans le **Tableau 24**. À titre d'exemple, l'étape de broyage induit une réduction d'un facteur 6 de la vitesse de dissolution pour l'échantillon préparé selon l'axe IV.

**Tableau 24.** Rapports des vitesses de dissolution normalisées  $R_{L,0}(U)$  et  $R_{L,0}(Th)$  obtenus pour les échantillons broyés (B) et non-broyés (NB) déterminés lors de la dissolution d'échantillons frittés de Th<sub>0,5</sub>U<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> dans HNO<sub>3</sub> 2 M à 90°C pour les 5 axes de synthèses.

AXES	$R_{L,0}(U)_{NB}/R_{L,0}(U)_B$	$R_{L,0}(Th)_{NB}/R_{L,0}(Th)_B$
I	0,74 ± 0,04	0,64 ± 0,04
II	0,70 ± 0,06	0,91 ± 0,09
III	12,13 ± 0,92	1,77 ± 0,16
IV	6,15 ± 0,42	0,80 ± 0,05
V	5,24 ± 0,46	0,46 ± 0,04

Les résultats obtenus confirment que les méthodes de préparation des échantillons par coprécipitation oxalique conduisent à des solides dont la durabilité chimique est supérieure à ceux préparés à partir d'un mélange de poudres, ce qui était attendu compte tenu de l'homogénéité initiale de ces échantillons. Ainsi, il apparaît que l'étape de broyage présente un effet limité pour ces échantillons (cf. **Figure 18**).

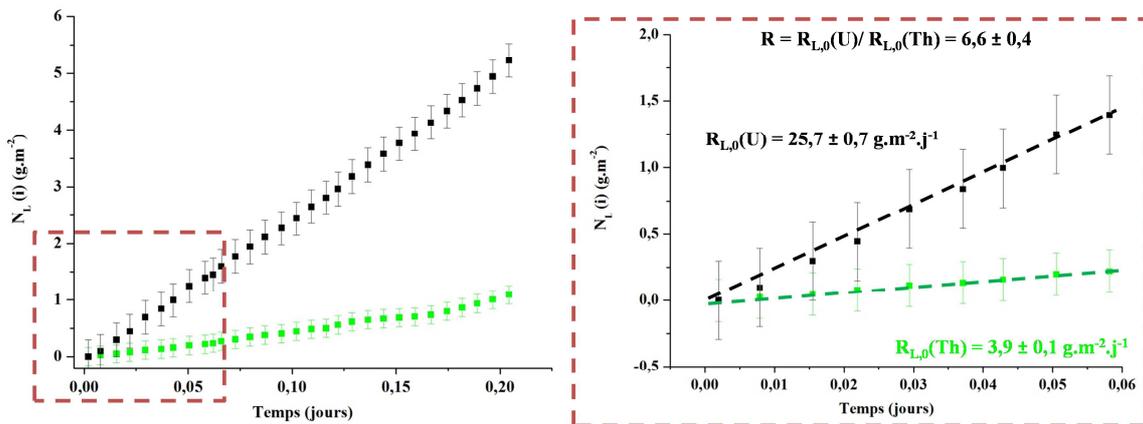
Ainsi, la fabrication d'échantillons par coprécipitation initiale permet de s'affranchir d'étapes de broyage qui peuvent s'avérer contraignantes notamment à travers les risques de contamination qu'elles induisent lors de la manipulation d'échantillons pulvérulents radioactifs. Cependant dans l'optique d'un procédé où le mélange de poudres est nécessaire, l'étape de broyage des échantillons permet de « gommer » les problèmes d'hétérogénéité inhérents à la méthode de synthèse.

### III.4. Évolution de l'interface solide/solution lors de la dissolution d'un échantillon fritté hétérogène

Dans le but de vérifier les hypothèses envisagées pour expliquer la nature incongruente de la dissolution, des expériences de suivi de dissolution ont été réalisées sur des composés hétérogènes (Axe IV). Ces solides présentent des hétérogénéités locales de composition dont l'évolution peut fausser la détermination de la vitesse de dissolution normalisée. L'Équation (7) doit alors être substituée par l'Équation (26).

$$R_L = \frac{d}{dt} \times \left( \frac{\Delta m_i(t)}{S(t) \times x_i(t)} \right) \quad (26)$$

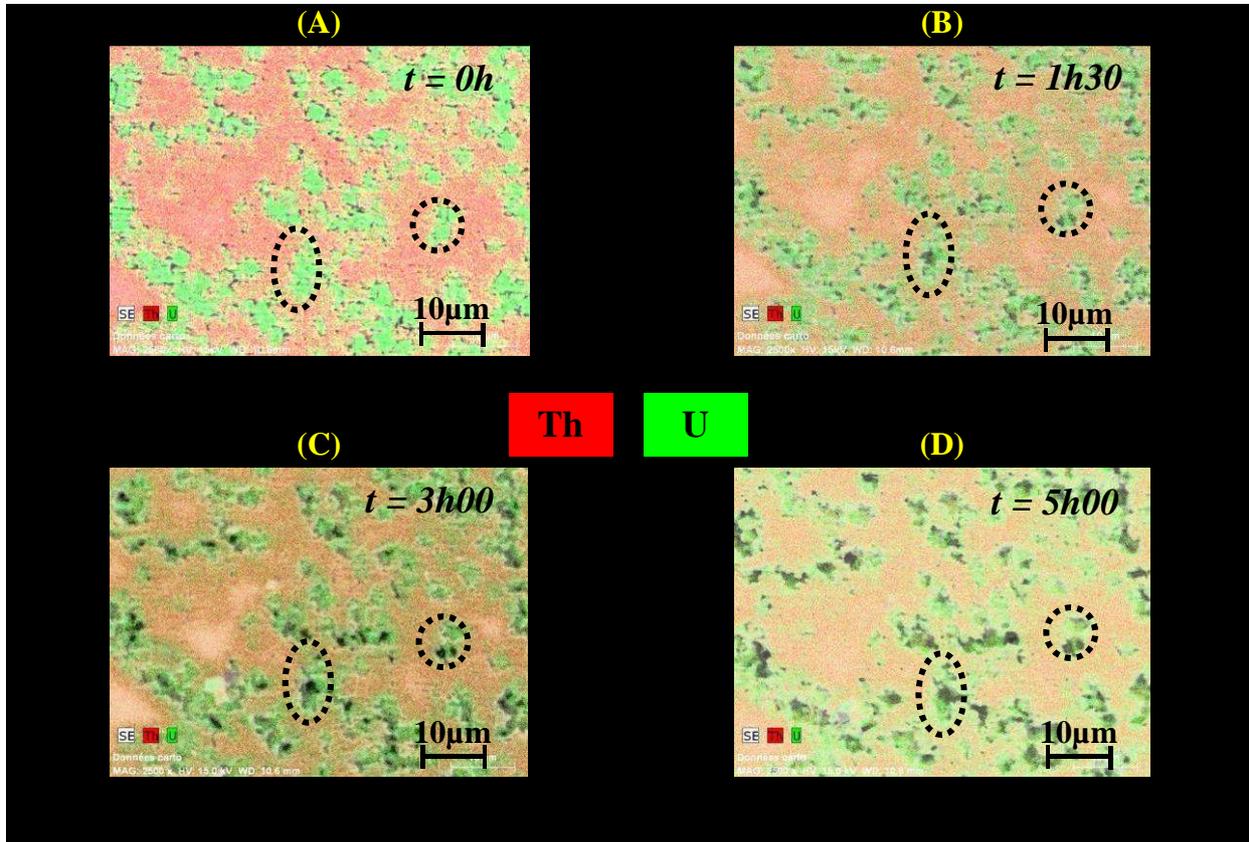
Les expériences de dissolution ont été menées en conditions dynamiques à température ambiante et dans HNO<sub>3</sub> 2 M. L'évolution de la perte de masse normalisée du matériau est représentée sur la Figure 67.



**Figure 67.** Évolution des pertes de masses normalisées  $N_L(U)$  (■) et  $N_L(Th)$  (■) relevées lors de la dissolution d'un échantillon fritté de  $Th_{0,5}U_{0,5}O_2$  dans  $HNO_3$  2 M à température ambiante.

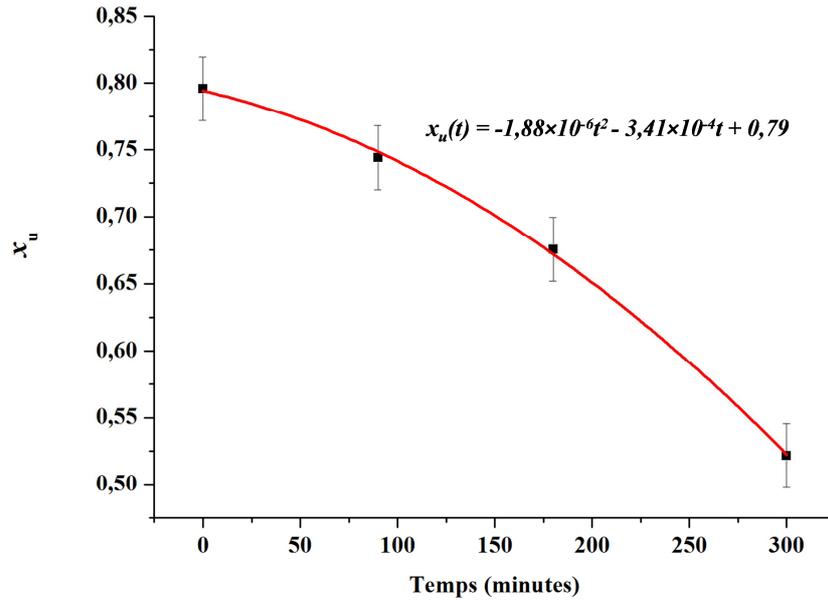
Le calcul des vitesses de dissolution normalisées fait apparaître une dissolution rapide et clairement incongruente ( $r = R_L(U)/R_L(Th) = 6,6 \pm 0,4$ ) ce qui est en très bon accord avec les observations précédentes réalisées sur des solides très hétérogènes. Il est alors possible que la dissolution apparaisse incongruente à cause de biais dans le calcul liés aux variations de fractions massiques élémentaires au sein du solide en cours de dissolution. Afin de vérifier cette hypothèse, des expérimentations *operando* ont été entreprises sur cet échantillon.

L'échantillon a été retiré du réacteur de dissolution à intervalles de temps réguliers, rincé à l'eau, séché, puis observé par MEBE de manière à réaliser une cartographie X-EDS d'une zone préalablement choisie. Toutes les cartographies, dont certaines sont présentées sur la **Figure 68**, ont donc été effectuées sur une zone identique.



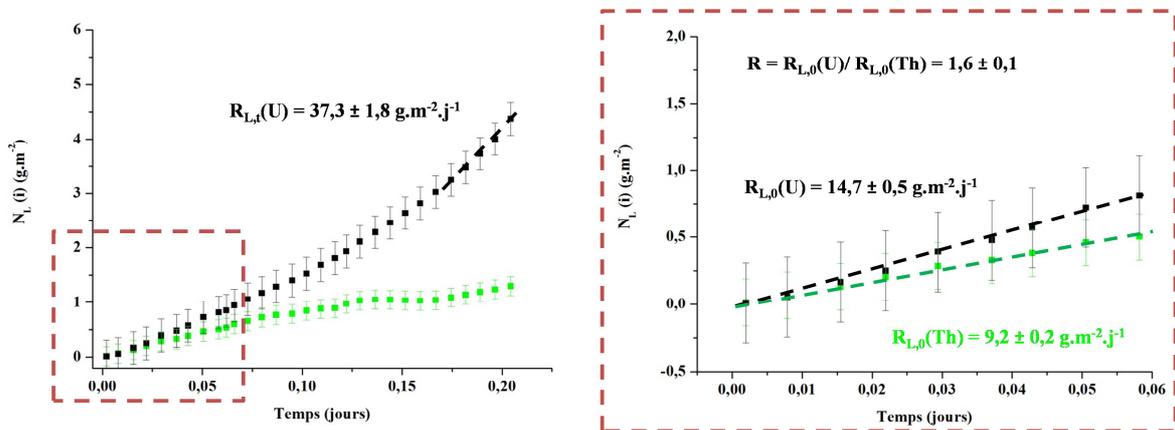
**Figure 68.** Suivi *operando* par cartographie X-EDS réalisé lors de la dissolution d'un échantillon fritté de Th<sub>0,5</sub>U<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> hétérogène dans HNO<sub>3</sub> 2 M, à température ambiante. Échantillon initial (A), échantillon altéré pendant 1 heure 30 (B), 3 heures (C) et 5 heures (D).

Il apparaît clairement de cette séquence de cartographies que les zones enrichies en uranium se dissolvent préférentiellement, confirmant ainsi le rôle capital des hétérogénéités locales sur la durabilité chimique globale du matériau. L'évolution de la composition de la surface en cours de dissolution a été suivie à l'aide des différentes cartographies enregistrées, qui permettent de déterminer les compositions des zones attaquées. Le résultat de cette analyse est reporté sur la **Figure 69**.



**Figure 69.** Évolution de la fraction massique en uranium (■) observée au cours de la dissolution d'un échantillon fritté de Th<sub>0,5</sub>U<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> dans HNO<sub>3</sub> 2 M, à température ambiante et ajustement des données (—).

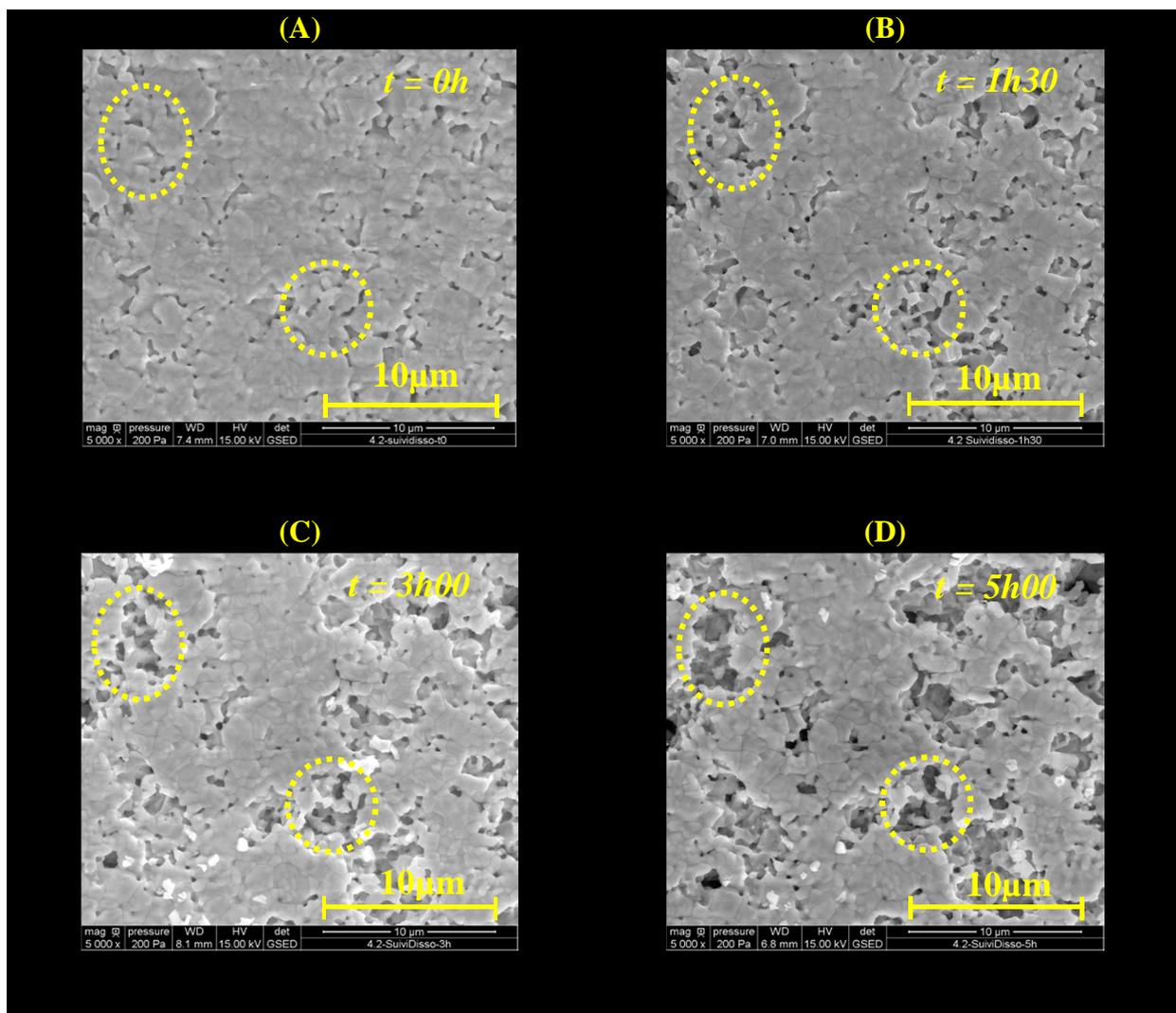
Les paramètres d'un polynôme du 2<sup>nd</sup> degré ont été ajustés sur ces résultats. L'utilisation de cette équation polynomiale permet alors de corriger les pertes de masse normalisées (**Figure 70**) en utilisant l'Équation (26).



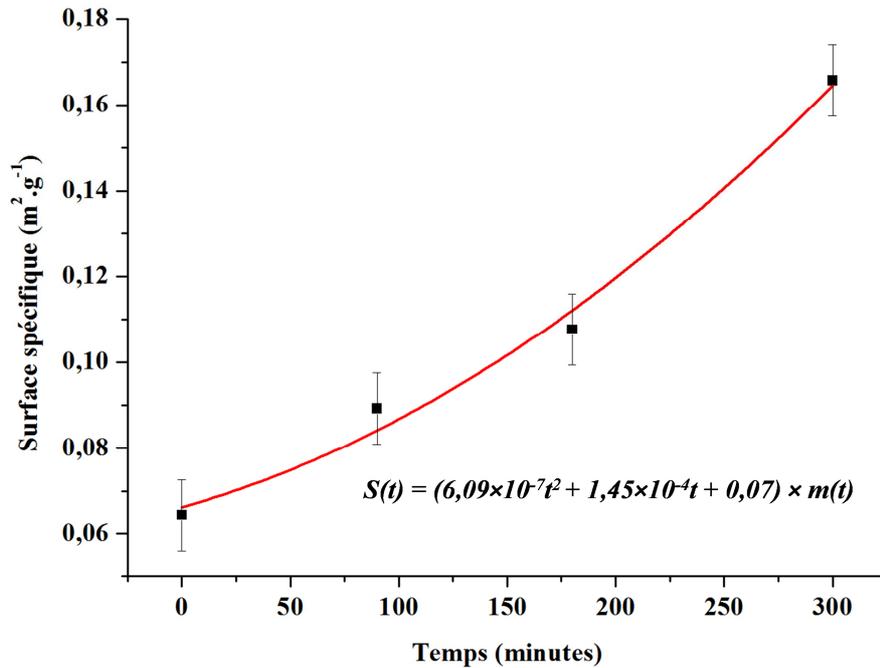
**Figure 70.** Évolution des pertes de masses normalisées  $N_L(U)$  (■) et  $N_L(Th)$  (■) relevées lors de la dissolution de Th<sub>0,5</sub>U<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> dans HNO<sub>3</sub> 2 M à température ambiante et retraitées en tenant compte de l'évolution de la fraction massique.

A l'issue de ce retraitement, la dissolution apparaît congruente ( $r = 1,6 \pm 0,1$ ). Cependant on peut également remarquer une courbure anormale de la courbe de forme

convexe, avec une vitesse de dissolution normalisée au temps plus long ( $R_{L,t}$ ) supérieure à la vitesse de dissolution initiale ( $R_{L,0}$ ) ce qui est incohérent avec le profil habituel d'une courbe de dissolution (ralentissement lié à des phénomènes de saturation). Cette tendance caractéristique d'une modification topologique, suggère l'existence d'une augmentation de la surface spécifique au cours de la dissolution comme cela a été mentionné précédemment. Dans le but de corriger ce biais, des observations par MEBE ont donc été réalisées simultanément aux cartographies X-EDS à intervalles de temps réguliers sur une même zone de l'échantillon fritté pendant toute la durée de la dissolution (**Figure 71**). La surface spécifique est alors évaluée à partir des micrographies MEBE grâce à la méthode SESAM conduisant à l'évolution décrite sur la **Figure 72**.

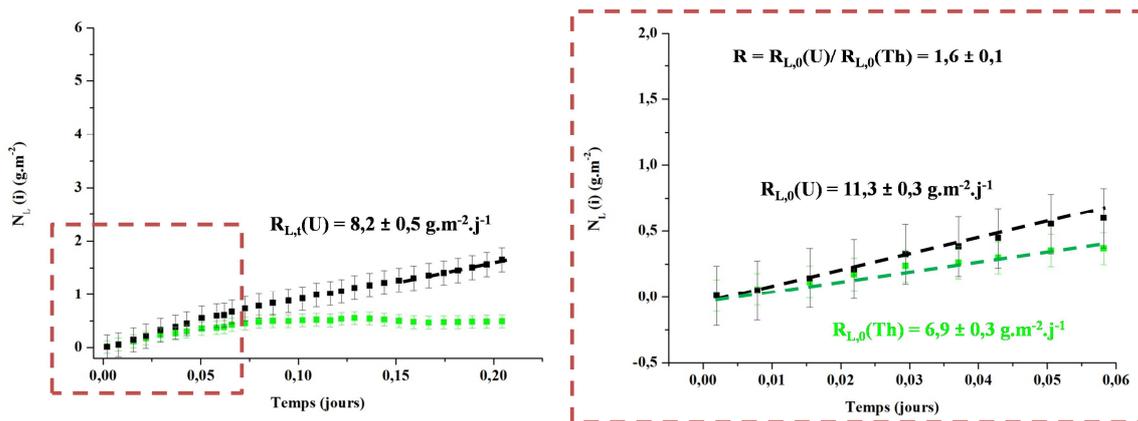


**Figure 71.** Suivi *operando* par MEBE d'un échantillon fritté de Th<sub>0.5</sub>U<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> en cours de dissolution dans HNO<sub>3</sub> 2 M à température ambiante, initialement (A) et après 1 heure 30 (B), 3 heures (C) et 5 heures (D).



**Figure 72.** Évolution de la surface spécifique d'un échantillon fritté de Th<sub>0,5</sub>U<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> hétérogène (■) en cours de dissolution dans HNO<sub>3</sub> 2 M à température ambiante et représentation de l'ajustement réalisé (—).

Comme cela a été décrit précédemment, il est possible d'utiliser l'équation polynomiale traduisant l'évolution de la surface réactive pour évaluer la surface réactive à chaque instant de la dissolution et procéder à une seconde correction des résultats (**Figure 73**).



**Figure 73.** Évolution des pertes de masses normalisées N<sub>L</sub>(U)(■) et N<sub>L</sub>(Th)(■) relevées lors de la dissolution d'un échantillon fritté de Th<sub>0,5</sub>U<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> dans HNO<sub>3</sub> 2 M à température ambiante à l'issue de la double correction relative à l'évolution de la fraction massique et de la surface réactive.

A l'issue de cette double correction, la dissolution apparaît congruente tandis que la nouvelle courbe retraitée conduit à une évolution quasiment linéaire de la perte de masse normalisée. Comme cela a été suggéré initialement, l'incongruence apparente de la réaction était donc liée à une mauvaise prise en compte des fractions massiques en uranium et en thorium au sein de l'échantillon fritté hétérogène. Cette dissolution préférentielle des zones enrichies en uranium contribue à une augmentation significative de la surface réactive en cours de dissolution.

A la lueur de ces résultats, il apparaît donc que les biais liés à la normalisation peuvent être significatifs. Il faut cependant mettre en avant que l'échantillon utilisé pour cette étude avait été choisi parce qu'il présentait une hétérogénéité cationique, une densité, une taille de grains ou encore une solubilité telles que les résultats soient fortement influencés par la normalisation. La question de tels biais se doit donc d'être posée pour l'étude de chaque système, de manière à déterminer s'ils demeurent négligeables ou doivent être pris en compte. Toutefois, les erreurs générées sur les vitesses de dissolution normalisées pour un échantillon sensible à cet effet sont souvent mesurées (facteur 2 à 5) ce qui demeure faible par rapport à l'impact d'autres paramètres qualifiés de premier ordre tels que la température, l'acidité ou le taux d'incorporation en uranium.

## Bilan du chapitre III

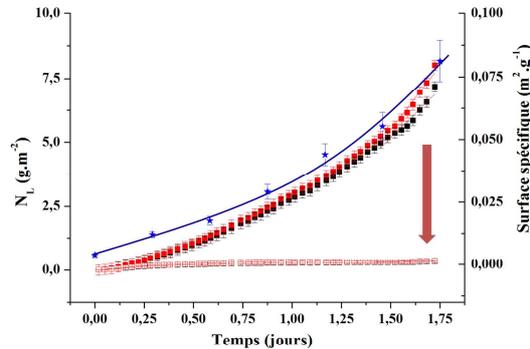
L'influence de plusieurs paramètres microstructuraux a été abordée au cours de ce chapitre. A titre d'exemple, une augmentation du taux de densification de 79% à 89% s'accompagne d'une diminution de la vitesse de dissolution normalisée d'au moins un ordre de grandeur.

L'avancement de la réaction de dissolution peut par ailleurs s'accompagner de la modification de plusieurs paramètres microstructuraux. Afin de contrôler ce point, l'évolution d'échantillons frittés a été suivie en conditions *operando* par MEBE. Ces expériences ont révélé une nette évolution de la surface réactive résultant de l'attaque préférentielle des joints de grains et des jonctions triples ainsi que de l'apparition de puits de corrosion. Le biais généré par une telle modification peut s'avérer important pour certains matériaux « relativement réfractaires » tels que U<sub>0,50</sub>Th<sub>0,50</sub>O<sub>2</sub>, alors qu'il demeure mesuré pour les solides moins durables comme U<sub>0,75</sub>Th<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>. Cette nette différence peut être corrélée au changement de mécanisme de dissolution évoqué dans le chapitre précédent pour les teneurs les plus importantes en uranium. Par ailleurs, le développement d'un logiciel de reconnaissance et de mesure de la surface des zones de dissolution préférentielles en cours de dissolution a permis de déterminer les vitesses de dissolution relatives de ces zones d'intérêt. Ainsi, la dissolution des échantillons frittés de U<sub>0,50</sub>Th<sub>0,50</sub>O<sub>2</sub> est principalement localisée aux joints de grains et aux jonctions triples, puis au niveau de pores.

L'homogénéité cationique constitue également un paramètre significatif à prendre en compte lors de la dissolution des échantillons. Ainsi, la coprécipitation oxalique ou la synthèse par voie hydrothermale permettent d'obtenir les composés les plus homogènes présentant la plus forte durabilité chimique. A contrario, le suivi *operando* de la dissolution, entrepris en milieu nitrique sur un échantillon fritté de U<sub>0,50</sub>Th<sub>0,50</sub>O<sub>2</sub> hétérogène (obtenu par un mélange de poudres d'oxydes peu réactives), a révélé la dissolution préférentielle des zones enrichies en uranium, en raison de l'oxydation de l'uranium (IV) en uranium (VI) à l'interface solide/solution. Alors que la dissolution apparaît incongruente d'un point de vue macroscopique, l'examen microscopique de la surface en cours d'altération atteste d'une dissolution congruente au sein de ces grains enrichis en uranium.

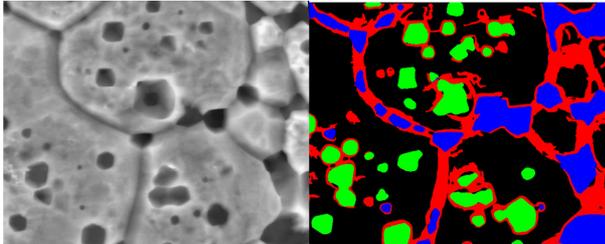
## Fiche résumé du chapitre III

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



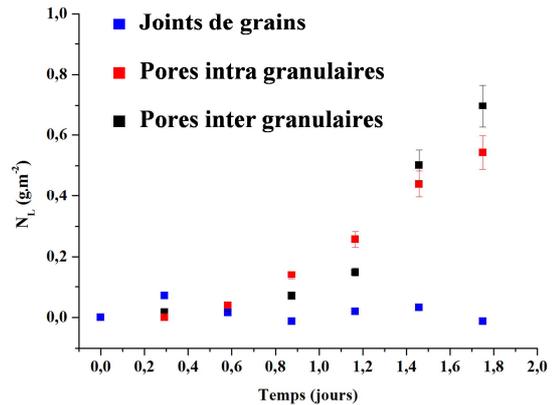
✓ Corrections des biais de normalisation liés à l'augmentation de la surface et/ou à l'hétérogénéité

### Zones d'attaques préférentielles

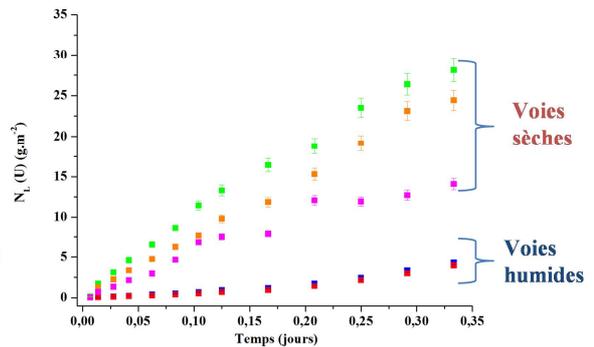
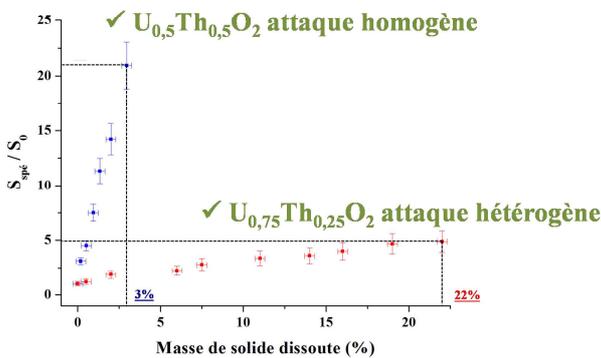


✓ Identification et quantification *operando* de la surface des zones d'attaques

✓ Détermination des vitesses de dissolution relatives



### Effet de la composition et de l'homogénéité cationique



✓ Augmentation de la durabilité chimique avec l'homogénéité cationique

### **Références bibliographiques**

- [1] D. Horlait, L. Claparede, F. Tocino, N. Clavier, J. Ravaux, S. Szenknect, R. Podor, N. Dacheux. Environmental SEM monitoring of Ce<sub>1-x</sub>Ln<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub> mixed-oxide microstructural evolution during dissolution. *Journal of Materials Chemistry A*. 2. (2014). 5193-5203.
- [2] D. Bosbach, M.F. Hochella. Gypsum growth in the presence of growth inhibitors: a scanning force microscopy study. *Chemical Geology*. 132. (1996). 227-236.
- [3] P.M. Dove, F.M. Platt. Compatible real-time rates of mineral dissolution by Atomic Force Microscopy (AFM). *Chemical Geology*. 127. (1996). 331-338.
- [4] A. Lüttge, E. Bolton, A. Lasaga. An interferometric study of the dissolution kinetics of anorthite: the role of reactive surface area. *American Journal of Science*. 299. (1999). 652-678.
- [5] R.F. Taylor, E.W. Sharratt, L.E.M.d. Chazal, D.H. Logsdail. Dissolution rates of uranium dioxide sintered pellets in nitric acid systems. *Journal of Applied Chemistry*. 13. (1963). 32-40.
- [6] T. Fukasawa, Y. Ozawa. Relationship between dissolution rate of uranium-dioxide pellets in nitric-acid solutions and their porosity. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry-Letters*. 106. (1986). 345-356.
- [7] C.L. Corkhill, E. Myllykyla, D.J. Bailey, S.M. Thornber, J. Qi, P. Maldonado, M.C. Stennett, A. Hamilton, N.C. Hyatt. Contribution of Energetically Reactive Surface Features to the Dissolution of CeO<sub>2</sub> and ThO<sub>2</sub> Analogues for Spent Nuclear Fuel Microstructures. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 6. (2014). 12279-12289.
- [8] S. Finkeldei, F. Brandt, K. Rozov, A. Bukaemskiy, S. Neumeier, D. Bosbach. Dissolution of ZrO<sub>2</sub> based pyrochlores in the acid pH range: A macroscopic and electron microscopy study. *Applied geochemistry*. 49. (2014). 31-41.
- [9] N. Hingant. "Synthèse, frittage et dissolution de solutions solides d'oxydes mixtes de thorium et d'uranium (IV): influence de la méthode de préparation du précurseur" thèse de l'université Paris-sud-XI d'orsay, IPNO-T-08-08. (2008).
- [10] E. Du Fou de Kerdaniel, N. Clavier, N. Dacheux, O. Terra, R. Podor. Actinide solubility-controlling phases during the dissolution of phosphate ceramics. *Journal of Nuclear Materials*. 362. (2007). 451-458.
- [11] L. Priester. "les joints de grains - de la théorie à l'ingénierie", EDP Sciences, Les Ulis. (2006).
- [12] N. Thangaraj, U. Dahmenn. Grain-boundary structure and morphology in 30-degrees-less-than-100-greater-than tricrystal films of al. *Structure and Properties of Interfaces in Materials*. 238. (1992). 171.
- [13] D. Wolf. High-temperature structure and properties of grain boundaries: long-range vs. short-range structural effects. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. (2001). 435.

- [14] J.C. Conesa. Computer modeling of surfaces and defects on cerium dioxide. *Surface Science*. 339. (1995). 337-352.
- [15] D. Horlait, F. Tocino, N. Clavier, N. Dacheux, S. Szenknect. Multiparametric study of Th<sub>1-x</sub>Ln<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub> mixed oxides dissolution in nitric acid media. *Journal of Nuclear Materials*. 429. (2012). 237-244.
- [16] Y. Ito, Y. Lei, N.D. Browning, T.J. Mazanec, in: S. Komarneni, J.C. Parker, R.A. Vaia, G.Q. Lu, J.I. Matsushita (Eds.), *Nanophase and Nanocomposite Materials Iv*, 2002, pp. 489-494.
- [17] F. Dabosi, G. Béranger, B. Baroux. "Corrosion localisée", EDP Sciences, Paris. (1994).
- [18] J. Weertman. "Dislocation based Fracture Mechanics, World Scientific, Singapore. (1996).
- [19] J. Römer, M. Plaschke, G. Beuchle, J.I. Kim. In situ investigation of U(IV)-oxide surface dissolution and remineralization by electrochemical AFM. *Journal of Nuclear Materials*. 322. (2003). 80-86.
- [20] C.M. Pina, L. Fernández-Díaz, M. Prieto, A. Putnis. In situ atomic force microscope observations of a dissolution–crystallisation reaction: the phosgenite–cerussite transformation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 64. (2000). 215-221.
- [21] I.N. MacInnis, S.L. Brantley. Development of etch pit size distributions on dissolving minerals. *Chemical Geology*. 105. (1993). 31-49.
- [22] E. Ruiz-Agudo, C.V. Putnis, C. Jiménez-López, C. Rodríguez-Navarro. An atomic force microscopy study of calcite dissolution in saline solutions: The role of magnesium ions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 73. (2009). 3201-3217.
- [23] J. Villain, D.R. Gempel, J. Lapujoulade. Roughening transition of high-index crystal faces- the case of copper. *Journal of Physics F-Metal Physics*. 15. (1985). 809-834.
- [24] J.-M. Gautier, E.H. Oelkers, J. Schott. Are quartz dissolution rates proportional to B.E.T. surface areas? *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 65. (2001). 1059-1070.
- [25] G. Jordan, S.R. Higgins, C.M. Eggleston, K.G. Knauss, W.W. Schmahl. Dissolution kinetics of magnesite in acidic aqueous solution, a hydrothermal atomic force microscopy (HAFM) study: step orientation and kink dynamics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 65. (2001). 4257-4266.
- [26] G. Jordan, S.R. Higgins, C.M. Eggleston, S.M. Swapp, D.E. Janney, K.G. Knauss. Acidic dissolution of plagioclase: in-situ observations by hydrothermal atomic force microscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 63. (1999). 3183-3191.
- [27] D. Warin, B. Mansard. Contribution à l'étude de la solubilité nitrique des combustibles MOx, Note technique CEA, NT SEFCA 150. (1989).
- [28] S. Fournier. Etude de la dissolution des oxydes mixtes (U,Pu)O<sub>2</sub> à forte teneur en plutonium, thèse de l'université Montpellier 2. (2001).

- [29] S. Pillon. Synthèse bibliographique de la dissolution de l'oxyde d'uranium, Communication interne CEA. (1990).
- [30] D. Vollath, H. Wedemeyer, H. Elbel, E. Gunther. On the dissolution of (U,Pu)O<sub>2</sub> solid-solutions with different plutonium contents in boiling nitric-acid. Nuclear Technology. 71. (1985). 240-245.
- [31] L. Claparede, N. Clavier, N. Dacheux, P. Moisy, R. Podor, J. Ravaux. Influence of Crystallization State and Microstructure on the Chemical Durability of Cerium-Neodymium Mixed Oxides. Inorganic Chemistry. 50. (2011). 9059-9072.
- [32] L. Claparede, F. Tocino, S. Szenknect, A. Mesbah, N. Clavier, P. Moisy, N. Dacheux. Dissolution of Th<sub>1-x</sub>U<sub>x</sub>O<sub>2</sub>: Effects of chemical composition and microstructure. Journal of Nuclear Materials. 457. (2015). 304-316.
- [33] A. Lüttge, R.S. Arvidson, C. Fischer. A stochastic treatment of crystal dissolution kinetics. Elements. 9. (2013). 183-188.
- [34] S. Szenknect, A. Mesbah, D. Horlait, N. Clavier, S. Dourdain, J. Ravaux, N. Dacheux. Kinetics of Structural and Microstructural Changes at the Solid/Solution Interface during Dissolution of Cerium(IV)-Neodymium(III) Oxides. Journal of Physical Chemistry C. 116. (2012). 12027-12037.
- [35] W. Bollmann. Triple lines in polycrystalline aggregates as disclinations. Philosophical Magazine A. 49. (1984). 73-79.
- [36] W. Bollmann. Triple-line disclinations representations, continuity and reactions. Philosophical Magazine A. 57. (1988). 637-649.
- [37] G. Palumbo, K.T. Aust. Triple-line corrosion in high purity nickel. Materials Science and Engineering: A. 113. (1989). 139-147.
- [38] N. Dacheux, B. Chassigneux, V. Brandel, P. Le Coustumer, M. Genet, G. Cizeron. Reactive sintering of the thorium phosphate-diphosphate. Study of physical, thermal, and thermomechanical properties and chemical durability during leaching tests. Chemistry of Materials. 14. (2002). 2953-2961.

## CHAPITRE IV.

Dissolution de  $M^{IV+}_{1-x}M^{III+}_xO_z$



## IV. Dissolution d'oxydes mixtes $M^{IV}_{1-x}M^{III}_xO_z$

L'un des objectifs des expériences de dissolution menées au cours de ce travail a été de mettre en évidence un effet potentiellement cumulé de la présence simultanée d'uranium (élément oxydable) et d'éléments lanthanide trivalents (fragilisant la structure fluorine à cause de l'apparition de lacunes d'oxygène concomitantes). Pour cela, quatre oxydes de compositions chimiques différentes ont été étudiés, à savoir :

- un composé à base d'uranium et de néodyme de formulation  $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  ;
- un solide à base d'uranium et de gadolinium de formule  $U_{0,75}Gd_{0,25}O_{1,875}$  (afin de mettre en évidence une éventuelle influence de la nature du lanthanide trivalent) ;
- un composé à base de thorium et de néodyme de formule  $Th_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$ , de manière à s'affranchir de toute réaction rédox et ainsi observer le seul effet des lacunes en oxygène ;
- un solide à base d'uranium et de cérium ( $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$ ) qui présente la particularité d'incorporer à la fois du Ce(III) et du Ce(IV).

L'utilisation de thorium en place de l'uranium permet d'éviter le développement de toute réaction rédox à l'interface solide/solution, tandis que l'utilisation d'éléments lanthanide trivalents (tels que le néodyme) est souvent réalisée afin de simuler les actinides trivalents tels que l'américium ou le curium, plus difficiles à manipuler en raison de leurs fortes activités spécifiques [1]. Par ailleurs, le gadolinium (à travers ses isotopes  $^{155}Gd$  et  $^{157}Gd$ ) est souvent envisagé comme poison neutronique [2].

Il est important de rappeler que l'incorporation de lanthanides trivalents dans la structure fluorine  $MO_2$  conduit systématiquement à la formation de lacunes en oxygène ce qui entraîne la fragilisation de la structure cristalline [3-5]. Toutefois, la structure fluorine permet l'incorporation d'éléments lanthanides trivalents à hauteur de 40% molaire sans modification structurale majeure. Au-delà de cette limite, la sur-structure cubique (bixbyite, groupe d'espace  $Ia\bar{3}$ ) est formée en raison de l'organisation des lacunes en oxygène [6 ; 7]. Par ailleurs, les études de diffraction des rayons X sur poudre ont montré la formation d'une phase hexagonale de  $Ln_2O_3$  (groupe d'espace  $P\bar{3}1m$ ) en tant que phase secondaire pour des taux d'incorporation supérieurs à 70% molaire [8]. Tous les composés utilisés lors de cette étude ( $x = 25\%$ ) correspondent donc à des solutions solides homogènes de structure fluorine.

## IV.1. Etude comparative de la dissolution de $Th_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$ , de $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$ et de $U_{0,75}Gd_{0,25}O_{1,875}$

Les rappels concernant la dissolution des pôles purs  $UO_2$  et  $ThO_2$  ont été présentés précédemment (cf. Chapitre II). La dissolution d'oxydes d'éléments lanthanides trivalents de type  $Ln_2O_3$  est quant à elle extrêmement rapide en milieu acide. Certains auteurs reportent ainsi des dissolutions complètes après seulement quelques minutes pour divers sesquioxydes d'éléments lanthanide ( $Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd$ ) dans HCl 1 M à température ambiante [9 ; 10]. Dans ces conditions, les vitesses de dissolution atteignent des valeurs supérieures à  $100 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ , soit 9 ordres de grandeur supérieures à celles relevées pour  $ThO_2$  dans les mêmes conditions expérimentales [11].

La dissolution des solutions solides de formule générale  $M^{IV}_{1-x}M^{III}_xO_{2-z}$  a été récemment abordée dans la littérature. Ainsi, Horlait *et al.* ont réalisé la dissolution d'échantillons pulvérulents de  $Th_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  dans  $HNO_3$  4 M à  $60^\circ\text{C}$ . Ils ont reporté l'existence d'une dissolution congruente avec des vitesses de dissolution normalisées de  $R_{L,0}(\text{Th}) = (3,9 \pm 0,4) \times 10^{-3} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  et  $R_{L,0}(\text{Nd}) = (7,0 \pm 0,7) \times 10^{-3} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ . Ces valeurs sont largement inférieures à celles relevées lors de la dissolution d'oxydes de lanthanides trivalents dans des conditions encore moins agressives ( $R_L \approx 100 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  dans HCl 1M, à température ambiante) [9 ; 10], mais nettement supérieures à celles de l'oxyde de thorium (environ  $8.10^{-6} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  dans  $HNO_3$  à  $60^\circ\text{C}$ ) [12]. Dans ces conditions, l'incorporation d'éléments lanthanide trivalents dégrade de manière significative la durabilité chimique des solides ; une augmentation d'un ordre de grandeur de la vitesse de dissolution normalisée étant relevée pour chaque 9% de néodyme incorporé au sein de la structure [12]. Ainsi, l'augmentation de la vitesse de dissolution normalisée atteint  $6 \times 10^7$  entre  $ThO_2$  et la solution solide  $Th_{0,3}Ln_{0,7}O_{1,65}$ . Par ailleurs, la comparaison de plusieurs systèmes,  $Ce_{0,7}Ln_{0,3}O_{1,85}$  [13] et  $Th_{0,7}Ln_{0,3}O_{1,85}$  [12] (avec  $Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er$  ou  $Yb$ ), a montré un très faible effet de nature de l'élément lanthanide sur la durabilité chimique.

Malgré la congruence de la dissolution, ces auteurs ont également mis en évidence des vitesses de dissolution normalisées initiales du néodyme systématiquement supérieures à celles du thorium [12], phénomène résultant d'une légère ségrégation de cet élément à la surface des grains [14] 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 des différences significatives 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  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (contre seulement 20  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour  $\text{ThO}_2$  [15]) [12]. 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].

La dissolution de  $\text{Th}_{0,71}\text{Nd}_{0,29}\text{O}_{1,855}$  a été entreprise dans plusieurs milieux nitriques de concentrations variables (de  $10^{-2}$  à 4 M) à  $90^\circ\text{C}$ . Une augmentation de la vitesse de dissolution d'un facteur 100 entre ces deux valeurs limites a été observée [12]. Dans ces conditions, l'ordre partiel de réaction de dissolution par rapport à l'activité en protons atteint  $0,74 \pm 0,05$ , confirmant ainsi l'existence de mécanismes de dissolution gouvernés par les phénomènes de surface.

À la lumière de ces nombreux résultats, il apparaît donc que l'incorporation d'éléments lanthanide trivalents au sein de la structure fluorine impacte significativement la durabilité chimique des matériaux, en raison d'une diminution très probable de l'énergie de cohésion du réseau cristallin. Compte tenu des variations relevées, ce paramètre apparaît de premier ordre, y compris par rapport à des paramètres usuellement très importants tels que la température ou l'acidité du milieu.

Contrairement à la dissolution des solutions solides  $\text{Th}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-x/2}$  récemment étudiée, celle relative aux solutions solides  $\text{U}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-x/2}$  demeure inexistante. Concernant leur synthèse, le taux d'incorporation de 25% molaire, retenu pour cette étude, demeure largement inférieur à celui conduisant à la formation de deux phases distinctes [17 ; 18]. Dottavio *et al.* soulignent également la formation de plusieurs phases de stœchiométries légèrement différentes associées à des degrés d'oxydation particuliers pour des taux d'incorporation similaires [17 ; 18]. Toutefois, ces résultats ont été obtenus sur des échantillons fabriqués à partir de mélanges de poudres. L'utilisation de la coprécipitation oxalique dans le cadre de ce travail devrait permettre d'augmenter considérablement l'homogénéité des oxydes et ainsi d'obtenir une solution solide à la teneur visée [19-21].

## IV.2. Dissolution des échantillons frittés de $M^{IV}_{1-x}M^{III}_xO_z$

### IV.2.1. Influence de l'acidité sur la durabilité chimique

L'influence de l'acidité a été étudiée parallèlement sur des échantillons frittés de  $Th_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$ ,  $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  et  $U_{0,75}Gd_{0,25}O_{1,875}$  selon le protocole établi précédemment (cf. Chapitre II). Le **Tableau 25** rappelle les caractéristiques physico-chimiques principales des échantillons utilisés.

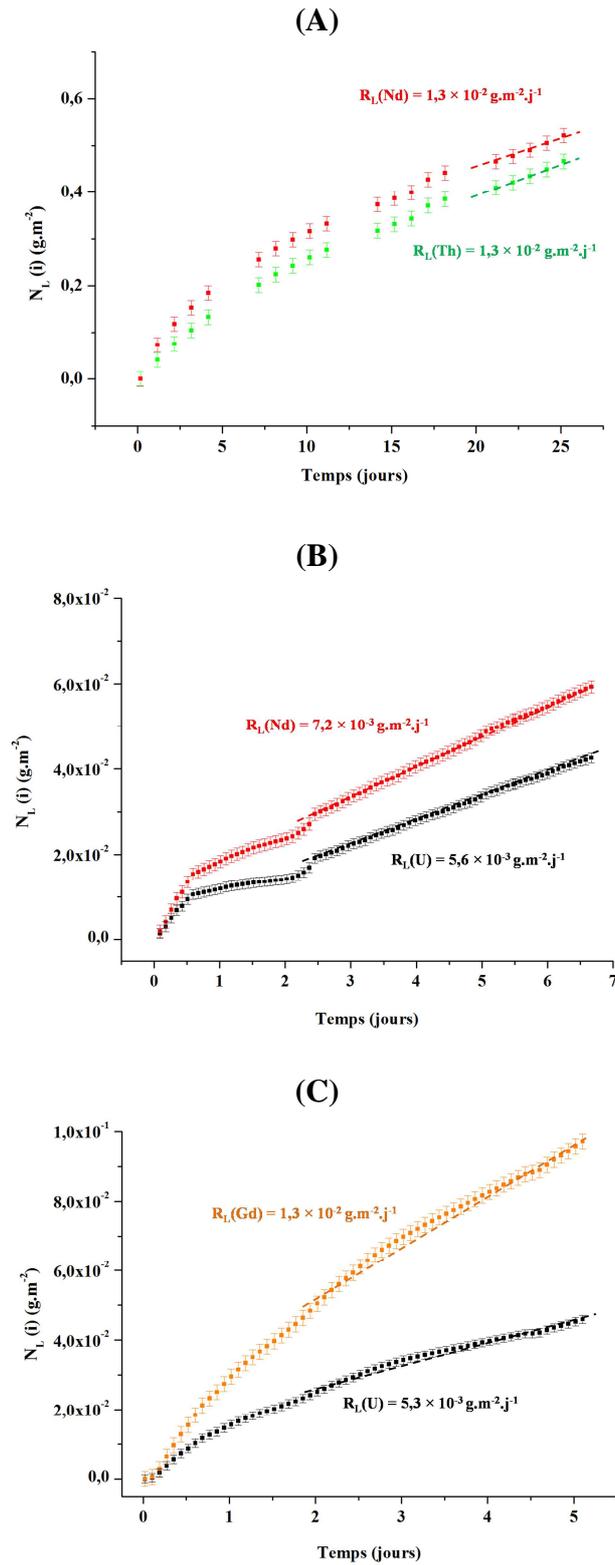
**Tableau 25.** Caractéristiques physico-chimiques des échantillons frittés utilisés lors des tests de dissolution.

Composition*	Masse (mg)	$\rho$ (géo) (g.cm <sup>-3</sup> )	$\rho$ (pycno) (g.cm <sup>-3</sup> )	$\rho$ (théo) (g.cm <sup>-3</sup> )	Porosité ouverte (%)	Porosité fermée (%)
$Th_{0,76}Nd_{0,24}O_{1,88}$	193	7,14	8,85	9,14	18,7	3,2
$U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$	204	8,59	9,81	10,04	12,2	2,3
$U_{0,77}Gd_{0,23}O_{1,885}$	188	8,70	9,74	9,99	10,5	2,5

\* Composition moyenne déterminée à partir des analyses X-EDS.

La méthode de préparation n'incluant pas d'étape de broyage, les pastilles présentaient des densités relatives plutôt faibles (environ 78% pour  $Th_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$  et 86% pour  $U_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ ) mais développaient des surfaces spécifiques suffisamment importantes pour être déterminées par la méthode SESAM avec une bonne précision (environ 30%). Ainsi, la normalisation entreprise selon la méthode décrite dans le chapitre précédent a permis de s'affranchir de l'impact d'une évolution de surface réactive en cours de dissolution et de se consacrer plus particulièrement à l'effet de la composition chimique.

Les expériences de dissolution ont été réalisées en milieu nitrique et en conditions dynamiques de manière à s'affranchir d'éventuels phénomènes de saturation. Les pertes de masses normalisées relevées, à titre d'exemple, lors de la dissolution des échantillons frittés de  $Th_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  dans  $HNO_3$  1 M et de  $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  et  $U_{0,75}Gd_{0,25}O_{1,875}$  dans  $HNO_3$  0,1 M sont reportées sur la **Figure 74** tandis que l'ensemble des vitesses de dissolution normalisées et des rapports de congruence associés est reporté dans les **Tableau 26**, **Tableau 27** et **Tableau 28**.



**Figure 74.** Évolution des pertes de masses normalisées obtenues lors de la dissolution d'échantillons frittés de  $\text{Th}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$  (A) dans  $\text{HNO}_3$  1 M et de  $\text{U}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$  (B) et  $\text{U}_{0,75}\text{Gd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$  (C) dans  $\text{HNO}_3$  0,1 M à  $T = 22^\circ\text{C}$  : néodyme (■), thorium (■), uranium(■) et gadolinium(■).

**Tableau 26.** Vitesses de dissolution normalisées (exprimées en  $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ ) obtenues lors de la dissolution des pastilles frittées de  $\text{Th}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$  dans  $\text{HNO}_3$  à température ambiante et rapports de congruence  $r = R_L(\text{Nd})/R_L(\text{Th})$  associés.

Concentrations	4 M	2 M	1 M
$R_L(\text{Th})$	$(4,1 \pm 0,6) \times 10^{-2}$	$(2,1 \pm 0,4) \times 10^{-2}$	$(1,3 \pm 0,2) \times 10^{-2}$
$R_L(\text{Nd})$	$(3,9 \pm 0,6) \times 10^{-2}$	$(2,1 \pm 0,4) \times 10^{-2}$	$(1,3 \pm 0,2) \times 10^{-2}$
$r$	<b><math>0,95 \pm 0,33</math></b>	<b><math>1,00 \pm 0,47</math></b>	<b><math>1,00 \pm 0,36</math></b>
Concentrations	0,5 M	0,1 M	
$R_L(\text{Th})$	$(7,5 \pm 0,2) \times 10^{-3}$	$(5,2 \pm 0,1) \times 10^{-4}$	
$R_L(\text{Nd})$	$(1,2 \pm 0,3) \times 10^{-2}$	$(3,0 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	
$r$	<b><math>1,60 \pm 0,45</math></b>	<b><math>5,77 \pm 0,31</math></b>	

**Tableau 27.** Vitesses de dissolution normalisées (exprimées en  $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ ) obtenues lors de la dissolution des pastilles frittées de  $\text{U}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$  dans  $\text{HNO}_3$  à température ambiante et rapports de congruence  $r = R_L(\text{Nd})/R_L(\text{U})$  associés.

Concentrations	4 M	2 M	1 M	0,5 M
$R_L(\text{U})$	$2,0 \pm 0,1$	$(2,2 \pm 0,2) \times 10^{-1}$	$(3,9 \pm 0,2) \times 10^{-2}$	$(1,3 \pm 0,5) \times 10^{-2}$
$R_L(\text{Nd})$	$1,6 \pm 0,1$	$(2,3 \pm 0,2) \times 10^{-1}$	$(6,1 \pm 0,2) \times 10^{-2}$	$(7,6 \pm 0,4) \times 10^{-3}$
$r$	<b><math>0,80 \pm 0,09</math></b>	<b><math>1,05 \pm 0,20</math></b>	<b><math>1,56 \pm 0,14</math></b>	<b><math>0,58 \pm 0,42</math></b>
Concentrations	0,1 M	0,05 M	0,01 M	
$R_L(\text{U})$	$(5,6 \pm 0,4) \times 10^{-3}$	$(2,9 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$(2,1 \pm 0,2) \times 10^{-3}$	
$R_L(\text{Nd})$	$(7,2 \pm 0,5) \times 10^{-3}$	$(4,5 \pm 0,2) \times 10^{-3}$	$(2,7 \pm 0,4) \times 10^{-3}$	
$r$	<b><math>1,29 \pm 0,20</math></b>	<b><math>1,55 \pm 0,13</math></b>	<b><math>1,29 \pm 0,35</math></b>	

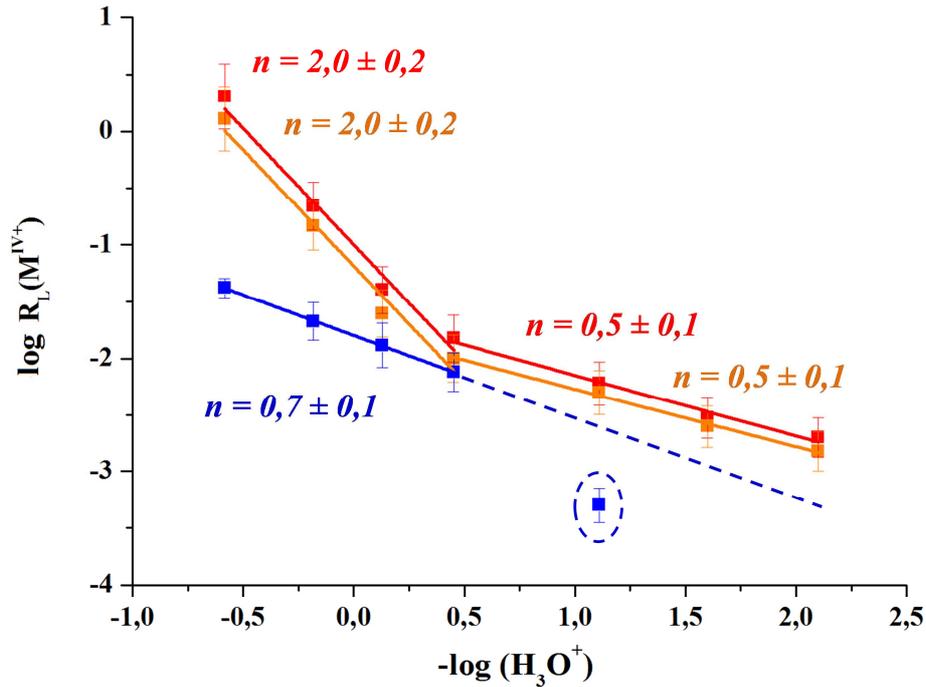
**Tableau 28.** Vitesses de dissolution normalisées (exprimées en  $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ ) obtenues lors de la dissolution des pastilles frittées de  $\text{U}_{0,75}\text{Gd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$  dans  $\text{HNO}_3$  à température ambiante et rapports de congruence  $r = R_L(\text{Gd})/R_L(\text{U})$  associés.

Concentrations	4 M	2 M	1 M	0,5 M
$R_L(\text{U})$	$1,3 \pm 0,3$	$(1,5 \pm 0,6) \times 10^{-1}$	$(2,5 \pm 0,4) \times 10^{-2}$	$(1,0 \pm 0,2) \times 10^{-2}$
$R_L(\text{Gd})$	$1,3 \pm 0,3$	$(2,0 \pm 0,6) \times 10^{-1}$	$(5,0 \pm 0,3) \times 10^{-2}$	$(2,0 \pm 0,2) \times 10^{-2}$
$r$	<b><math>1,00 \pm 0,60</math></b>	<b><math>1,33 \pm 0,58</math></b>	<b><math>2,00 \pm 0,52</math></b>	<b><math>2,00 \pm 0,75</math></b>
Concentrations	0,1 M	0,05 M	0,01 M	
$R_L(\text{U})$	$(5,3 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$(2,5 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$(1,5 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	
$R_L(\text{Gd})$	$(1,3 \pm 0,2) \times 10^{-2}$	$(4,6 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$(1,6 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	
$r$	<b><math>2,45 \pm 0,43</math></b>	<b><math>1,84 \pm 0,12</math></b>	<b><math>1,07 \pm 0,15</math></b>	

À l'exception de la dissolution de  $\text{Th}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$  dans  $\text{HNO}_3$  0,1 M, toutes les dissolutions apparaissent congruentes. Cette singularité est sans doute liée à la précipitation de phases néoformées à base de thorium telles que des hydroxydes ou des oxydes hydratés, malgré le caractère dynamique des courbes de dissolution et comme le suggère la très faible constante de solubilité reportée pour le tétrahydroxyde de thorium,  $\text{Th}(\text{OH})_4$  ( $\log K^0_{s,0} = -47,0 \pm 0,8$ ) [22]. Dans ces conditions, seules les expériences réalisées avec des acidités supérieures ont été menées.

Les vitesses de dissolution normalisées, relevées sur l'ensemble de la gamme d'acidité étudiée, sont extrêmement proches pour les solutions solides  $\text{U}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$  et  $\text{U}_{0,75}\text{Gd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$ , confirmant ainsi l'absence d'un impact significatif de la nature de l'élément lanthanide incorporé. Cette observation est en très bon accord avec les résultats reportés par Horlait *et al.* dans le cas des solutions solides  $\text{Th}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-x/2}$  [12].

En revanche, la comparaison des résultats obtenus pour les solutions solides  $\text{Th}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$  et  $\text{U}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$  soulignent un comportement différent, lié à la présence d'uranium lors des tests de dissolution menés en milieu nitrique. À titre d'exemple, les vitesses de dissolution normalisées relevées dans  $\text{HNO}_3$  4 M sont 50 fois supérieures pour le solide contenant de l'uranium. Il est toutefois important de signaler que cet écart se réduit sensiblement lorsque la concentration en acide nitrique diminue. La variation de  $\log R_L(M^{IV+})$  en fonction de  $-\log(\text{H}_3\text{O}^+)$  est reportée sur la **Figure 75** afin de souligner cette différence.



**Figure 75.** Variation de  $\log(R_L(M^{IV+}))$  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.

Ainsi, il apparaît que l'ordre partiel de réaction par rapport à l'activité en protons s'établit à 0,7 pour  $Th_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  ce qui est en bon accord avec les données de la littérature [12 ; 13]. Cette valeur est caractéristique d'un mécanisme de dissolution contrôlé par des phénomènes de surface et impliquant des protons. Par ailleurs, comme cela a déjà été mentionné, la vitesse de dissolution normalisée  $R_L(Th)$  est très basse pour de la dissolution de  $Th_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  dans  $HNO_3$  0,1 M en raison de la précipitation probable d'hydroxyde de thorium.

Dans tous les milieux, la présence simultanée d'uranium (IV) et de lacunes en oxygène au sein de  $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  et  $U_{0,75}Gd_{0,25}O_{1,875}$  conduit à des vitesses de dissolution normalisées supérieures à celles relevées pour  $Th_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$ . Néanmoins, ces solutions solides présentent un comportement assez singulier. En effet, lorsque l'acidité est élevée (4 à 0,5 M), l'ordre partiel est proche de 2, alors qu'il n'est que de 0,5 pour de plus faibles concentrations (0,5 à 0,01 M). Cette « rupture de pente » semble traduire l'existence d'un changement de mécanisme réactionnel prépondérant. Ainsi, à forte acidité les solutions solides  $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  et  $U_{0,75}Gd_{0,25}O_{1,875}$  semblent se comporter comme les solutions solides enrichies en uranium, telles que  $U_{0,75}Th_{0,25}O_2$  (cf. Chapitre II), alors qu'à plus faible acidité, elles se rapprochent du comportement relevé pour  $Th_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$ . En conséquence,

l'oxydation de l'uranium (IV) par les espèces présentes en milieu nitrique paraît gouverner la cinétique de dissolution pour les solutions concentrées d'acide nitrique alors que les réactions de surface, favorisées par les défauts de structure causés par l'incorporation d'éléments trivalents deviennent prépondérantes dans les milieux les moins concentrés.

#### IV.2.2. Influence de la température sur la durabilité chimique

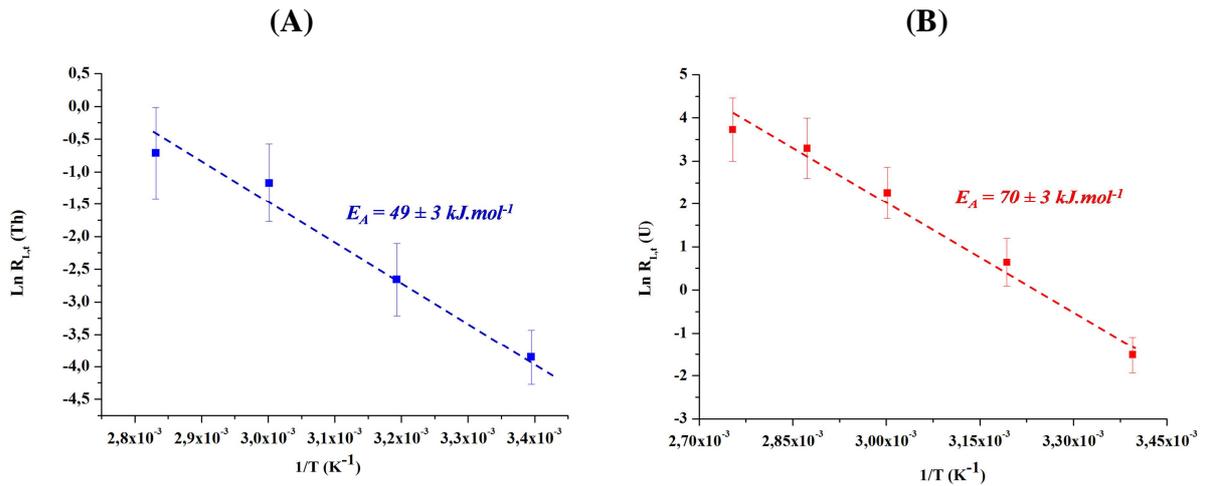
De manière à mettre en évidence l'influence de la température sur la vitesse de dissolution de pastilles de  $Th_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  et  $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$ , des expériences ont été menées en conditions dynamiques dans  $HNO_3$  2 M et à différentes températures (22, 40, 60, 75 et 90°C). Les vitesses relevées sont reportées dans les **Tableau 29** et **Tableau 30** tandis que les variations de  $\ln R_L(M^{IV+})$  en fonction de l'inverse de la température sont reportées sur la **Figure 76**. Compte tenu des similitudes relevées dans les comportements de  $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  et de  $U_{0,75}Gd_{0,25}O_{1,875}$ , de telles expériences n'ont pas été réalisées pour  $U_{0,75}Gd_{0,25}O_{1,875}$ .

**Tableau 29.** Vitesses de dissolution normalisées (exprimées en  $g.m^{-2}.j^{-1}$ ) déterminées lors de la dissolution d'un échantillon fritté de  $Th_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  dans  $HNO_3$  2 M à différentes températures et rapports de congruence  $r = R_L(Nd)/R_L(Th)$  associés.

Température	22°C	40°C	60°C	80°C
$R_L(Th)$	$(2,1 \pm 0,4) \times 10^{-2}$	$(6,6 \pm 0,2) \times 10^{-2}$	$(3,0 \pm 0,2) \times 10^{-1}$	$(4,9 \pm 0,2) \times 10^{-1}$
$R_L(Nd)$	$(2,1 \pm 0,4) \times 10^{-2}$	$(4,7 \pm 0,2) \times 10^{-2}$	$(7,6 \pm 0,3) \times 10^{-1}$	$(3,3 \pm 0,2) \times 10^{-1}$
$r$	<b>1,00 ± 0,47</b>	<b>0,71 ± 0,05</b>	<b>2,53 ± 0,29</b>	<b>0,67 ± 0,07</b>

**Tableau 30.** Vitesses de dissolution normalisées (exprimées en  $g.m^{-2}.j^{-1}$ ) déterminées lors de la dissolution d'un échantillon fritté de  $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  dans  $HNO_3$  2 M à différentes températures et rapports de congruence  $r = R_L(Nd)/R_L(U)$  associés.

Température	22°C	40°C	60°C	75°C	90°C
$R_L(U)$	$(2,2 \pm 0,2) \times 10^{-1}$	$1,9 \pm 0,3$	$9,6 \pm 1,1$	$(2,7 \pm 0,2) \times 10^1$	$(4,1 \pm 0,4) \times 10^1$
$R_L(Nd)$	$(2,3 \pm 0,2) \times 10^{-1}$	$2,0 \pm 0,3$	$9,8 \pm 1,2$	$(2,9 \pm 0,2) \times 10^1$	$(4,0 \pm 0,4) \times 10^1$
$r$	<b>1,05 ± 0,20</b>	<b>1,05 ± 0,38</b>	<b>1,02 ± 0,27</b>	<b>1,07 ± 0,17</b>	<b>0,96 ± 0,21</b>

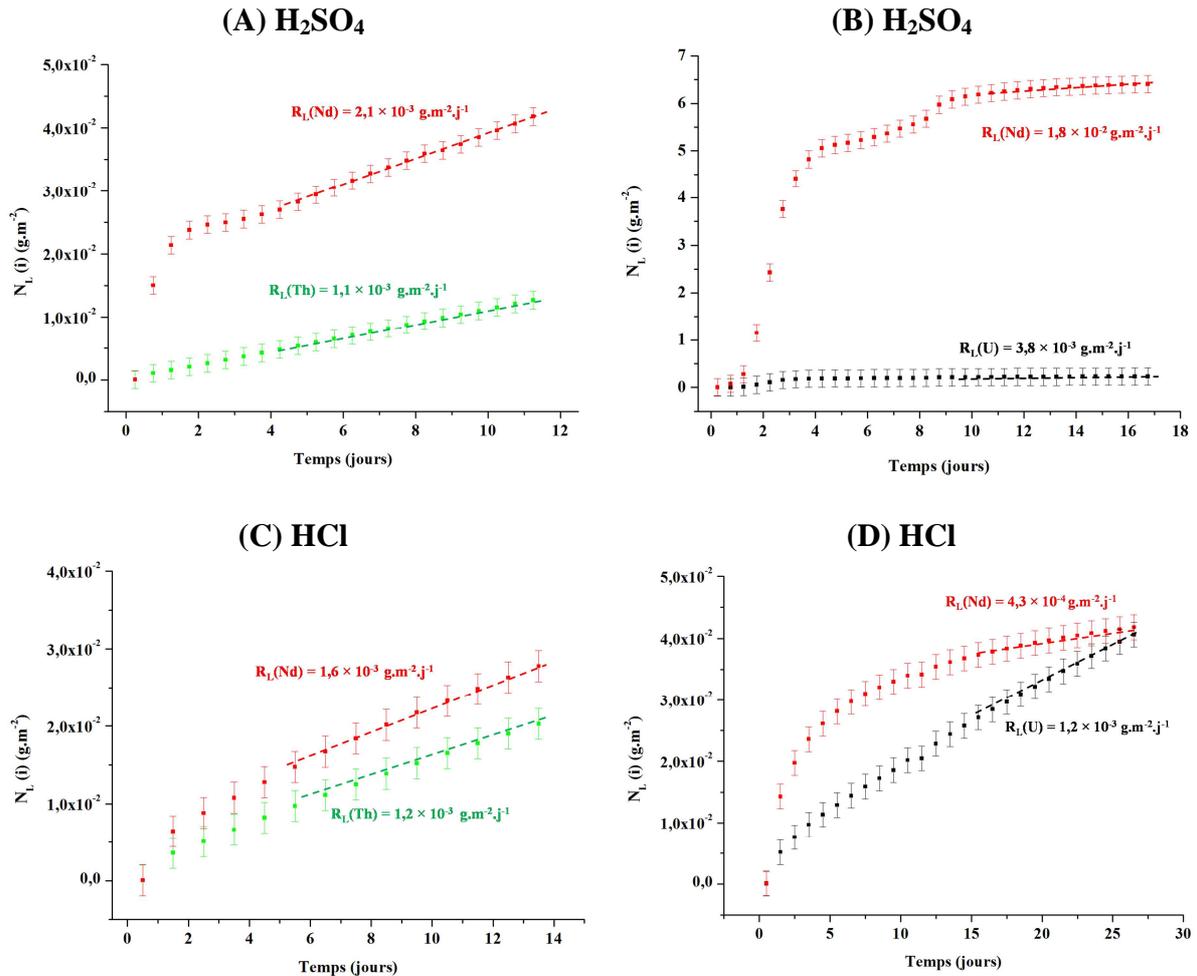


**Figure 76.** Variations de  $\ln(R_L(\text{Th}))$  et  $\ln(R_L(\text{U}))$  en fonction de l'inverse de la température relevées lors de la dissolution de  $\text{Th}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$  (A) et de  $\text{U}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$  (B) dans  $\text{HNO}_3$  2 M à différentes températures.

Pour la solution solide  $\text{Th}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$ , l'énergie d'activation apparente s'établit à  $49 \text{ kJ.mol}^{-1}$  alors qu'elle atteint  $70 \text{ kJ.mol}^{-1}$  dans le cas de  $\text{U}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$ . La différence semble indiquer à nouveau un changement dans le mécanisme de dissolution. À de telles acidités, en milieu nitrique la réaction d'oxydation de l'uranium contrôle la vitesse de dissolution. L'influence de la température sur l'oxydation de l'uranium(IV) au sein du solide en  $\text{UO}_2^{2+}(\text{aq})$  semble donc plus importante que pour le passage du thorium en solution.

#### IV.2.3. Influence de la nature de l'acide sur la durabilité chimique

De manière à étudier l'impact de l'acide (et du contre anion) sur la dissolution des solutions solides, des tests de dissolution ont été menés en milieux sulfurique et chlorhydrique (0,1 à 4 M), dans des conditions dynamiques et à température ambiante. A titre d'exemple, les pertes de masses normalisées déterminées lors de la dissolution de  $\text{Th}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$  et  $\text{U}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$  dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et  $\text{HCl}$  0,5 M sont reportées sur la **Figure 77**. Les résultats des expériences menées sur  $\text{U}_{0,75}\text{Gd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$ , similaires à ceux obtenus pour  $\text{U}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$ , ne sont pas présentés ici.



**Figure 77.** Évolution des pertes de masses normalisées  $N_L(i)$  obtenues lors de la dissolution d'échantillons frittés de  $Th_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  (A,C) et de  $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  (B,D) dans  $H_2SO_4$  0,5 M (A,B) et  $HCl$  0,5 M (C,D) à  $T = 22^\circ C$ . Résultats obtenus pour Th (■), U (■), et Nd (■).

L'allure de ces courbes est typique des expériences de dissolution menées sur des solides  $M^{IV}_{1-x}M^{III}_xO_z$ , avec l'existence d'un pulse initial dans le relâchement du néodyme avant l'atteinte d'un régime permanent. Ce phénomène est probablement lié à la présence de phases enrichies en néodyme à l'extrême surface de l'échantillon ainsi qu'à la ségrégation partielle du néodyme Nd(III) au sein des joints de grains (cf. Chapitre I.2.3). Les vitesses de dissolution normalisées et les rapports de congruence associés, obtenus lors des expériences de dissolution de  $Th_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  et  $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  en milieu sulfurique et chlorhydrique sont reportés dans les **Tableau 31** et **Tableau 32**.

**Tableau 31.** Vitesses de dissolution normalisées (exprimées en  $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ ) obtenues lors de la dissolution des pastilles frittées de  $\text{Th}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$  et de  $\text{U}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$  dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et rapports de congruence  $r = R_L(\text{Nd})/R_L(\text{Th})$  ou  $R_L(\text{Nd})/R_L(\text{U})$  associés.

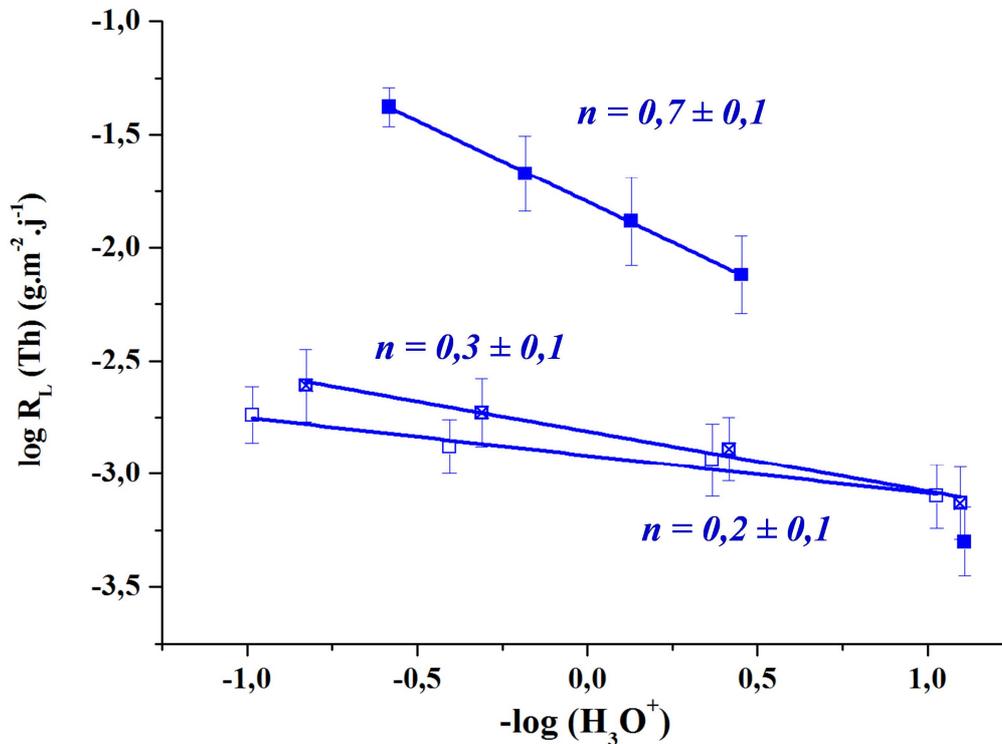
Concentrations	4 M	2 M	0,5 M	0,1 M
<b><math>\text{Th}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}</math></b>				
$R_L(\text{Th})$	$(1,8 \pm 0,2) \times 10^{-3}$	$(1,3 \pm 0,3) \times 10^{-3}$	$(1,1 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$(1,1 \pm 0,1) \times 10^{-3}$
$R_L(\text{Nd})$	$(5,4 \pm 0,8) \times 10^{-3}$	$(1,6 \pm 0,4) \times 10^{-3}$	$(2,1 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$(8,5 \pm 0,7) \times 10^{-3}$
$r$	<b><math>3,00 \pm 0,86</math></b>	<b><math>1,23 \pm 0,77</math></b>	<b><math>1,90 \pm 0,29</math></b>	<b><math>7,72 \pm 1,47</math></b>
<b><math>\text{U}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}</math></b>				
$R_L(\text{U})$	$(8,3 \pm 0,3) \times 10^{-3}$	$(5,2 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$(3,8 \pm 0,2) \times 10^{-3}$	$(1,2 \pm 0,1) \times 10^{-3}$
$R_L(\text{Nd})$	$(9,0 \pm 0,3) \times 10^{-3}$	$(3,2 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$(1,8 \pm 0,1) \times 10^{-2}$	$(1,1 \pm 0,1) \times 10^{-3}$
$r$	<b><math>1,08 \pm 0,08</math></b>	<b><math>0,61 \pm 0,03</math></b>	<b><math>0,47 \pm 0,05</math></b>	<b><math>0,92 \pm 0,28</math></b>

**Tableau 32.** Vitesses de dissolution normalisées (exprimées en  $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ ) obtenues lors de la dissolution des pastilles frittées de  $\text{Th}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$  et de  $\text{U}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$  dans  $\text{HCl}$  et rapports de congruence  $r = R_L(\text{Nd})/R_L(\text{Th})$  ou  $R_L(\text{Nd})/R_L(\text{U})$  associés.

Concentrations	4 M	2 M	0,5 M	0,1 M
<b><math>\text{Th}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}</math></b>				
$R_L(\text{Th})$	$(2,5 \pm 0,2) \times 10^{-3}$	$(1,9 \pm 0,2) \times 10^{-3}$	$(1,2 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$(7,4 \pm 0,3) \times 10^{-4}$
$R_L(\text{Nd})$	$(1,3 \pm 0,1) \times 10^{-2}$	$(3,1 \pm 0,2) \times 10^{-3}$	$(1,6 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$(8,4 \pm 0,3) \times 10^{-4}$
$r$	<b><math>5,2 \pm 0,89</math></b>	<b><math>1,63 \pm 0,31</math></b>	<b><math>1,33 \pm 0,21</math></b>	<b><math>1,14 \pm 0,09</math></b>
<b><math>\text{U}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}</math></b>				
$R_L(\text{U})$	$(2,6 \pm 0,2) \times 10^{-3}$	$(2,1 \pm 0,2) \times 10^{-3}$	$(1,2 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$(9,7 \pm 0,4) \times 10^{-4}$
$R_L(\text{Nd})$	$(3,9 \pm 0,2) \times 10^{-3}$	$(8,8 \pm 0,3) \times 10^{-4}$	$(4,3 \pm 0,2) \times 10^{-4}$	$(4,4 \pm 0,2) \times 10^{-4}$
$r$	<b><math>1,5 \pm 0,21</math></b>	<b><math>0,42 \pm 0,06</math></b>	<b><math>0,36 \pm 0,05</math></b>	<b><math>0,45 \pm 0,04</math></b>

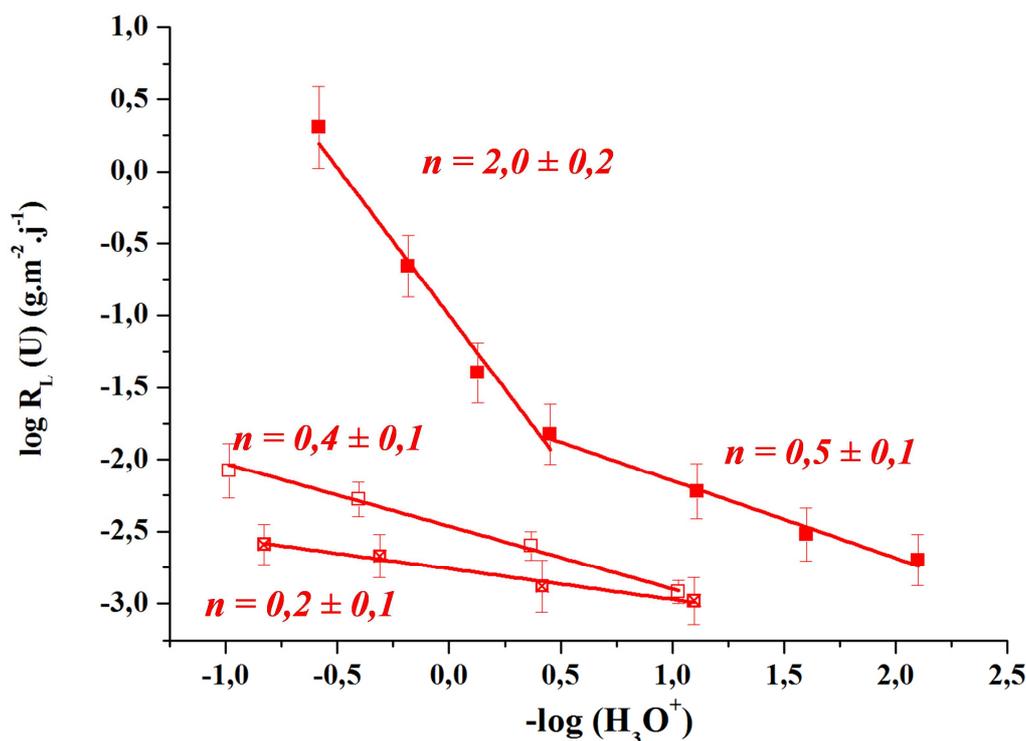
Les vitesses de dissolution normalisées obtenues en milieu sulfurique ou chlorhydrique quel que soit le solide sont du même ordre de grandeur. Les vitesses de dissolution normalisées de  $\text{Th}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$  relevées en milieux sulfurique et chlorhydrique sont inférieures à celles déterminées en milieu nitrique (jusqu'à un facteur 20 obtenu en milieu acide 4 M) (**Figure 78**). Si le comportement paraît similaire pour  $\text{U}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$ , dans les acides 0,5 ou 0,1 M, la différence devient nettement plus prononcée pour les concentrations les plus élevées en acide. Ainsi, les vitesses de dissolution normalisées sont 1000 fois supérieures dans  $\text{HNO}_3$  4 M par rapport à celles relevées dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4M et  $\text{HCl}$

4M (**Figure 79**). Comme cela a déjà été mentionné, cette différence est imputable à la réaction d'oxydation de l'uranium (IV) en milieu nitrique et à l'existence probable de phénomènes auto-catalytiques à l'interface solide/solution.



**Figure 78.** Variations de  $\log(R_L(\text{Th}))$  en fonction de  $-\log(\text{H}_3\text{O}^+)$  relevées lors de la dissolution d'échantillons frittés de  $\text{Th}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$  en milieux nitrique (■), sulfurique (◻) et chlorhydrique (⊠) à 22°C.

Pour la solution solide  $\text{Th}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$ , les ordres partiels de réaction par rapport à l'activité en protons s'établissent respectivement à 0,3 et 0,2 en milieux sulfurique et chlorhydrique, ce qui confirme le contrôle de la réaction de dissolution par des phénomènes de surface. Ils sont en outre comparables à celui déterminé dans l'acide nitrique ( $n = 0,7$ ). En revanche il est davantage surprenant d'observer des vitesses de dissolution normalisées supérieures en milieu nitrique par rapport aux deux autres milieux. En effet, en l'absence de phénomènes d'oxydo-réduction, seuls les effets liés à la complexation pourraient expliquer cette différence. Or la comparaison des constantes de complexation du thorium (annexe J) suggère une constante supérieure dans le cas des ions sulfate. Les vitesses plus importantes en milieu nitrique ne sont donc pas imputables à l'effet de la complexation, il semble exister un autre phénomène qui augmente la vitesse de dissolution normalisée lors de la présence conjuguée de lacunes en oxygène et d'acide nitrique.



**Figure 79.** Variations de  $\log(R_L(\text{U}))$  en fonction de  $-\log(\text{H}_3\text{O}^+)$  relevées lors de la dissolution d'échantillons frittés de  $\text{U}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$ , en milieux nitrique (■), sulfurique (□) et chlorhydrique (☒) à 22°C.

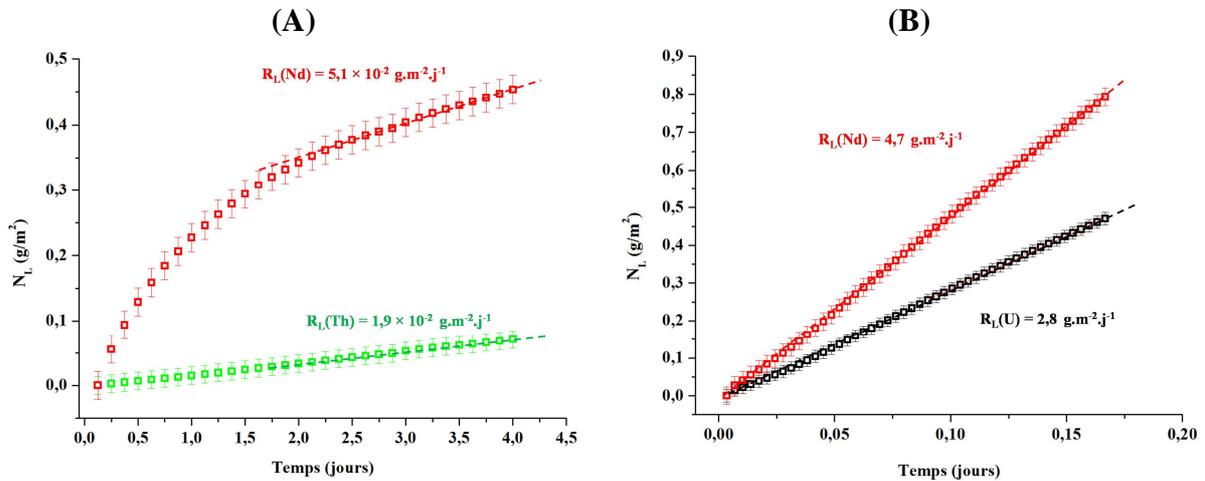
Concernant la solution solide  $\text{U}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$ , la différence de comportement dans les différents milieux est ici flagrante (**Figure 79**). En effet, les ordres partiels de la réaction de dissolution par rapport à l'activité en protons sont respectivement de 0,4 et de 0,2 en milieux sulfurique et chlorhydrique. De telles valeurs, cohérentes avec celles relevée pour les milieux nitriques les moins concentrés ( $n = 0,5$ ) semblent exclure, dans de tels milieux, la prépondérance des phénomènes d'oxydation de l'uranium (IV) par rapport aux réactions de surface. La forte divergence relevée pour des concentrations d'acide nitrique supérieures à 0,5 M illustre le rôle très important des espèces présentes dans l'acide nitrique sur le mécanisme de dissolution de  $\text{U}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$ . En effet, les expériences menées en milieux chlorhydrique et sulfurique soulignent que l'augmentation de l'activité en protons ne permet pas d'expliquer à elle seule la brusque augmentation de la vitesse de dissolution dans les milieux nitriques les plus concentrés. De tels résultats apparaissent en très bon accord avec ceux obtenus pour les solutions solides  $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$  présentant de fortes teneurs en uranium (IV).

Par ailleurs, comme cela a été mentionné pour  $\text{Th}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$ , les vitesses de dissolution demeurent supérieures en milieu nitrique par rapport aux deux autres milieux. À la vue des résultats précédents, cette différence ne peut pas être expliquée par la seule

contribution des phénomènes rédox. Il semble donc exister un effet conjugué de la présence d'acide nitrique et de lacunes qui demeure à ce jour inexpliqué.

#### IV.2.4. Influence de l'hétérogénéité cationique sur la durabilité chimique

Comme cela a déjà été mentionné, la dissolution des solutions solides  $Th_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  et  $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  est fortement impactée par la présence de lacunes en oxygène. Par ailleurs, pour le second, des phénomènes rédox contribuent également à une nette diminution de la durabilité chimique du composé incorporant de l'uranium (IV). De plus, ces deux effets étant dépendants de la composition chimique des solides (taux d'incorporation en élément lanthanide et/ou en uranium (IV)), l'hétérogénéité cationique au sein des solides devrait fortement impacter le comportement des échantillons frittés lors des expériences de dissolution. Dans ces conditions, des tests de dissolution ont été menés en conditions dynamiques, en milieu nitrique (0,1 à 4 M) et à température ambiante sur des échantillons frittés de  $Th_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  et de  $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  présentant une homogénéité cationique dégradée. Les résultats obtenus dans  $HNO_3$  2 M sont reportés à titre d'exemple sur la **Figure 80**.



**Figure 80.** Évolution des pertes de masses normalisées obtenues lors de la dissolution d'échantillons frittés de  $Th_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  (A) et de  $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  (B) présentant une certaine hétérogénéité cationique, dans  $HNO_3$  2 M à  $T = 22^\circ C$  (uranium (■), thorium (■) et néodyme (■)).

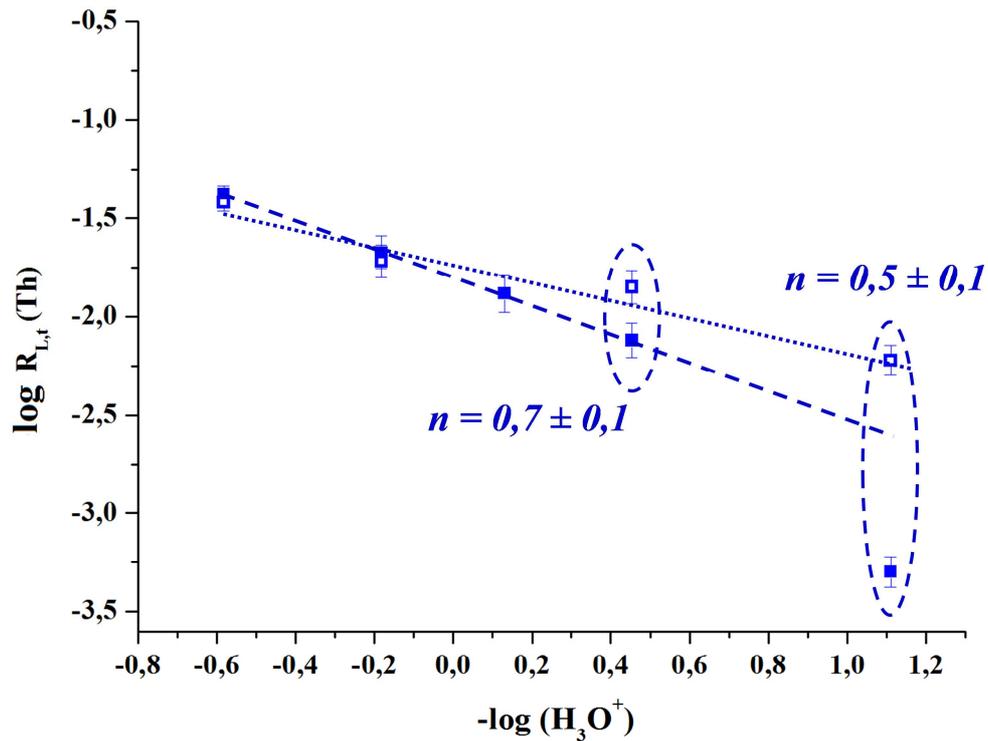
Même si les éléments tétravalents sont systématiquement relâchés moins rapidement que le néodyme pour les deux systèmes, la comparaison des tests de dissolution montre un comportement significativement différent pour les deux solutions solides étudiées. Ainsi, dans le cas de  $Th_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$ , la perte de masse normalisée évolue selon un régime transitoire

initial puis d'un régime permanent permettant la détermination des vitesses de dissolution normalisées. Comme cela a été reporté pour de nombreux solides, un relâchement initial et significatif du néodyme est observé. Ce dernier est 10 fois plus important en début d'expérience que celui du thorium, et trouve son origine dans l'hétérogénéité initiale du solide (les solutions solides enrichies en néodyme se dissolvant nettement plus vite). Ce phénomène est nettement moins visible lors de la dissolution de  $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$ . Cette nette différence de comportement est due à la très nette différence de durabilité chimique entre les solutions solides thorifères ( $R_L(\text{Th}) = 1,9 \times 10^{-2} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ) et uranifères ( $2,8 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ) en milieu nitrique. Ainsi, le relâchement préférentiel du néodyme lors de la dissolution de  $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  est très probablement occulté par l'existence concomitante de phénomènes d'oxydation de l'uranium (IV) prépondérants.

Les résultats obtenus pour l'ensemble des milieux étudiés sont reportés dans les **Tableau 33** et **Tableau 34**. Comme cela était attendu, les vitesses de dissolution augmentent avec l'acidité du milieu (**Figure 81**). L'ordre partiel  $n$  résultant de cette augmentation s'établit à  $n = 0,5 \pm 0,1$ , valeur en bon accord avec celui déterminé dans le cas d'une solution solide homogène ( $n = 0,7 \pm 0,1$ ). Les rapports de congruence suggèrent, quant à eux, l'existence d'une dissolution congruente quelle que soit la concentration d'acide nitrique employée lorsque le régime permanent est atteint. En outre, les vitesses de dissolution des composés hétérogènes sont comparables à celles du solide homogène (c.f. **Tableau 15** et **Figure 81**). Ainsi, dans le cas de la solution solide thorifère, l'hétérogénéité du solide présente un impact mesuré, particulièrement visible dans les milieux acides les moins concentrés.

**Tableau 33.** Vitesses de dissolution normalisées (exprimées en  $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ) déterminées lors de la dissolution d'échantillons frittés de  $\text{Th}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$  « hétérogènes » dans plusieurs milieux nitriques et à température ambiante, rapports de congruence  $r = R_L(\text{Nd})/R_L(\text{Th})$  associés et rapport des vitesses  $R_L(\text{homogène})/R_L(\text{hétérogène})$ .

Concentrations	4 M	2 M	0,5 M	0,1 M
$R_L(\text{Th})$	$(3,8 \pm 0,2) \times 10^{-2}$	$(1,9 \pm 0,1) \times 10^{-2}$	$(1,4 \pm 0,1) \times 10^{-2}$	$(6,0 \pm 0,2) \times 10^{-3}$
$R_L(\text{Nd})$	$(4,2 \pm 0,2) \times 10^{-2}$	$(5,1 \pm 0,3) \times 10^{-2}$	$(2,7 \pm 0,1) \times 10^{-2}$	$(8,2 \pm 0,3) \times 10^{-3}$
<b>r</b>	<b>1,11 ± 0,19</b>	<b>2,68 ± 0,32</b>	<b>1,92 ± 0,08</b>	<b>1,37 ± 0,10</b>
$R_L(\text{ho})/R_L(\text{hé})(\text{Th})$	<b>1,07 ± 0,22</b>	<b>1,11 ± 0,28</b>	<b>0,53 ± 0,06</b>	<b>0,09 ± 0,01</b>
$R_L(\text{ho})/R_L(\text{hé})(\text{Nd})$	<b>0,92 ± 0,20</b>	<b>0,41 ± 0,11</b>	<b>0,44 ± 0,13</b>	<b>0,37 ± 0,03</b>



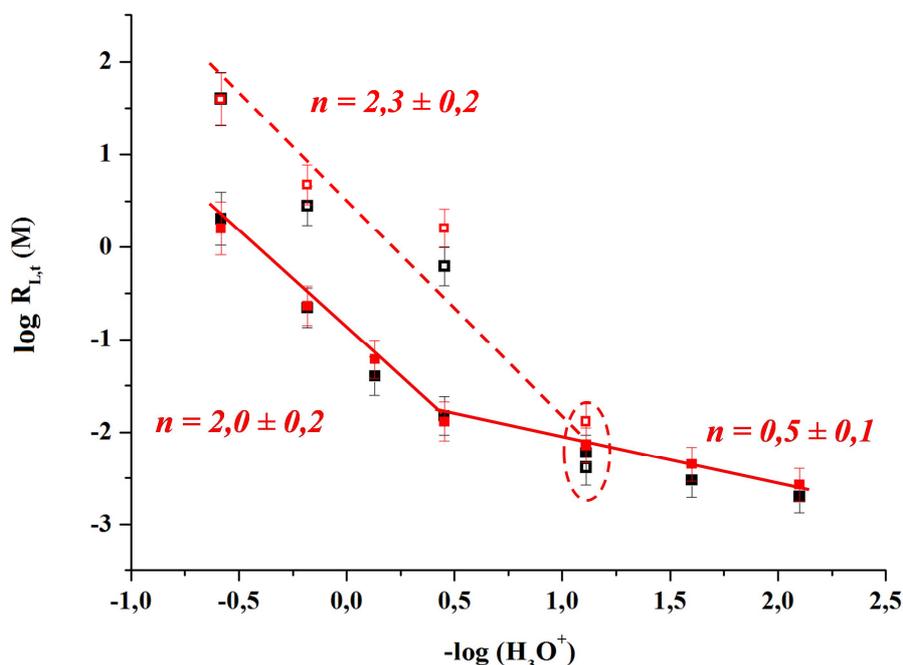
**Figure 81.** Variations de  $\log(R_L(\text{Th}))$  en fonction de  $-\log(\text{H}_3\text{O}^+)$  relevées lors de la dissolution d'échantillons frittés de  $\text{Th}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$  « homogènes » (■) et « hétérogènes » (□) dans plusieurs milieux nitriques et à 22°C.

Comparativement à  $\text{Th}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$ , les vitesses de dissolution normalisées augmentent avec l'acidité de manière nettement plus prononcée lors de la dissolution de  $\text{U}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$ . Elles apparaissent, par ailleurs, nettement supérieures à celles relevées pour un solide « homogène » comme le montre clairement la **Figure 82**. La vitesse de dissolution normalisée augmente ainsi de 4 ordres de grandeur entre les expériences menées dans  $\text{HNO}_3$  0,1 M et celles effectuées dans  $\text{HNO}_3$  4 M. Cette augmentation très marquée résulte de l'effet conjugué de plusieurs facteurs affectant la durabilité chimique du matériau, à savoir la présence d'une teneur importante en uranium et de lacunes en oxygène et l'existence d'une homogénéité dégradée pour ces échantillons. Compte tenu de la fragilisation liée à la présence d'uranium (IV) ou de lacunes en oxygène, l'effet de cette hétérogénéité s'en trouve exacerbée.

**Tableau 34.** Vitesses de dissolution (exprimées en  $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ ) déterminées lors de la dissolution d'échantillons frittés de  $\text{U}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$  « hétérogènes » dans plusieurs milieux nitriques et à température ambiante, rapports de congruence  $r = R_L(\text{Nd})/R_L(\text{U})$  associés et rapport des vitesses  $R_L$  (homogène)/ $R_L$  (hétérogène).

Concentrations	4 M	2 M	0,5 M	0,1 M
$R_L(\text{U})$	$40 \pm 5$	$2,8 \pm 0,5$	$(6,2 \pm 0,2) \times 10^{-1}$	$(4,1 \pm 0,2) \times 10^{-3}$
$R_L(\text{Nd})$	$39 \pm 5$	$4,7 \pm 0,5$	$1,6 \pm 0,1$	$(1,3 \pm 0,1) \times 10^{-2}$
$r$	<b><math>0,98 \pm 0,28</math></b>	<b><math>1,68 \pm 0,58</math></b>	<b><math>2,58 \pm 0,25</math></b>	<b><math>3,17 \pm 0,42</math></b>
$R_L(\text{ho})/R_L(\text{hé}) (\text{U})$	<b><math>0,05 \pm 0,01</math></b>	<b><math>0,08 \pm 0,03</math></b>	<b><math>0,02 \pm 0,01</math></b>	<b><math>1,36 \pm 0,17</math></b>
$R_L(\text{ho})/R_L(\text{hé}) (\text{Nd})$	<b><math>0,04 \pm 0,01</math></b>	<b><math>0,05 \pm 0,01</math></b>	<b><math>&lt; 0,01 \pm 0,01</math></b>	<b><math>0,55 \pm 0,09</math></b>

Il est également intéressant de remarquer que le néodyme a tendance à se relâcher préférentiellement lorsque l'acidité diminue. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que la vitesse de dissolution normalisée de l'uranium est bien plus impactée par la concentration en acide nitrique que celle du néodyme.



**Figure 82.** Variations de  $\log(R_L(M))$  en fonction de  $-\log(\text{H}_3\text{O}^+)$  relevées lors de la dissolution d'échantillons frittés de  $\text{U}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$  « homogène » (U : ■, Nd : ■) et « hétérogène » (U ■ : , Nd : ■) dans plusieurs milieux nitriques et à 22°C.

Une nouvelle fois, la valeur de l'ordre partiel de réaction de dissolution par rapport à l'activité en protons est largement supérieure à l'unité ( $n = 2,3 \pm 0,2$ ) pour l'échantillon

hétérogène de  $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$ . En outre, cette valeur apparaît très proche de celle relevée pour des solutions solides « homogènes » de  $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  ( $n = 2,0 \pm 0,2$ ). Comme cela a déjà été évoqué, ces deux valeurs suggèrent l'oxydation rapide de l'uranium (IV) en uranyle à l'interface solide/solution. Cependant, même si les pentes sont comparables, les vitesses de dissolution des solides « hétérogènes » sont nettement supérieures (d'un facteur 10 à 20) à celles des solides « homogènes » dans les mêmes conditions expérimentales. La rupture de pente semble apparaître pour des acidités plus faibles, ce qui est sans doute dû à la dissolution de zones enrichies en uranium, la prédominance du mécanisme rédox intervient donc pour des concentrations en acide nitrique plus faibles. Par ailleurs, le néodyme semble se dissoudre préférentiellement avec la diminution de l'acidité. Ce phénomène est sans doute dû à un biais de la normalisation (cf. Chapitre III) car les zones en cours de dissolution ne présentent sans doute pas la composition globale de l'échantillon. Les zones en question ne sont sans doute pas les mêmes le long de la gamme d'acidité ; à faible acidité il est très probable que les zones enrichies en lanthanide se dissolvent préférentiellement, alors qu'à forte acidité ce sont les zones enrichies en uranium.

### IV.3. Étude de la dissolution des solutions solides $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$

Il est important de rappeler que l'étude de ce composé modèle vise à appréhender le comportement de solutions solides d'oxydes à base d'uranium et de plutonium. En effet le cérium est fréquemment utilisé comme simulant du plutonium en raison de rayons ioniques voisins et d'une chimie souvent comparable. Compte tenu de la possibilité du cérium (IV) à se réduire en cérium (III) au cours de la synthèse, les expérimentations menées sur  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$  ont été distinguées de celles réalisées sur les autres solutions solides  $M^{IV}_{1-x}M^{III}_xO_z$ .

Contrairement à  $UO_2$ , dont la dissolution a été détaillée précédemment, les études menées sur la dissolution de  $CeO_2$  ont très souvent fait état d'une dissolution partielle, rendant difficile l'établissement de lois cinétiques multiparamétriques [23 ; 24]. Ce caractère très réfractaire de  $CeO_2$  à la dissolution est aussi reporté pour  $PuO_2$ . Il peut être corrélé à la valeur nettement positive de la variation d'enthalpie libre standard associée à la réaction de dissolution ( $\Delta_R G^0 = 40,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) [25]. Ainsi, il semble que sans complexation, la dissolution de l'oxyde de cérium ne puisse intervenir qu'à travers des phénomènes de réduction. Ainsi, la solution solide  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$  apparaît doublement intéressante puisqu'elle pourrait être sensible, d'une part aux phénomènes d'oxydation de l'uranium (IV) et, d'autre part, à ceux de réduction de cérium (IV).

Les études menées par Robisson *et al.* [26] ont démontré la très lente dissolution de  $CeO_2$ , y compris dans des milieux très agressifs ( $HNO_3$  10 M,  $T = 100^\circ C$ ). Les vitesses de dissolution relevées dans de telles conditions atteignent  $10^{-3} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  ce qui représente moins de 0,05% de solide dissous après 3 heures.

Plus récemment, Claparède *et al.* sont parvenus à acquérir des données quantitatives lors de la dissolution de poudres de  $CeO_2$  en milieu nitrique. Les vitesses de dissolution reportées à  $60^\circ C$  dans  $HNO_3$  6 M demeurent extrêmement faibles ( $R_{L,0} (Ce) = (3,3 \pm 0,4) \times 10^{-5} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ) et comparables à celles obtenues pour  $ThO_2$  [27], ce qui confirme la très forte durabilité chimique de cet oxyde. L'ordre partiel de la réaction de dissolution par rapport à l'activité en protons ( $n = 0,6$ ) et l'énergie d'activation apparente ( $E_A = 37 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) confirment que la réaction de dissolution est gouvernée par des réactions de surface [27].

Le fort caractère réfractaire du dioxyde de cérium constitue une propriété commune avec le dioxyde de plutonium. En effet, d'après la littérature, une durée d'environ 130 ans est nécessaire pour aboutir à la dissolution totale d'un grain de  $PuO_2$  de  $10 \mu\text{m}$  de diamètre dans l'acide nitrique 7 M à  $110^\circ C$  [28] alors que, dans les mêmes conditions, un grain de  $UO_2$  serait quantitativement dissous en seulement 12 minutes. L'ajout d'acide fluorhydrique dans le milieu permet d'augmenter de manière significative la vitesse de dissolution de  $PuO_2$ , par complexation du plutonium (IV) par les ions fluorure.

La littérature relative à la dissolution d'oxydes de type  $(U,Ce)O_2$  est totalement inexistante alors que celle relative aux oxydes  $(U,Pu)O_2$  est largement renseignée, notamment dans le cadre d'opérations de retraitement de combustibles nucléaires usés. Le mécanisme de la dissolution des oxydes  $(U,Pu)O_2$  est souvent abordé comme une combinaison de mécanismes de dissolution de  $UO_2$  et de  $PuO_2$  pris séparément. Le mécanisme global dépend alors de la teneur en plutonium ainsi que de l'homogénéité des solutions solides. Certains auteurs ont reporté l'existence d'un palier durant lequel la dissolution du matériau est quasi nulle avant la reprise de l'altération [29].

L'acidité constitue un facteur important sur la dissolution de tels oxydes. Toutefois, celle-ci est nettement moins marquée pour  $PuO_2$  comparativement à  $UO_2$ . En effet, certains auteurs ne constatent aucun effet de la concentration d'acide nitrique sur la vitesse de dissolution [30] tandis que d'autres proposent des lois cinétiques empiriques [31]. Dans tous les milieux, l'oxyde de plutonium reste extrêmement réfractaire à la dissolution.

Compte tenu des comportements très différents des pôles purs  $UO_2$  et  $PuO_2$  lors des tests de dissolution, l'homogénéité des échantillons devrait jouer un rôle de première importance sur la dissolution des oxydes mixtes  $(U,Pu)O_2$ . Ainsi, certains auteurs reportent des données dépendant fortement de la distribution du plutonium au sein du combustible [32].

L'hétérogénéité cationique des solutions solides  $(U,Pu)O_2$  impacte les vitesses de dissolution à travers l'existence de zones enrichies en uranium, nettement moins durables et d'autres zones enrichies en plutonium, nettement plus durables. La vitesse de dissolution d'une telle pastille est alors initialement voisine de celle de  $UO_2$ , tandis que les indissous sont abondants et enrichis en plutonium [33]. Certains auteurs reportent qu'une amélioration de la répartition du plutonium s'accompagne d'une nette diminution de la vitesse de dissolution des solides [34]. De nombreux auteurs ont cherché à déterminer une teneur limite en Pu au-delà de laquelle la solution solide  $(U,Pu)O_2$  n'est plus soluble dans l'acide nitrique. La majorité des auteurs la situe entre 35 et 45% [35-37] bien que certains la trouvent aux alentours de 60% [38]. On peut d'ailleurs utiliser cette propriété pour évaluer l'homogénéité des solutions solides  $(U,Pu)O_2$  initiales. En effet, la présence d'indissous enrichis en plutonium à l'issue d'une étape de dissolution totale traduit l'existence d'hétérogénéités au sein du matériau [35].

## IV.4. Dissolution des échantillons frittés de $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$

### IV.4.1. Influence de l'acidité

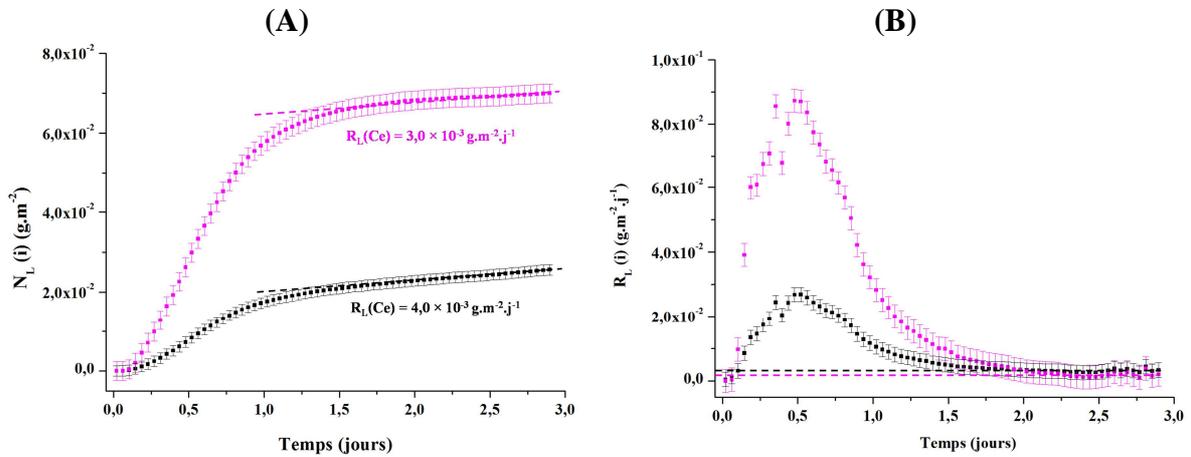
L'influence de l'acidité sur la vitesse de dissolution d'échantillons frittés de  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$  a été examinée selon le protocole précédemment établi (conditions dynamiques,  $HNO_3$  0,1 M – 4 M,  $22^\circ C \leq T \leq 90^\circ C$ ). Les principales caractéristiques physico-chimiques des échantillons frittés sont reportées dans le **Tableau 35**.

**Tableau 35.** Principales caractéristiques physico-chimiques des échantillons frittés de  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$ .

Composition	Masse (mg)	$\rho$ (géo) ( $g.cm^{-3}$ )	$\rho$ (pycno) ( $g.cm^{-3}$ )	$\rho$ (théo) ( $g.cm^{-3}$ )	Porosité ouverte (%)	Porosité fermée (%)
$U_{0,77}Ce_{0,23}O_2$	174	8,47	10,00	10,14	15,1	1,4
$U_{0,74}Ce_{0,26}O_2$	183	8,20	10,11	10,14	18,8	0,3

A titre d'exemple, les pertes de masses normalisées déterminées lors de la dissolution de  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$  dans  $HNO_3$  0,5 M sont reportées sur la **Figure 83** tandis que les vitesses de

dissolution normalisées et les rapports de congruence associés, obtenus lors de la dissolution de  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$  dans les différents milieux nitriques étudiés sont regroupés dans le **Tableau 36**.



**Figure 83.** Évolution des pertes de masses normalisées (A) et des vitesses instantanées (B) relevées lors de la dissolution d'échantillons frittés de  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$  dans  $HNO_3$  0,5 M à  $T = 22^\circ C$ . Relâchement de U (■) et de Ce (■).

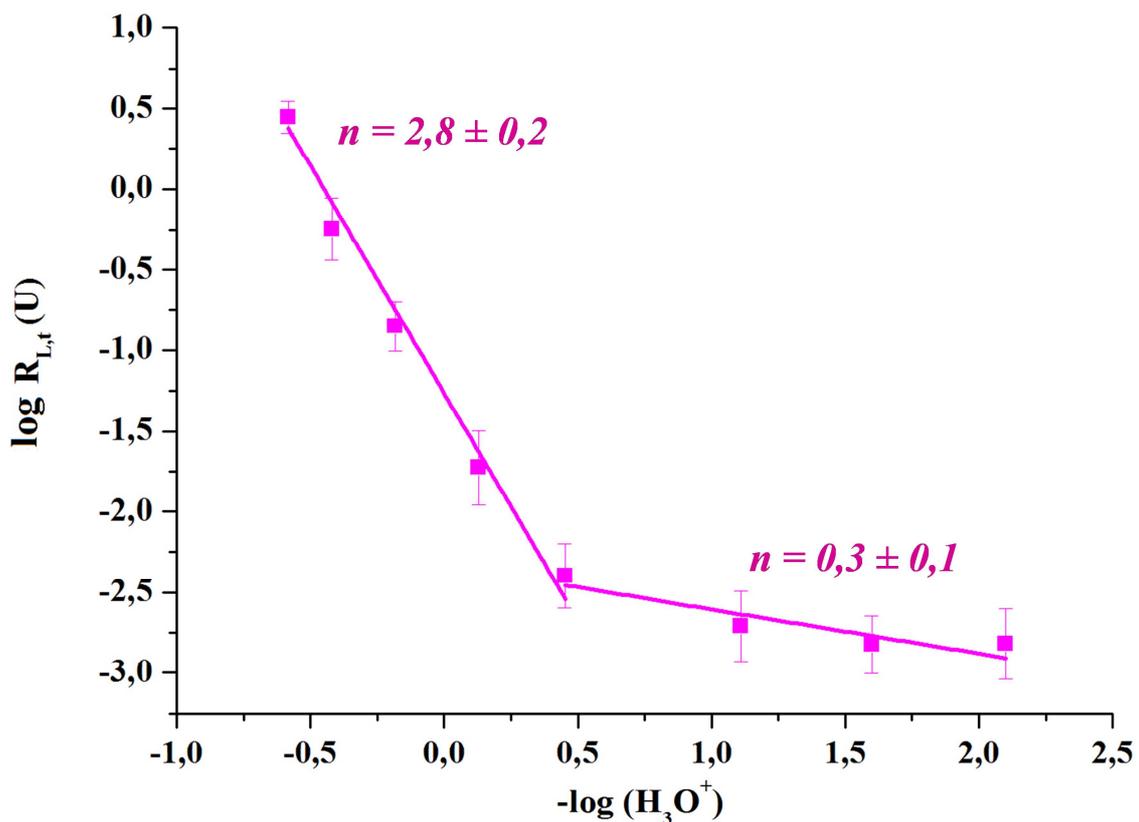
L'allure de ces courbes est caractéristique de solides incorporant des éléments trivalents ce qui est le cas de la solution solide  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$  pour laquelle une fraction importante de Ce(III) a été reportée (cf. Chapitre I.2.3). Ainsi, un pulse initial correspondant au régime transitoire est observé avant l'apparition d'un régime permanent permettant d'accéder aux vitesses de dissolution du matériau.

**Tableau 36.** Vitesses de dissolution normalisées (exprimées en  $g \cdot m^{-2} \cdot j^{-1}$ ) obtenues lors de la dissolution d'échantillons frittés de  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$  dans plusieurs solutions d'acide nitrique à température ambiante et rapports de congruence  $r = R_L(Ce)/R_L(U)$  associés.

Concentrations	4 M	3 M	2 M	1 M
$R_L(U)$	$2,8 \pm 0,2$	$(5,8 \pm 0,3) \times 10^{-1}$	$(1,4 \pm 0,1) \times 10^{-1}$	$(1,9 \pm 0,1) \times 10^{-2}$
$R_L(Ce)$	$3,1 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,1$	$(2,7 \pm 0,2) \times 10^{-1}$	$(5,0 \pm 0,3) \times 10^{-2}$
$r$	<b><math>1,11 \pm 0,16</math></b>	<b><math>2,58 \pm 0,32</math></b>	<b><math>1,93 \pm 0,30</math></b>	<b><math>2,63 \pm 0,31</math></b>
Concentrations	0,5 M	0,1 M	0,05 M	0,01 M
$R_L(U)$	$(4,0 \pm 0,2) \times 10^{-3}$	$(2,3 \pm 0,2) \times 10^{-3}$	$(1,5 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$(1,4 \pm 0,1) \times 10^{-3}$
$R_L(Ce)$	$(4,2 \pm 0,2) \times 10^{-3}$	$(2,6 \pm 0,2) \times 10^{-3}$	$(1,6 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$(1,6 \pm 0,1) \times 10^{-3}$
$r$	<b><math>1,05 \pm 0,11</math></b>	<b><math>1,13 \pm 0,20</math></b>	<b><math>1,07 \pm 0,15</math></b>	<b><math>1,14 \pm 0,16</math></b>

L'ensemble des expériences a confirmé le caractère congruent de la dissolution dès lors que le régime permanent est atteint. Toutefois, la vitesse de dissolution normalisée calculée à partir du relâchement du cérium est systématiquement supérieure à celle de l'uranium ce qui apparaît cohérent avec les résultats reportés pour  $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  et  $U_{0,75}Gd_{0,25}O_{1,875}$  et en bon accord avec la présence d'une large majorité de cérium trivalent (environ 68% d'après les études par EELS) au sein de l'échantillon (cf. Chapitre I.2.3).

Par ailleurs, comme cela a été reporté pour les solutions solides  $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  et  $U_{0,75}Gd_{0,25}O_{1,875}$ , la dissolution des échantillons frittés de  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$  est fortement impactée par la concentration d'acide nitrique (**Figure 84**). La variation de  $\log(R_L(U))$  en fonction de  $-\log(H_3O^+)$  n'est pas linéaire comme attendu dans le cas d'une solution solide où le cérium serait intégralement tétravalent. L'existence d'une rupture de pente nette, comme cela a été observée pour les solutions solides  $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  et  $U_{0,75}Gd_{0,25}O_{1,875}$  traduit donc l'effet de lacunes d'oxygène pour les faibles concentrations d'acide nitrique.



**Figure 84.** Variation de  $\log(R_L(U))$  en fonction de  $-\log(H_3O^+)$  relevée lors des dissolutions d'échantillons frittés de  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$  (■) en milieu nitrique et à 22°C.

La détermination des ordres partiels de réaction par rapport à l'activité en protons montre, comme dans le cas des solutions solides  $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  et  $U_{0,75}Gd_{0,25}O_{1,875}$ ,

l'existence de deux valeurs nettement différentes selon les milieux étudiés. Ainsi, la valeur de  $n$  est égale à  $0,3 \pm 0,1$  pour les plus faibles acidités puis atteint  $2,8 \pm 0,2$  pour les plus fortes acidités. Comme cela a été observé pour les solutions solides  $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  et  $U_{0,75}Gd_{0,25}O_{1,875}$ , la rupture de pente (donc le changement de mécanisme de dissolution prépondérant) intervient dans  $HNO_3$  0,5 M.

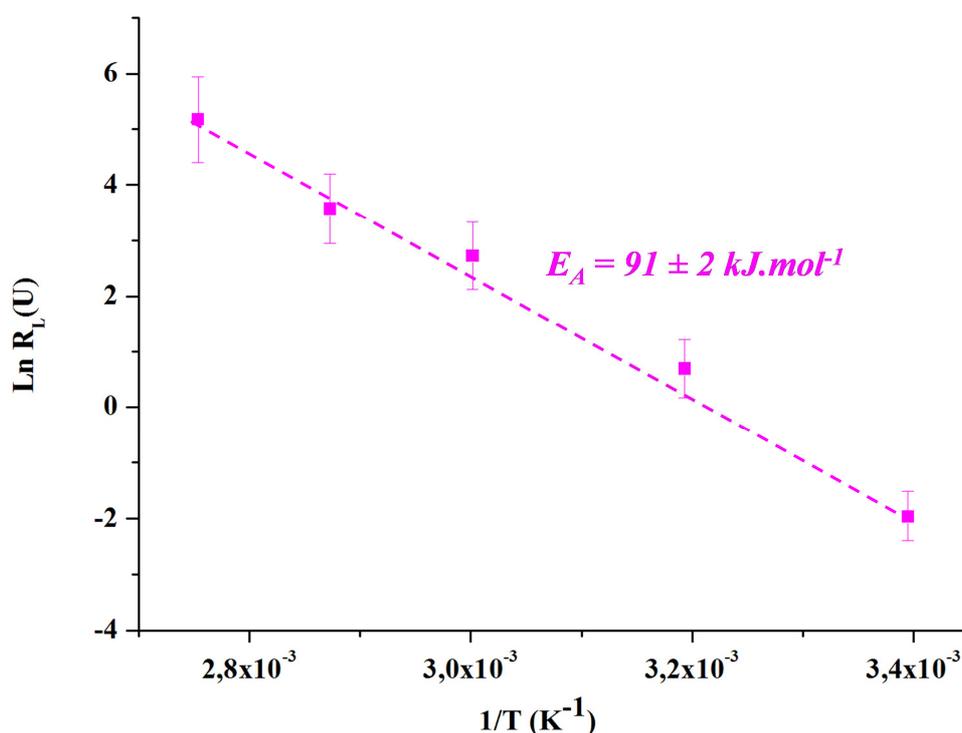
L'ensemble de ces résultats démontre sans ambiguïté que le solide  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$  adopte le comportement d'une solution solide de type  $M^{IV}_{1-x}M^{III}_xO_z$  plutôt que du type  $M^{IV}_{1-x}M^{IV}_xO_2$ . Par ailleurs, la présence d'une fraction d'uranium (V) au sein du solide ne peut pas être totalement exclue. Elle aurait pu expliquer la très forte valeur de  $n$  obtenue dans les milieux nitriques concentrés ( $n = 2,8$ ). Toutefois, les résultats d'analyses par EELS ont permis d'écarter définitivement cette hypothèse ; l'uranium étant exclusivement présent au degré d'oxydation (IV) au sein de cette solution solide. L'explication d'une telle valeur de  $n$  pourrait alors résider dans l'existence de phénomènes rédox conjugués impliquant le cérium (III), le cérium (IV) et l'uranium (IV).

#### **IV.4.2. Influence de la température**

À l'instar ce qui a été réalisé pour les autres solutions solides, l'effet de la température sur la vitesse de dissolution d'échantillons frittés de  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$  a été examiné dans  $HNO_3$  2 M pour plusieurs températures (22, 40, 60, 75 et 90°C). L'ensemble des vitesses de dissolution normalisées relevées est reporté dans le **Tableau 37** tandis que la variation de  $\log(R_L(U))$  en fonction de  $-\log(H_3O^+)$  est reportée sur la **Figure 85**. La valeur d'énergie d'activation obtenue ( $E_A = 91 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) apparaît supérieure à celles déterminées pour la solution solide  $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  ( $E_A = 70 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ), ce qui pourrait traduire une fragilisation plus importante de telles solutions solides en raison de la présence simultanée de cérium(III), de cérium(IV) et d'uranium(IV) au sein des échantillons. Des expérimentations complémentaires sont nécessaires afin de vérifier cette hypothèse.

**Tableau 37.** Vitesses de dissolution normalisées (exprimées en  $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ ) déterminées lors de la dissolution d'échantillons frittés de  $\text{U}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_{2-y}$  dans  $\text{HNO}_3$  2 M à différentes températures et rapports de congruence  $r = R_L(\text{Ce})/R_L(\text{U})$  associés.

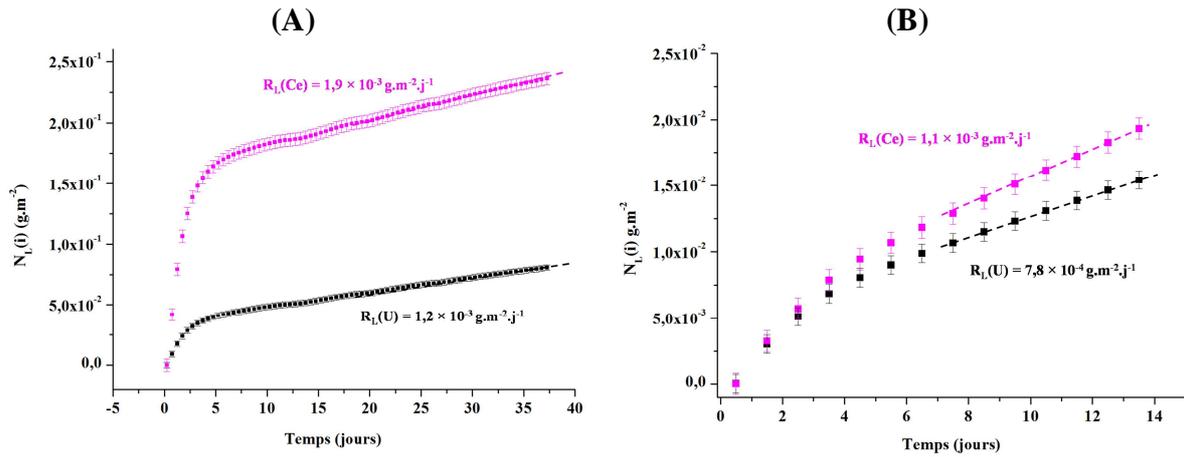
Température	22°C	40°C	60°C	75°C	90°C
$R_L(\text{U})$	$(1,4 \pm 0,1) \times 10^{-1}$	$2,3 \pm 0,2$	$15,2 \pm 0,7$	$35,6 \pm 1,2$	$177 \pm 5$
$R_L(\text{Ce})$	$(2,7 \pm 0,1) \times 10^{-1}$	$2,6 \pm 0,2$	$16,8 \pm 0,7$	$37,2 \pm 1,2$	$185 \pm 5$
$r$	<b><math>1,93 \pm 0,22</math></b>	<b><math>1,13 \pm 0,20</math></b>	<b><math>1,11 \pm 0,10</math></b>	<b><math>1,04 \pm 0,07</math></b>	<b><math>1,04 \pm 0,06</math></b>



**Figure 85.** Variation de  $\text{Ln}(R_L(\text{U}))$  en fonction de l'inverse de la température relevée lors de la dissolution d'échantillons frittés de  $\text{U}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_{1,875}$  dans  $\text{HNO}_3$  2 M à différentes températures.

#### IV.4.3. Influence de la nature du milieu de dissolution

Comme cela a été réalisé sur la solution solide  $\text{U}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$ , des expériences de dissolution ont été menées en milieux sulfurique et chlorhydrique afin d'étudier l'influence du milieu de dissolution. Les expériences ont été menées en conditions dynamiques et à température ambiante, pour des concentrations comprises entre 0,1 et 4 M. À titre d'exemple, les pertes de masses normalisées déterminées lors de la dissolution d'échantillons frittés de  $\text{U}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_2$  dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et  $\text{HCl}$  0,5 M sont reportées sur la **Figure 86**.



**Figure 86.** Évolution des pertes de masses normalisées obtenues lors de la dissolution d'un échantillon fritté de  $\text{U}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_2$  dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M (A) et  $\text{HCl}$  0,5 M (B) à  $T = 22^\circ\text{C}$ . Relâchements de U (■) et de Ce (■).

Comme cela a déjà été observé en milieu nitrique, les évolutions de perte de masse normalisées obtenues lors de la dissolution d'un échantillon fritté de  $\text{U}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_{2-y}$  dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5M sont caractéristiques de la dissolution d'une solution solide du type  $M^{IV}_{1-x}M^{III}_xO_z$ . En effet, le pulse initial en élément lanthanide trivalent, dû à la présence à l'extrême surface de phases enrichies en Ce(III), est clairement observé avant l'établissement d'un régime permanent. En raison du lavage de l'échantillon préalablement à l'expérience conduite dans  $\text{HCl}$  0,5M, un tel pulse initial n'est pas observé.

L'ensemble des vitesses de dissolution normalisées et des rapports de congruence obtenus lors des expériences de dissolution en milieu sulfurique et chlorhydrique des échantillons frittés de  $\text{U}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_2$  est regroupé dans les **Tableau 38** et **Tableau 39** tandis que la variation de  $\log(R_L)$  en fonction de l'activité en protons est reportée sur la **Figure 87**.

**Tableau 38.** Vitesses de dissolution normalisées (exprimées en  $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ) obtenues lors de la dissolution d'échantillons frittés de  $\text{U}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_2$  dans plusieurs solutions d'acide sulfurique et rapports de congruence  $r = R_L(\text{Ce})/R_L(\text{U})$  associés.

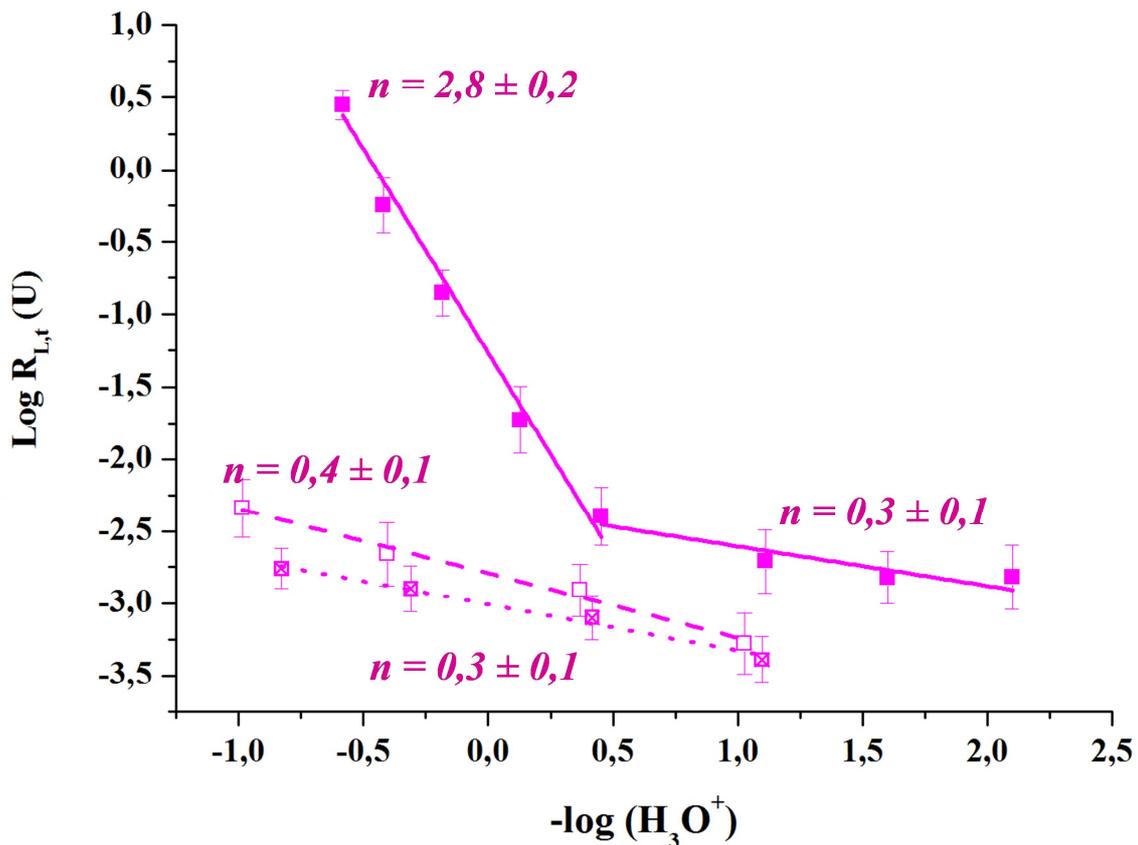
Concentrations	4 M	2 M	0,5 M	0,1 M
$R_L(\text{U})$	$(4,6 \pm 0,3) \times 10^{-3}$	$(2,2 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$(1,2 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$(5,2 \pm 0,4) \times 10^{-4}$
$R_L(\text{Ce})$	$(8,5 \pm 0,4) \times 10^{-3}$	$(8,1 \pm 0,5) \times 10^{-4}$	$(1,9 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$(7,3 \pm 0,5) \times 10^{-4}$
<b>r</b>	<b><math>1,84 \pm 0,22</math></b>	<b><math>0,37 \pm 0,04</math></b>	<b><math>1,58 \pm 0,23</math></b>	<b><math>1,40 \pm 0,22</math></b>

**Tableau 39.** Vitesses de dissolution normalisées (exprimées en  $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ ) obtenues lors de la dissolution d'échantillons frittés de  $\text{U}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_2$  dans plusieurs solutions d'acide chlorhydrique et rapports de congruence  $r = R_L(\text{Ce})/R_L(\text{U})$  associés.

Concentrations	4 M	2 M	0,5 M	0,1 M
$R_L(\text{U})$	$(1,7 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$(1,3 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$(7,8 \pm 0,5) \times 10^{-4}$	$(4,1 \pm 0,3) \times 10^{-4}$
$R_L(\text{Ce})$	$(2,2 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$(1,8 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$(1,1 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$(2,9 \pm 0,3) \times 10^{-4}$
<b>r</b>	<b>1,29 ± 0,14</b>	<b>1,38 ± 0,20</b>	<b>1,41 ± 0,23</b>	<b>0,71 ± 0,13</b>

Toutes les dissolutions réalisées apparaissent congruentes lorsque le régime permanent est atteint. Toutefois, dans la majorité des cas, la vitesse de dissolution normalisée déterminée à partir du relâchement du cérium est légèrement supérieure à celle relevée pour l'uranium, comme cela a déjà été mentionné en milieu nitrique.

En outre, les vitesses de dissolution normalisées obtenues en milieu sulfurique ou chlorhydrique sont assez proches de celles relevées en milieu nitrique lorsque les concentrations en acide sont inférieures à 0,5 M. En revanche lorsque les milieux acides deviennent plus concentrés, l'écart entre les vitesses obtenues en milieux chlorhydrique ou sulfurique et celles relevées en milieu nitrique augmente de manière significative pour atteindre un facteur 1000 en milieu concentré. Cette nette différence traduit l'absence de phénomènes d'oxydation de l'uranium (IV) et de réaction autocatalytique à l'interface solide/solution en milieux sulfurique et chlorhydrique par rapport au milieu nitrique.



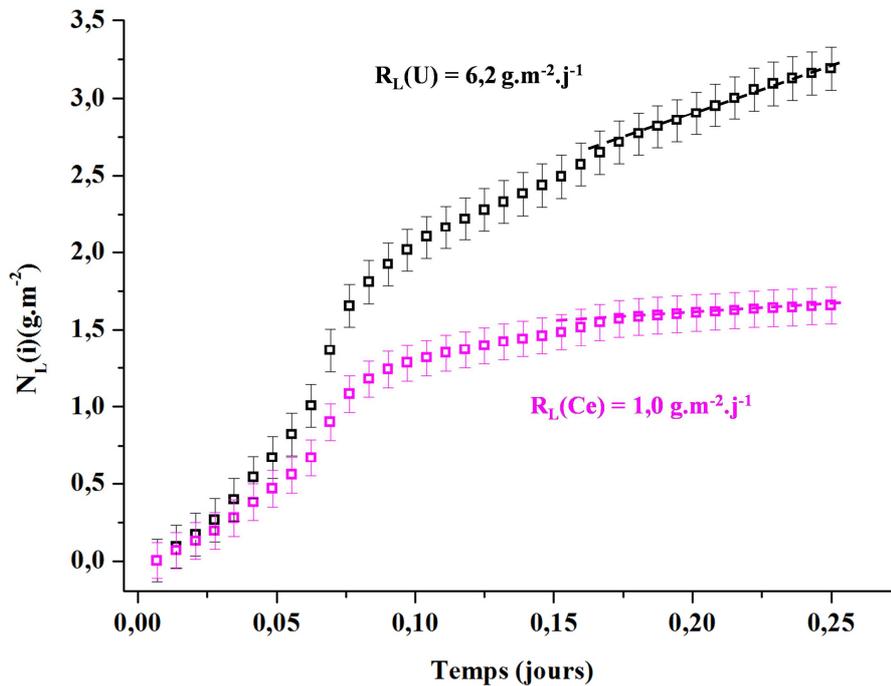
**Figure 87.** Variation de  $\log(R_L(U))$  en fonction de  $-\log(\text{H}_3\text{O}^+)$  relevée lors de dissolution d'échantillons frittés de  $\text{U}_{0.75}\text{Ce}_{0.25}\text{O}_2$  en milieux nitrique (■), sulfurique (□) et chlorhydrique (⊠) à 22°C.

Les ordres partiels de réaction par rapport à l'activité en protons sont égaux à  $0,4 \pm 0,1$  et  $0,3 \pm 0,1$  respectivement en milieux sulfurique et chlorhydrique ce qui montre bien la prépondérance des réactions de surface dans ces deux milieux. Par ailleurs, elles demeurent cohérentes à celles relevées en milieu nitrique lorsque les concentrations d'acide sont inférieures à 0,5 M ( $n = 0,3 \pm 0,1$ ). Cette observation constitue une preuve supplémentaire au changement de mécanisme de dissolution pour les milieux nitriques les plus concentrés. Ce comportement déjà observé pour les solides  $\text{Th}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ ,  $\text{U}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{O}_{1.875}$  et  $\text{U}_{0.75}\text{Gd}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ , met en évidence un effet conjugué de la présence de lacunes et des espèces azotées.

#### IV.4.4. Influence de l'hétérogénéité cationique

Comme cela a déjà été mentionné, la durabilité chimique des solutions solides à base de cérium et d'uranium (IV) devrait être fortement influencée par des problèmes d'hétérogénéités éventuelles au sein des échantillons. Pour vérifier ce point, des expériences de dissolution ont été menées en conditions dynamiques, dans plusieurs milieux nitriques (0,1

M – 4 M) et à température ambiante. Les résultats obtenus dans  $\text{HNO}_3$  4M sont consignés sur la **Figure 88**.



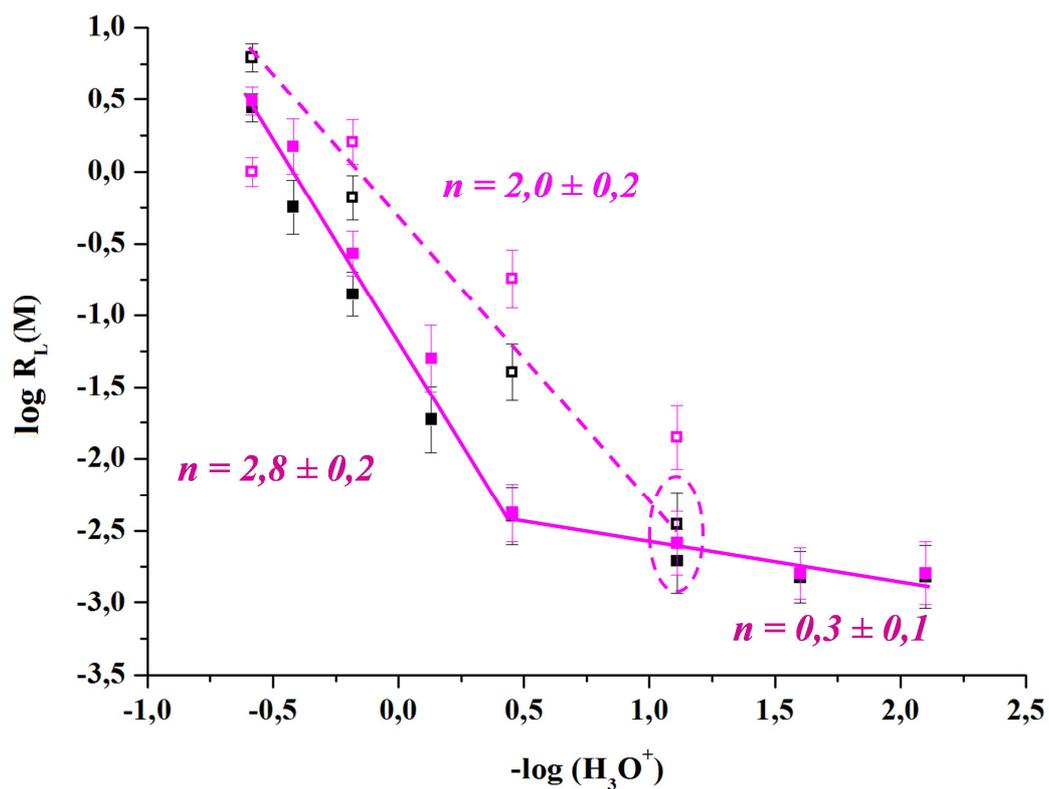
**Figure 88.** Évolution des pertes de masses normalisées obtenues lors de la dissolution d'échantillons frittés de  $\text{U}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_2$  « hétérogène » dans  $\text{HNO}_3$  4 M à  $T = 22^\circ\text{C}$ . Relâchements de U (■) et Ce (□).

Les vitesses de dissolution normalisées des échantillons hétérogènes de  $\text{U}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_2$  sont importantes pour l'ensemble des milieux étudiés et apparaissent en bon accord avec celles obtenues pour les autres échantillons « hétérogènes » contenant de l'uranium. En outre la dissolution apparaît incongrue y compris lors de l'établissement du régime permanent, ce qui serait directement attribué à la dissolution des zones enrichies en uranium au sein de cet échantillon fritté hétérogène. Cet effet est sans doute renforcé par un biais lié à la normalisation de la vitesse de dissolution par la fraction massique globale de l'échantillon (cf. Chapitre III). Les rapports de congruence indiquent la dissolution préférentielle de l'uranium dans  $\text{HNO}_3$  4 M et du cérium dans les autres milieux. L'ensemble des résultats obtenus pour les différentes concentrations en acide nitrique est reporté dans le **Tableau 40**.

**Tableau 40.** Vitesses de dissolution normalisées (exprimées en  $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ) déterminées lors de la dissolution d'échantillons frittés de  $\text{U}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_2$  « hétérogènes » dans plus solutions d'acide nitrique à température ambiante et rapports de congruence  $r = R_L(\text{Ce})/R_L(\text{U})$  associés..

Concentrations	4 M	2 M	0,5 M	0,1 M
$R_L(\text{U})$	$6,2 \pm 0,3$	$(6,6 \pm 0,3) \times 10^{-1}$	$(4,9 \pm 0,3) \times 10^{-2}$	$(3,5 \pm 0,2) \times 10^{-3}$
$R_L(\text{Ce})$	$1,0 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,1$	$(1,8 \pm 0,1) \times 10^{-1}$	$(1,4 \pm 0,1) \times 10^{-2}$
$r$	<b><math>0,16 \pm 0,03</math></b>	<b><math>2,42 \pm 0,27</math></b>	<b><math>3,67 \pm 0,46</math></b>	<b><math>4 \pm 0,54</math></b>
$R_L(\text{ho})/R_L(\text{hé}) (\text{U})$	<b><math>0,45 \pm 0,06</math></b>	<b><math>0,21 \pm 0,03</math></b>	<b><math>0,08 \pm 0,01</math></b>	<b><math>0,65 \pm 0,10</math></b>
$R_L(\text{ho})/R_L(\text{hé}) (\text{Ce})$	<b><math>3,10 \pm 0,57</math></b>	<b><math>0,17 \pm 0,25</math></b>	<b><math>0,02 \pm 0,01</math></b>	<b><math>0,19 \pm 0,03</math></b>

Une nouvelle fois la valeur de l'ordre partiel de réaction par rapport à l'activité en proton est largement supérieure à l'unité ( $n = 2,0 \pm 0,2$ ) et comparable à celle relevée pour les solides « homogènes ». Cette valeur suggère l'oxydation rapide d'U(IV) en U(VI) à l'interface solide/solution. Cependant, même si les pentes sont relativement comparables, les vitesses de dissolution de l'uranium des composés « hétérogènes » sont plus importantes. La différence est cependant moins marquée que pour le solide  $\text{U}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$ , elle atteint au maximum un facteur 10 pour une concentration en acide nitrique de 0,5 M. La rupture de pente semble apparaître pour des acidités plus faibles, ce qui est sans doute dû à la dissolution de zones enrichies en uranium, la prédominance du mécanisme rédox intervient donc pour des concentrations en acide nitrique plus faibles. Néanmoins dans la plupart des cas, le cérium est relâché plus vite que l'uranium ce qui pourrait être dû à la dissolution préférentielle de zones enrichies en cérium (III). Mais ce n'est pas le cas pour la dissolution à 4 M, il est donc possible qu'à cette concentration, ce soit la dissolution des zones enrichies en uranium qui soient prédominante. Il est dans tous les cas difficile de conclure car on ne connaît pas la proportion de Ce(III) dans chaque zone.



**Figure 89.** Variation de  $\log(R_L(U))$  en fonction de  $-\log(H_3O^+)$  relevée lors des dissolutions de  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$  « homogène » (U : ■, Ce : ■) et « hétérogène » (U ■ : , Ce : ■) en milieu nitrique à 22°C..

## Bilan du chapitre IV

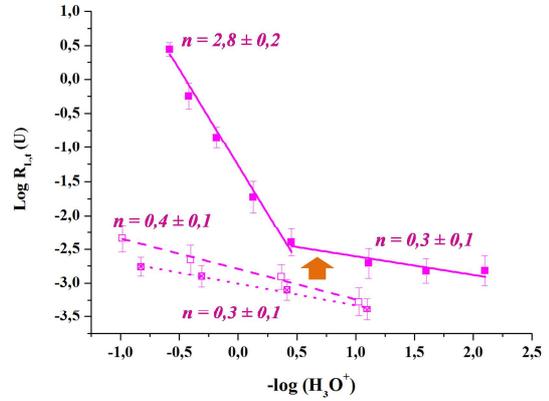
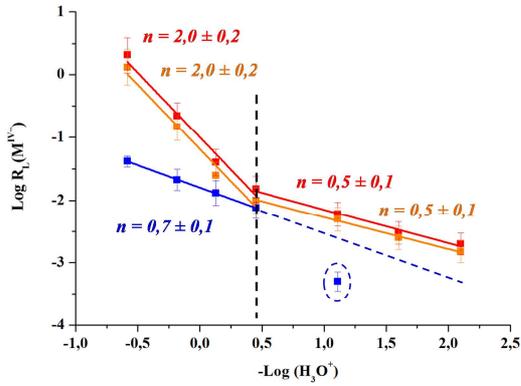
L'étude de la dissolution d'oxydes mixtes  $M^{IV}_{1-x}M^{III}_xO_z$  a été réalisée à partir d'oxydes contenant de l'uranium et des éléments lanthanide trivalents puis sur des solutions solides à base d'uranium et de cérium, au sein desquels le cérium peut être tri- et/ou tétravalent.

La dissolution, en milieu nitrique, du solide utilisé comme référence,  $Th_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$ , suggère l'existence d'un mécanisme de dissolution contrôlé par des réactions de surface pour l'ensemble des milieux acides étudiés. En revanche la dissolution des solutions solides  $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  et  $U_{0,75}Gd_{0,25}O_{1,875}$  montre un comportement sensiblement différent. En effet, une rupture de pente traduisant un changement de mécanisme de dissolution prépondérant est observée dans  $HNO_3$  0,5M. Ainsi, lorsque la concentration d'acide nitrique est inférieure à 0,5 M, des réactions de surface semblent contrôler la dissolution du matériau, alors qu'au-delà de cette concentration, la réaction d'oxydation de l'uranium (IV) devient prépondérante. La comparaison des résultats obtenus, d'une part, en milieu nitrique, et d'autre part, en milieux sulfuriques et chlorhydriques, ont confirmé le rôle important joué par les espèces azotées sur la dissolution des oxydes à base d'uranium. En outre, les expériences menées sur des solides hétérogènes confirment ce phénomène et montrent que la rupture de pente intervient pour une concentration d'acide nitrique plus faible (voisine de 0,1M), traduisant l'impact probable des zones enrichies en uranium, moins durable que le reste du matériau.

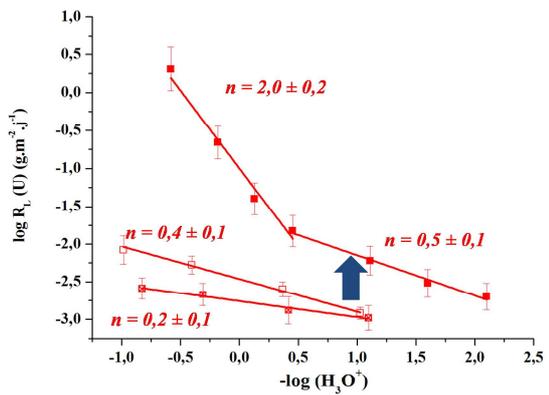
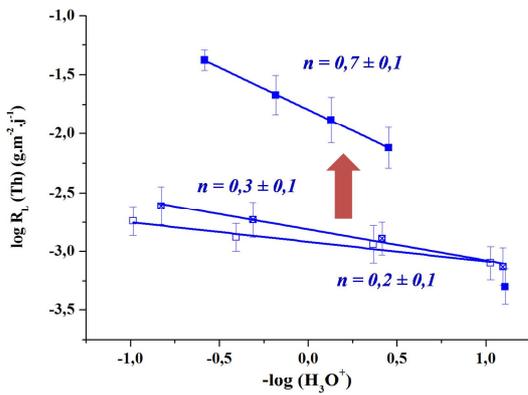
Les expériences menées sur l'échantillon  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$  ont souligné un comportement identique à celui reporté pour  $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  et  $U_{0,75}Gd_{0,25}O_{1,875}$ . Cela confirme qu'une part importante du cérium est trivalent au sein du solide, ce qui apparaît en très bon accord avec les résultats des caractérisations par EELS. Par ailleurs, les études menées sur les solides hétérogènes corroborent ceux relevés pour les deux autres systèmes uranifères. Il apparaît que l'étude de la dissolution de  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$  est rendue très délicate par la présence simultanée d'uranium (IV), de cérium (III) et de cérium (IV) au sein du même solide. En effet, les contributions de l'oxydation de l'uranium (IV) en uranyle à l'interface solide/solution et des lacunes d'oxygène sur le mécanisme global de la dissolution devraient être significativement affectées par la spéciation du cérium au sein du solide.

## Fiche résumé du chapitre IV

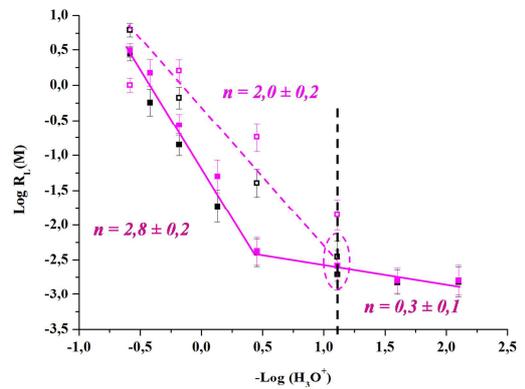
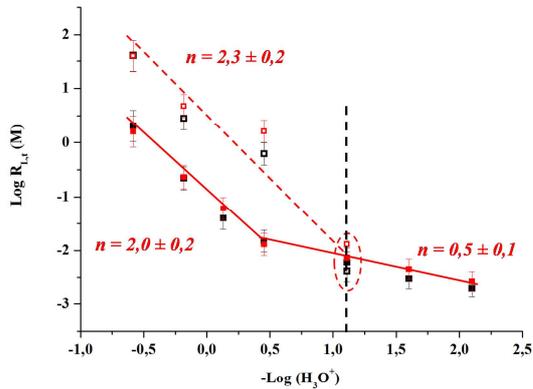
$Th_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$ ,  $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$ ,  $U_{0,75}Gd_{0,25}O_{1,875}$  et  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$



✓ Rupture de pente = changement de mécanisme prépondérant



✓ Acide nitrique + lacunes = augmentation de la vitesse indépendamment des phénomènes d'oxydation



✓ Décalage de la rupture de pente = dissolution préférentielle de zones hétérogènes

### Références bibliographiques

- [1] G.T. Seaborg. Overview of the actinide and lanthanide (the f) elements. *Radiochimica Acta*. 61. (1993). 115-122.
- [2] Y. Tahara, B. Zhu, S. Kosugi, N. Ishikawa, Y. Okamoto, F. Hori, T. Matsui, A. Iwase. Study on effects of swift heavy ion irradiation on the crystal structure in CeO<sub>2</sub> doped with Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 269. (2011). 886-889.
- [3] J.R. McBride, K.C. Hass, B.D. Poindexter, W.H. Weber. Raman and x-ray studies of Ce<sub>1-x</sub>RE<sub>x</sub>O<sub>2-y</sub>, where RE= La, Pr, Nd, Eu, Gd, and Tb. *Journal of Applied Physics*. 76. (1994). 2435-2441.
- [4] L. Minervini, M.O. Zacate, R.W. Grimes. *Solids State Ionics*. 116. (1999). 339.
- [5] D. Horlait, L. Claparède, N. Clavier, S. Szenknect, N. Dacheux, J. Ravaux, R. Podor. Stability and structure evolution of Ce<sup>IV</sup><sub>1-x</sub>Ln<sup>III</sup><sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub> solid solution: A coupled  $\mu$ -Raman/XRD approach. *Inorganic Chemistry*. 50. (2011). 7150-7161.
- [6] M.R. Levy, C.R. Stanek, A. Chroneos, R.W. Grimes. Defect chemistry of doped bixbyite oxides. *Solid State Sciences*. 9. (2007). 588-593.
- [7] F. Ye, T. Mori, D.R. Ou, J. Zou, G. Auchterlonie, J. Drennan. Compositional and structural characteristics of nano-sized domains in gadolinium-doped ceria. *Solid State Ionics*. 179. (2008). 827-831.
- [8] M.D. Mathews, B.R. Ambekar, A.K. Tyagi. Phase relation and bulk thermal expansion studies in thoria-neodia system. *Journal of Alloys and Compounds*. 386. (2005). 234-237.
- [9] M. Andersson, K. Jansson, M. Nygren. *Thermochimica Acta*. 318. (1998). 83.
- [10] M. Andersson, E. Bakchinova, K. Jansson, M. Nygren. *Journal of Materials Chemistry*. 9. (1999). 265.
- [11] G. Heisbourg, S. Hubert, N. Dacheux, J. Purans. Kinetic and thermodynamic studies of the dissolution of thoria-urania solid solutions. *Journal of Nuclear Materials*. 335. (2004). 5-13.
- [12] D. Horlait, F. Tocino, N. Clavier, N. Dacheux, S. Szenknect. Multiparametric study of Th<sub>1-x</sub>Ln<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub> mixed oxides dissolution in nitric acid media. *Journal of Nuclear Materials*. 429. (2012). 237-244.
- [13] D. Horlait, N. Clavier, S. Szenknect, N. Dacheux, V. Dubois. Dissolution of Cerium(IV)-Lanthanide(III) Oxides: Comparative Effect of Chemical Composition, Temperature, and Acidity. *Inorganic Chemistry*. 51. (2012). 3868-3878.
- [14] Y. Ito, Y. Lei, N.D. Browning, T.J. Mazanec, in: S. Komarneni, J.C. Parker, R.A. Vaia, G.Q. Lu, J.I. Matsushita (Eds.), *Nanophase and Nanocomposite Materials Iv*, 2002, pp. 489-494.

- [15] G. Heisbourg, S. Hubert, N. Dacheux, J. Ritt. The kinetics of dissolution of  $Th_{1-x}U_xO_2$  solid solutions in nitric media. *Journal of Nuclear Materials*. 321. (2003). 141-151.
- [16] A.C. Lasaga. *Journal of Geophysical Research* 89. (1984). 4009-4025.
- [17] G. Dottavio, Y. Pontillon, L. Desgranges, R.C. Belin, J.C. Richaud, J. Noirot, C. Valot. Existence of a miscibility gap in uranium neodymium oxide materials used as nuclear fuels simulants. *Progress in Nuclear Energy*. 72. (2014). 22-26.
- [18] G. Dottavio, Y. Pontillon, L. Desgranges, C. Guéneau, R.C. Belin. Characterising the U–Nd–O miscibility gap by an experimental and a theoretical approach. *Journal of Nuclear Materials*. 458. (2015). 394-405.
- [19] S. Hubert, K. Barthelet, B. Fourest, G. Lagarde, N. Dacheux, N. Baglan. Influence of the precursor and the calcination temperature on the dissolution of thorium dioxide. *Journal of Nuclear Materials*. 297. (2001). 206-213.
- [20] 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).
- [21] F. Tocino, S. Szenknect, A. Mesbah, N. Clavier, N. Dacheux. Dissolution of uranium mixed oxides: The role of oxygen vacancies vs the redox reactions. *Progress in Nuclear Energy*. 72. (2014). 101-106.
- [22] V. Neck, J.I. Kim. Solubility and hydrolysis of tetravalent actinides. *Radiochimica Acta*. 89. (2001). 1-16.
- [23] L. Joret, G. Cote, D. Bauer. Effect of microwaves on the rate of dissolution of metal oxides ( $CO_3O_4$  and  $CeO_2$ ) in nitric acid. *Hydrometallurgy*. 45. (1997). 1-12.
- [24] G.P. Nikitina, G.G. Gridasov, A.A. Listopadof, I.N. Zhukova, V.V. Yakovlev. Mechanism of redox dissolution of transuranium and rare-earth dioxides.1. formal kinetics of cerium dioxide reduction with iron (II). *Radiochemistry*. 37. (1995). 365-371.
- [25] D.R. Lide. *Handbook of Chemistry and Physics*, 71st ed; CRC Press: Boca Raton, FL. (1990).
- [26] A.C. Robisson. Note technique CEA: DRCP/SCPS/2002/01. (2002).
- [27] L. Claparede, N. Clavier, N. Dacheux, P. Moisy, R. Podor, J. Ravau. Influence of Crystallization State and Microstructure on the Chemical Durability of Cerium-Neodymium Mixed Oxides. *Inorganic Chemistry*. 50. (2011). 9059-9072.
- [28] M. Bourgeois. "Retraitement du combustible. Principales opérations. Techniques de l'ingénieur. (2000).
- [29] M. Beauvy. Mécanismes de dissolution des oxydes mixtes d'U et de Pu. Communication interne CEA. (1991).
- [30] D. Horner, D. Crouse, J. Mailen. Cerium-Promoted Dissolution of  $PuO_2$  and  $PuO_2-UO_2$  in Nitric Acid. ORNL/TM-4716, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee. (1977).

- [31] A.L. Uriarte, R.H. Rainey. Dissolution of high-density  $UO_2$ ,  $PuO_2$  and  $UO_2$ - $PuO_2$  pellets in inorganic acids, Rapport ORNL-3695. (1965).
- [32] F. Ingold, M. Baumann, G. Ledergerber, S. Daumas, S. Pillon. Materials development and testing at PSI. (1995).
- [33] J. Marin, A. Berthet, M. Morel, Plutonium recycle in PWRs: MOX fuel qualification programme, 1988.
- [34] G. Ledergerber. Technical Meeting CEA/DEC/CAPRA PSI. (1994).
- [35] J.M. Marin. Phénoménologie de l'homogénéisation U-Pu dans les combustibles MOX. Thèse de l'université Aix-Marseille I. (1988).
- [36] J.P. Gue. Dissolution des MOX et choix des conditions du test de solubilité de ces combustibles avant irradiation. Communication interne CEA. (1989).
- [37] D. Warin. Contribution à l'étude de la solubilité nitrique des combustibles MOX. Communication interne CEA. (1989).
- [38] D. Vollath, H. Wedemeyer, H. Elbel, E. Gunther. On the dissolution of  $(U,Pu)O_2$  solid-solutions with different plutonium contents in boiling nitric-acid. Nuclear Technology. 71. (1985). 240-245.

# **CONCLUSION GÉNÉRALE**



## Conclusion

Les objectifs principaux de cette étude ont consisté à améliorer les connaissances relatives à la dissolution des solutions solides d'oxydes mixtes à base d'uranium (IV). Le but initial était de relier la caractérisation structurale de ces composés à l'évaluation de leur durabilité chimique, afin d'appréhender les conséquences de l'incorporation d'éléments tétravalents et/ou trivalents au sein de la structure fluorine.

La première partie de ce travail a porté sur la préparation de solutions solides de formulations  $U_{0,5}Th_{0,5}O_2$ ,  $U_{0,75}Th_{0,25}O_2$ ,  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$ ,  $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$ ,  $U_{0,75}Gd_{0,25}O_{1,875}$  et  $Th_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  en privilégiant l'utilisation de la précipitation oxalique en vue de l'amélioration de l'homogénéité cationique au sein des échantillons. Les précurseurs synthétisés ont été caractérisés par différentes techniques telles que la diffraction des rayons X ou la microscopie électronique à balayage. Ces méthodes ont confirmé la formation de précurseurs oxalate hydratés. En revanche des différences structurales et/ou morphologiques ont été observées selon la nature chimique des solides préparés.

Les analyses ATD/ATG ont permis d'évaluer la température de calcination optimale permettant la conversion totale des oxalates en oxydes tout en conservant une surface spécifique importante. Après traitement thermique des précurseurs sous atmosphère réductrice pour les solides contenant de l'uranium (IV) et sous air pour les autres, les poudres ont été mises en forme puis frittées. Après 8 heures de calcination, les pastilles ainsi obtenues ont été caractérisées de manière à vérifier l'obtention de solutions solides, à déterminer la porosité résiduelle ainsi que la surface réactive et à évaluer l'homogénéité de la distribution cationique. Ainsi, des échantillons frittés homogènes de  $U_{0,5}Th_{0,5}O_2$ ,  $U_{0,75}Th_{0,25}O_2$ ,  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$ ,  $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$ ,  $U_{0,75}Gd_{0,25}O_{1,875}$  et  $Th_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  ont été préparés. En vue d'évaluer l'effet de l'homogénéité sur la durabilité chimique des échantillons, l'homogénéité de certains échantillons a été également volontairement dégradée.

Enfin, certains échantillons ont fait l'objet de caractérisations plus précises en utilisant plusieurs techniques d'analyses complémentaires. L'utilisation de lames ultraminces a permis de recourir au MET-HR et à deux méthodes de spectroscopie (X-EDS et EELS). Ces méthodes de caractérisation ont conduit à l'évaluation de la taille des cristallites et de l'épaisseur des joints de grains (environ 5 Å), à l'observation de la ségrégation du néodyme aux sein des joints de grains (environ 6% dans le cas de la solution solide  $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$ )

mais également à l'identification du (des) degré(s) d'oxydation de l'uranium et du cérium au sein des échantillons.

La deuxième partie de ce travail a été consacrée aux solutions solides de composition  $U_{1-x}Th_xO_2$  et plus particulièrement à l'influence des paramètres physico-chimiques sur leur dissolution. L'étude de la durabilité chimique, en milieu nitrique, d'échantillons pulvérulents a démontré que la teneur en uranium (IV) joue un rôle déterminant sur la vitesse de dissolution normalisée des solides. En effet, plus le taux d'incorporation en uranium augmente, plus la vitesse de dissolution normalisée augmente. Par ailleurs, les solutions solides contenant moins de 50 mol.% d'uranium se comportent comme le dioxyde de thorium lors des tests de dissolution. Dans ces conditions, la dissolution apparaît contrôlée par des réactions de surface siégeant à l'interface solide/solution. En revanche au-delà de 50 mol% d'uranium (IV), les solutions solides adoptent un comportement similaire à celui du dioxyde d'uranium. La vitesse de dissolution de tels solides se trouve alors nettement accélérée, laissant place à l'existence de réactions d'oxydation de l'uranium (IV) prépondérantes. Un tel changement du mécanisme de dissolution a été clairement étayé par des modifications significatives de l'ordre partiel de la réaction de dissolution par rapport à l'activité en protons et de l'énergie d'activation apparente de la réaction de dissolution.

Les études réalisées sur les échantillons frittés de  $U_{0,75}Th_{0,25}O_2$  ont également démontré la variation importante de la vitesse de dissolution des solides avec la concentration d'acide nitrique. En revanche, ni la valeur de  $n$ , ni celle de  $E_A$ , n'est modifiée par rapport aux échantillons pulvérulents. Enfin, la comparaison des résultats obtenus, d'une part, en milieu sulfurique et chlorhydrique et, d'autre part, en milieu nitrique, suggèrent un impact important de certaines espèces présentes dans l'acide nitrique sur la vitesse de dissolution normalisée de ces solides. Des expériences complémentaires ont notamment démontré que l'acide nitreux constitue une espèce de premier plan affectant la dissolution des solutions solides  $U_{1-x}Th_xO_2$ .

Par la suite, le travail s'est orienté vers l'étude des paramètres microstructuraux impactant la durabilité chimique des oxydes de type  $U_{1-x}Th_xO_2$ . Il a ainsi été montré par exemple qu'une augmentation du taux de densification de 79% à 89% s'accompagne d'une diminution de la vitesse de dissolution normalisée d'au moins un ordre de grandeur.

L'avancement de la réaction de dissolution des solides peut s'accompagner de la modification de plusieurs paramètres microstructuraux. Afin de contrôler ce point, l'évolution d'échantillons frittés a été suivie en conditions *operando* par MEBE. Ces expériences ont

révélé une nette évolution de la surface réactive résultant de l'attaque préférentielle des joints de grains et des jonctions triples ainsi que de l'apparition de puits de corrosion. Le biais généré par une telle modification peut s'avérer important pour certains matériaux « plus durables » tels que  $U_{0,50}Th_{0,50}O_2$ , alors qu'il demeure mesuré pour les solides « moins durables » comme  $U_{0,75}Th_{0,25}O_2$ . Cette nette différence peut être corrélée au changement de mécanisme de dissolution évoqué précédemment pour les teneurs les plus importantes en uranium, conduisant à une attaque généralisée à la surface du matériau. Par ailleurs, le développement d'un logiciel de reconnaissance et de mesure de la surface des zones de dissolution préférentielle en cours de dissolution (SIP2D) a permis de déterminer les vitesses de dissolution relatives de ces zones d'intérêt. Ainsi, la dissolution des échantillons frittés de  $U_{0,50}Th_{0,50}O_2$  est principalement localisée aux joints de grains et aux jonctions triples, puis au niveau de pores.

L'homogénéité cationique constitue également un paramètre significatif à prendre en compte lors de la dissolution des échantillons. Ainsi, la coprécipitation oxalique ou la synthèse par voie hydrothermale permettent d'obtenir les composés les plus homogènes présentant la plus forte durabilité chimique. *A contrario*, le suivi *operando* de la dissolution, entrepris en milieu nitrique sur un échantillon fritté de  $U_{0,50}Th_{0,50}O_2$  hétérogène (obtenu par un mélange de poudres d'oxydes peu réactives), a révélé la dissolution préférentielle des zones enrichies en uranium, en raison de l'oxydation de l'uranium (IV) en uranium (VI) à l'interface solide/solution. Alors que la dissolution apparaît incongruente d'un point de vue macroscopique, l'examen microscopique de la surface en cours d'altération atteste d'une dissolution congruente au sein de ces grains enrichis en uranium.

Le dernier chapitre a été consacré à la dissolution d'oxydes mixtes  $M^{IV}_{1-x}M^{III}_xO_z$ . La dissolution, en milieu nitrique, de  $Th_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$ , suggère l'existence d'un mécanisme de dissolution contrôlé par des réactions de surface pour l'ensemble des milieux acides étudiés. En revanche, la dissolution des solutions solides  $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  et  $U_{0,75}Gd_{0,25}O_{1,875}$  montre une nette différence de comportement. En effet, une rupture de pente traduisant un changement de mécanisme de dissolution prépondérant est observée dans  $HNO_3$  0,5M. Ainsi, lorsque la concentration d'acide nitrique est inférieure à 0,5 M, des réactions de surface semblent contrôler la dissolution du matériau, alors qu'au-delà de cette concentration, la réaction d'oxydation de l'uranium (IV) devient prépondérante. La comparaison des résultats obtenus, d'une part, en milieu nitrique, et d'autre part, en milieux sulfurique et chlorhydrique, confirme le rôle important joué par les espèces azotées sur la dissolution des oxydes à base

d'uranium. En outre, les expériences menées sur des solides hétérogènes confirment ce phénomène et montrent que la rupture de pente intervient pour une concentration d'acide nitrique plus faible (voisine de 0,1M), traduisant l'impact probable des zones enrichies en uranium, moins durable que le reste du matériau.

Les expériences menées sur l'échantillon  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$  ont souligné un comportement identique à celui reporté pour  $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  et  $U_{0,75}Gd_{0,25}O_{1,875}$ . Cela confirme qu'une part importante du cérium est trivalent au sein du solide, ce qui apparaît en très bon accord avec les résultats des caractérisations par EELS. Par ailleurs, les études menées sur les solides hétérogènes corroborent ceux relevés pour les deux autres systèmes uranifères. Il apparaît que l'étude de la dissolution de  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$  est rendue très délicate par la présence simultanée d'uranium (IV), de cérium (III) et de cérium (IV) au sein du même solide. En effet, les contributions de l'oxydation de l'uranium (IV) en uranyle à l'interface solide/solution et des lacunes d'oxygène sur le mécanisme global de la dissolution devraient être significativement affectées par la spéciation du cérium au sein du solide.

Les résultats obtenus au cours de ce travail ouvrent la voie à de nombreuses perspectives. Dans le but de compléter la caractérisation déjà réalisée, les oxydes pourraient être caractérisés par AFM. Des expériences ont été initiées au cours de ce travail de thèse : elles ont permis de caractériser très précisément l'état de surface des matériaux. Dans le même but, la reconstruction 3D de l'évolution de la surface à partir d'images stéréoscopiques enregistrées par MEBE, est en cours de réalisation. Elle pourrait se traduire par une meilleure estimation des vitesses de dissolution relatives des différentes zones d'attaque préférentielle au sein du solide. Il semble également que des expérimentations de caractérisations par MET-HR et par EELS présentent un très grand intérêt pour caractériser les échantillons à de plus faibles échelles.

Bien que la procédure de fabrication de lames minces soit très contraignante, ces techniques pourraient apporter des réponses quant à l'état de cristallisation, l'homogénéité cationique ou encore les degrés d'oxydation des éléments au sein des échantillons préparés. Ce dernier point pourrait être examiné par XPS afin de disposer d'informations concernant la composition chimique et les degrés d'oxydation des éléments à l'extrême surface du solide.

L'incorporation d'éléments divalents pourrait également s'avérer intéressante car ils représentent une fraction importante des produits de fission au sein du combustible utilisé. On pourrait de même envisager d'étudier la conjugaison d'effets structuraux et radiolytiques sur la

dissolution à travers l'incorporation d'isotopes d'actinides présentant de fortes activités spécifiques. Il semble également crucial de mener une étude complète sur les différentes espèces présentes dans l'acide nitrique qui ont un impact particulier sur les mécanismes de dissolution.

D'autres techniques permettraient également de suivre l'évolution de la surface de l'échantillon durant la dissolution. Tout d'abord la mise en place d'une cellule de dissolution à l'intérieur du MEBE pour s'affranchir des contraintes *operando*. Cette cellule est actuellement en cours de conception. Il est aussi possible d'observer les modifications de surface par diffraction des rayons X en incidence rasante ou par réflectométrie. Ces techniques permettent la mise en évidence de l'altération à l'extrême surface et/ou la formation de couches passivantes.



# ANNEXES



## **Annexe A : microscopie électronique à balayage**

La microscopie électronique à balayage (MEB) utilise un faisceau focalisé d'électrons monocinétique pour balayer la surface d'un matériau [1]. 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  $10^{-4}$  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 ( $10^{-7}$  Pa) et la chambre expérimentale, il est possible de travailler dans une gamme de pression allant de 10 à 4000 Pa 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 donc 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. Plusieurs comptages ponctuels de 30 ou 60 secondes sont réalisés. Au minimum une douzaine d'analyses sont effectuées et les analyses sont effectuées sur les oxydes mixtes calcinés sous air à 1000°C et éventuellement frittés à 1400°C.

### **Annexe B : diffraction des rayons X**

Les diffractogrammes X sur poudre des échantillons ont été enregistrés grâce à un diffractomètre Bruker D8 Advance (rayonnement Cu, K $\alpha$ <sub>1,2</sub>,  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), 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 [2].

### **Annexe C : Analyses thermogravimétrique / thermo-différentielle**

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°C.min<sup>-1</sup> jusqu'à 1000°C de manière se rapprocher des conditions employées lors de la conversion en four. La contraction de volume des échantillons

lors des phases de frittage a par ailleurs été déterminée à l'aide d'un appareillage du même type en configuration TMA (analyse thermomécanique). Les traitements thermiques ont alors été effectués avec une vitesse de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  à l'échauffement et de  $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  au refroidissement. Lors de l'expérience, un palpeur en alumine permet de mesurer la contraction de volume de la pastille.

#### **Annexe D : mesures de surface spécifique et distribution de taille des mésopores**

Les mesures de surface spécifique par la méthode BET (Brunauer-Emmet-Teller [3]) ont été accomplies par adsorption/désorption de  $\text{N}_2$  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 attendue faibles (eg. dans le cas de pastilles frittées), l'utilisation de l'appareil ASAP 2020 a été privilégiée en utilisant l'adsorption de krypton.

Par ailleurs, la méthode BJH (Barrett, Joyner et Halenda (1951)), fait le lien entre des données thermodynamiques (isotherme de sorption), et des données géométriques (distribution de tailles de pores), propriétés intrinsèques du solide. Son principe repose sur une analyse de la branche de désorption, en partant de la pression relative la plus élevée atteinte. On définit ainsi des intervalles de pression relative et l'on admet que, à chaque point de pression relative, le gaz désorbé provient, d'une part de la désorption du gaz condensé dans une certaine gamme de taille de pore (taille d'autant plus petite que la pression est plus basse), d'autre part de la diminution d'épaisseur de la couche adsorbée dans les pores de taille supérieure précédemment vidés de leur gaz condensé.

#### **Annexe E : pastillage et frittage**

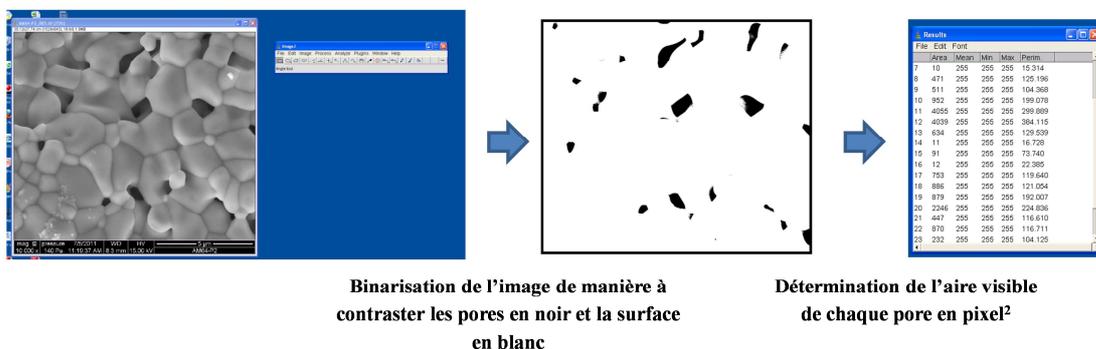
Les pastilles cylindriques de 5 ou 8 mm de diamètre ont été mises en forme en pressant de manière isostatique 150 à 300 mg de poudre par des pistons en carbure de tungstène. Une pression variant de 100 à 250 MPa est ensuite appliquée et maintenue quelques secondes. Après démoulage, le compact ainsi formé est placé dans une nacelle en alumine puis calciné indifféremment dans un four à moufles ou tubulaire pour procéder au frittage du composé [4].

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 : mesures de surface spécifique par analyses de clichés MEB.**

Les échantillons frittés présentant le plus souvent de faibles surfaces spécifiques, une détermination par la méthode BET 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 90** ci-après.



**Figure 90.** 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 G : microscopie électronique à transmission et EELS**

Les micrographies obtenues par microscopie électronique à transmission (MET) ont été enregistrées à l'aide d'un microscope JEOL ARM200F équipé d'une caméra CCD ultra scan (4k × 4k). La tension d'accélération du faisceau d'électrons est de 200 kV. Ce microscope est équipé d'une source FEG froide et d'un correcteur d'aberration de la lentille objectif, ainsi cet instrument permet d'atteindre des résolutions spatiales inférieures à l'angström et des résolutions en énergie de l'ordre du dixième d'électron volt.

La spectroscopie de perte d'énergie des électrons consiste à analyser le spectre donné par un faisceau d'électrons monocinétiques ayant interagi avec les électrons d'un échantillon. Lors de l'interaction avec le matériau, les électrons perdent une partie de leur énergie : c'est cette perte d'énergie qui est mesurée. Les différentes gammes d'énergies sondées en EELS donnent des informations très diverses. La zone des pertes faibles où apparaissent les plasmons ainsi que les excitons dans les isolants ou semi-conducteurs, permet la caractérisation de phases, la mesure de gaps ou encore la caractérisation d'interfaces. Cette gamme d'énergie s'étend approximativement de 0 à 40 eV et correspond aux excitations de la bande de valence vers la bande de conduction. A plus haute énergie se trouvent les pertes de cœur, elles correspondent aux excitations d'électrons de cœur vers la bande de conduction. Les informations que l'on déduit de leur analyse sont là aussi très variées : on peut caractériser l'anisotropie de liaisons chimiques, la symétrie de site via l'éclatement des niveaux d des métaux de transition, le degré d'oxydation de l'atome excité ou la composition chimique de l'échantillon.

### **Annexe H : spectrométrie par torche à plasma (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 I : Logiciel SIP2D**

Ce logiciel permet la recherche et la quantification automatique des zones d'attaques préférentielles lors de la dissolution d'un solide de type oxyde. Grâce au MEBE il est possible de caractériser une même zone de matériau au cours du suivi de dissolution. Cela permet d'exploiter la dimension temporelle lors de la recherche de zones d'intérêts.

La première image du stack ne peut bénéficier de données précédentes, elle subit donc un traitement particulier d'initialisation. Les images suivantes peuvent toutes exploiter les données de l'image qui les précède grâce au rebouclage. L'initialisation se découpe en trois grandes parties qui sont : la détection des joints de grains, la détection des pores et leur différenciation (intra ou inter granulaire). Par la suite, tout ce qui n'est pas joints de grains ou pores est considéré comme grains.

Les joints représentent les contours des grains et sont détectables par le changement brusque dans les niveaux de gris qu'ils créent. La détection la plus efficace est l'utilisation d'un filtre de variance faisant ressortir les contours des joints de grains, mais aussi le contour des pores intra granulaires et quelques imperfections sur les grains eux même. Ces imperfections ont été éliminées par l'application d'un filtre.

Les pores, qu'ils soient inter ou intra granulaires, se distinguent par leurs niveaux de gris qui sont bas comparés au reste de l'image. La manière la plus simple de les détecter est donc un seuillage. Sur la première image ce seuillage est manuel ce qui permet à l'opérateur d'intervenir. Une fois tous les pores repérés, même si ce n'est que partiellement, des morphosnakes (contours actifs) les complètent. Tous les pores se ressemblent, seul leur emplacement les différencie : les pores inter granulaires sont situés soit sur des jonctions triples, soit sur les joints de grains alors que les pores intra granulaires sont situés à l'intérieur des grains. À partir de ces observations les techniques ont été implémentées afin de les différencier.

Cette initialisation terminée, la partie « rebouclage » débute et chaque image bénéficie alors des données de l'image qui la précède.

**Annexe J : Principales réactions chimiques et constantes thermodynamiques de la base de données LLNL utilisées lors des calculs de spéciation associés aux réactions de dissolution des oxydes mixtes [5]**

Equilibrium	Log K	$\Delta_R H$ (kJ, mol <sup>-1</sup> )
$H^+ + Cl^- = HCl$	-0,67	0
$2O_2 + NH_3 = NO_3^- + H^+ + H_2O$	62,1001	-387,045
$NO_3^- + H^+ = HNO_3$	-1,3025	16,8155
$SO_4^{2-} = SO_3^{2-} + 0,5O_2$	-46,6244	267,985
$SO_4^{2-} + H^+ + 0,5O_2 = HSO_5^-$	-17,2865	140,038
$SO_4^{2-} + H^+ = HS^- + 2O_2$	-138,3169	869,226
$SO_4^{2-} + H^+ = HSO_4^-$	1,9791	20,5016
$Ce^{3+} + Cl^- = CeCl^{2+}$	0,3086	14,7821
$Ce^{3+} + 2Cl^- = CeCl_2^+$	0,0308	20,7777
$Ce^{3+} + 3Cl^- = CeCl_3$	-0,3936	15,4766
$Ce^{3+} + 4Cl^- = CeCl_4^-$	-0,7447	-1,95811
$Nd^{3+} + Cl^- = NdCl^{2+}$	+0,3086	14,3637
$Nd^{3+} + 2Cl^- = NdCl_2^+$	+0,0308	20,3593
$Nd^{3+} + 3Cl^- = NdCl_3$	-0,3203	15,0582
$Nd^{3+} + 4Cl^- = NdCl_4^-$	-0,7447	-3,21331
$Gd^{3+} + Cl^- = GdCl^{2+}$	+0,3086	14,7821
$Gd^{3+} + 2Cl^- = GdCl_2^+$	-0,0425	21,1961
$Gd^{3+} + 3Cl^- = GdCl_3$	-0,4669	15,895
$Gd^{3+} + 4Cl^- = GdCl_4^-$	-0,8913	-1,53971
$Th^{4+} + Cl^- = ThCl^{3+}$	0,9536	0,06276
$Th^{4+} + 2Cl^- = ThCl_2^{2+}$	0,6758	0
$Th^{4+} + 3Cl^- = ThCl_3^+$	1,4975	0
$Th^{4+} + 4Cl^- = ThCl_4$	23,8491	-251,094
$UO_2^{2+} + 2H^+ = U^{4+} + H_2O + 0,5O_2$	-33,9491	135,895
$U^{4+} + Cl^- = UCl^{3+}$	1,7073	-18,9993
$U^{4+} + 4Cl^- = UCl_4$	21,9769	-240,719
$UO_2^{2+} + Cl^- = UO_2Cl^+$	0,1572	8,00167
$UO_2^{2+} + 2Cl^- = UO_2Cl_2$	-1,1253	15,0013
$Ce^{3+} + NO_3^- = CeNO_3^{2+}$	1,3143	-26,6563
$Nd^{3+} + NO_3^- = NdNO_3^{2+}$	0,7902	-27,8529
$Gd^{3+} + NO_3^- = GdNO_3^{2+}$	0,4347	-25,8195
$Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O = Th^{4+} + 4NO_3^- + 5H_2O$	1,7789	-18,1066
$U^{4+} + NO_3^- = UNO_3^{3+}$	1,4506	0
$U^{4+} + 2NO_3^- = U(NO_3)_2^{2+}$	2,2610	0
$UO_2^{2+} + NO_3^- = UO_2NO_3^+$	0,2805	0
$Ce^{3+} + SO_4^{2-} = CeSO_4^+$	-3,687	19,2464
$Gd^{3+} + SO_4^{2-} = GdSO_4^+$	-3,687	20,0832
$Nd^{3+} + SO_4^{2-} = NdSO_4^+$	3,6430	20,0832
$Th^{4+} + SO_4^{2-} = ThSO_4^{2+}$	5,3143	16,3511
$Th^{4+} + 2SO_4^{2-} = Th(SO_4)_2$	9,6170	32,2377

$Th^{4+} + 3SO_4^{2-} = Th(SO_4)_3^{2-}$	10,4014	0
$Th^{4+} + 4SO_4^{2-} = Th(SO_4)_4^{3-}$	8,4003	0
$UO_2^{2+} + SO_4^{2-} = UO_2SO_4$	3,0703	19,7626
$UO_2^{2+} + 2SO_4^{2-} = UO_2(SO_4)_2^{2-}$	3,9806	35,6242
$U^{4+} + SO_4^{2-} = USO_4^{2+}$	6,5003	8,2616
$U(SO_4)_2 = U^{4+} + 2SO_4^{2-}$	-11,5178	-100,803

### **Références bibliographiques**

- [1] J. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echlin, D.C. Joy, A.D. Romig Jr, C.E. Lyman, C. Fiori, E. Lifshin, Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis: a text for biologists, materials scientists, and geologists, Springer Science & Business Media, 2012.
- [2] J. Rodríguez-Carvajal. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Physica B: Condensed Matter*. 192. (1993). 55-69.
- [3] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society*. 60. (1938). 309-319.
- [4] D. Bernache-Assolant, J.-P. Bonnet. Frittage: aspect physico-chimique - partie 1: frittage en phase solide. (2005).
- [5] J.W. Johnson, E.H. Oelkers, H.C. Helgeson. SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000 C. *Computers & Geosciences*. 18. (1992). 899-947.

# RÉSUMÉS

**Résumé :**

Dans le cadre de l'utilisation potentielle d'oxydes mixtes d'actinides au sein des réacteurs nucléaires de 3<sup>ème</sup> et 4<sup>ème</sup> générations, des solutions solides de formules générales  $U_{1-x}Th_xO_2$ ,  $U_{1-x}Ce_xO_{2-y}$ ,  $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$ ,  $U_{0,75}Gd_{0,25}O_{1,875}$  et  $Th_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  ont été préparées par conversion thermique de précurseurs oxalate. Préalablement à l'évaluation de la durabilité chimique des matériaux, une étape de frittage a été entreprise afin d'obtenir des pastilles denses présentant diverses propriétés physico-chimiques et microstructurales d'intérêt (composition, homogénéité, taux de densification, ...)

L'étude multiparamétrique de la dissolution, conduite en milieux nitrique, sulfurique et chlorhydrique a souligné l'impact important de la composition chimique au sein du matériau sur la durabilité chimique des échantillons. En effet, plusieurs paramètres (ordres partiels par rapport à l'activité en protons, énergie d'activation apparente, ...) ont confirmé une modification significative du mécanisme de dissolution prépondérant pour les échantillons enrichis en uranium. Par ailleurs, le rôle important joué par certaines espèces azotées à l'interface solide/solution a également été démontré.

L'évolution de l'interface solide/solution (surface réactive, composition) en cours de dissolution a également été suivie à travers une étude *operando* par Microscopie Electronique à Balayage en mode Environnemental. Cette étude a souligné l'existence de zones préférentielles de dissolution (jonctions triples, joints de grains, porosités inter- et intragranulaires) pour les échantillons les moins riches en uranium ; laquelle s'accompagne d'une forte augmentation de la surface réactive. En raison d'un phénomène prépondérant d'oxydation de l'uranium(IV) à l'interface, la dissolution des échantillons enrichis en uranium apparaît nettement plus homogène.

**Abstract:**

In the field of the use of actinides mixed oxides as potential fuels for the Gen(III) and Gen(IV) nuclear reactors, solid solutions with general formula  $U_{1-x}Th_xO_2$ ,  $U_{1-x}Ce_xO_{2-y}$ ,  $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$ ,  $U_{0,75}Gd_{0,25}O_{1,875}$  and  $Th_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  were prepared by thermal conversion of oxalate precursors. Dense pellets exhibiting various physico-chemical and microstructural properties (in terms of composition, homogeneity, densification rate, ...) were prepared through sintering then submitted to dissolution tests.

The multiparametric study of the dissolution, performed in nitric, sulfuric and hydrochloric media clearly underlined the important effect of the chemical composition on the chemical durability of the samples. Indeed, several parameters (including partial order related to proton activity, apparent activation energy) confirmed the significant modification of the preponderant dissolution mechanism for uranium-enriched samples. Moreover, the role of various nitrogen-based species was evidenced at the solid/solution interface.

The evolving of solid/solution interfaces (reactive surface area, composition) during dissolution was monitored by the means of *operando* ESEM experiments. Preferential dissolution zones (triple junctions, grain boundaries, inter- and intra-granular porosities) were clearly observed for uranium-depleted samples. They induce a significant increase of the reactive surface area even for short progress of the reaction. On the contrary, the dissolution appeared more homogenous for uranium-enriched samples due to the existence of a preponderant mechanism associated to the oxidation of the uranium (IV) at the interface.