



**HAL**  
open science

# Étude de voies potentielles pour le recyclage du zirconium des gaines en Zircaloy des combustibles nucléaires usés

Delphine Quaranta

► **To cite this version:**

Delphine Quaranta. Étude de voies potentielles pour le recyclage du zirconium des gaines en Zircaloy des combustibles nucléaires usés. Matériaux. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2019. Français. NNT : 2019TOU30038 . tel-02619522

**HAL Id: tel-02619522**

**<https://theses.hal.science/tel-02619522>**

Submitted on 25 May 2020

**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

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

---

Présentée et soutenue par :

**Delphine QUARANTA**

le mercredi 10 avril 2019

**Titre :**

Étude de voies potentielles pour le recyclage du zirconium des gaines en Zircaloy  
des combustibles nucléaires usés

---

**École doctorale et discipline ou spécialité**

ED MEGEP : Génie des procédés et de l'Environnement

**Unité de recherche :**

Laboratoire de Génie Chimique UMR 5503

**Directeur/trice(s) de Thèse :**

Laurent MASSOT, Maître de Conférences à l'Université Paul Sabatier - Directeur de thèse  
Mathieu GIBILARO, Maître de Conférences à l'Université Paul Sabatier - Co-directeur de thèse

**Jury :**

Christophe RAPIN, Professeur à l'Université de Lorraine - Rapporteur  
Armelle RINGUEDE, Directrice de Recherche à l'Institut de Recherche Chimie Paris - Rapporteuse  
Karine GROENEN SERRANO, Professeure à l'Université Paul Sabatier - Examinatrice  
Isabelle HABLOT, Manager R&D à Orano - Examinatrice  
Jean Paul GLATZ, Professeur au Joint Research Centre European Commission - Invité  
Éric MENDES, Ingénieur au CEA Marcoule - Invité



# Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés au sein du Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives du Centre de Marcoule dans l'équipe du Laboratoire de Développement des Procédés de Séparation. La thèse a été financée par le CEA. Je remercie le CEA de Marcoule de m'avoir accueillie durant ces trois années de thèse.

Je souhaite, tout d'abord, adresser mes remerciements aux membres du jury qui ont accepté de juger ce travail : Karine GROENEN SERRANO, Isabelle HABLOT, Armelle RINGUEDE, Jean Paul GLATZ et Christophe RAPIN.

Je tiens à adresser mes remerciements à mon directeur de thèse Laurent MASSOT pour ces trois années de thèse. Je le remercie pour s'être rendu disponible, pour ses conseils malgré les 340 kilomètres qui séparent Toulouse de Bagnols-sur-Cèze, qui m'ont permis de mener à bien cette thèse. Un sincère merci également pour les nombreuses relectures du manuscrit de thèse. Merci également d'avoir cru en moi et en mes travaux lorsque, même moi je n'y croyais plus.

Je souhaite également remercier mon co-directeur Mathieu GIBILARO pour ses conseils et ses encouragements durant ces trois années de thèse. Un vif merci pour son aide lors de la préparation de la conférence en Russie, surtout d'un point de vue administratif (visa). Merci également pour les diverses relectures du manuscrit.

Je tiens à remercier Éric MENDES pour avoir encadré cette thèse au niveau du CEA. Merci pour son accueil et son aide durant cette thèse et d'avoir relu le manuscrit de thèse.

Je remercie également Denis ODE du LGCI, Nicolas MASSONI du LDMC, Jean-Philippe DANCAUSSE pour les divers renseignements sur les assemblages nucléaires et plus précisément sur les gaines de Zircaloy. J'adresse mes remerciements à Pierre CASTELLI du LTIS et Éric TRONCHE du LGCI pour les discussions scientifiques et leur aide à la compréhension de l'outil de calculs « CALCOQ ». Je remercie Nicolas MASSONI pour son aide lors des analyses DRX, le LMAC et plus précisément Cédric DAVID et Romain VALETTE pour les analyses MEB et Xavier HERES, Manon MARBET et Nicole RAYMOND du LDPS pour leurs aides lors des analyses ICP-AES. Je remercie Guillaume SERVE et Laure DIAZ pour m'avoir ouvert les portes de la ZIP et d'avoir veillé avec nous au bon fonctionnement de la boîte-à-gants. Je remercie Guillaume SERVE pour son aide lors des manipulations nécessitant l'utilisation de HF.

Une partie des résultats de cette thèse a été obtenue dans le cadre d'un stage de Master 2. Je remercie donc Ridha OMRANI pour le travail qu'il a fourni durant son stage de six mois.

Je tiens aussi à remercier tous les membres du Laboratoire de Développement des Procédés de Séparation pour leur accueil, leur bonne humeur et les différentes discussions qu'elles soient scientifiques ou non durant ces trois années de thèse.

Je tiens également à adresser mes remerciements à mes collègues de bureau pour les moments de convivialité partagés et leur bonne humeur : David, Bénédicte, Kévin, Nassima, Mylène, Guillaume et tant d'autres... Merci à David pour son aide permanente aussi bien au bureau qu'au laboratoire en particulier pour la mise en place de tuyaux en hauteur.

Enfin, je tiens à remercier particulièrement mes parents et mon frère pour leur soutien moral tout au long de ces trois années de thèse.

# Sommaire

<b>SOMMAIRE.....</b>	<b>5</b>
<b>LISTE DES SYMBOLES.....</b>	<b>7</b>
<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE.....</b>	<b>13</b>
<b>CHAPITRE I : LE RECYCLAGE DU ZIRCONIUM DES GAINES DE ZIRCALOY.....</b>	<b>21</b>
<b>CHAPITRE II : ÉTAT DE L'ART SUR LES TECHNIQUES DE TRAITEMENT DES GAINES DE ZIRCALOY IRRADIÉES.....</b>	<b>47</b>
<b>CHAPITRE III : DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX ET TECHNIQUES UTILISÉES.....</b>	<b>77</b>
<b>CHAPITRE IV : DÉPÔT ÉLECTROLYTIQUE DE ZIRCONIUM EN MILIEUX DE FLUORURES FONDUS.....</b>	<b>103</b>
<b>CHAPITRE V : ÉLECTRORAFFINAGE DU ZIRCONIUM EN FLUORURES FONDUS</b>	<b>143</b>
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>167</b>



## Liste des symboles

$a_{O^{2-}}$  : activité des ions  $O^{2-}$

$a_R$  dans Zircaloy-4 : activité de R dans le Zircaloy-4

$a_{R^{n+}}$  : activité de  $R^{n+}$  dans la solution

A : constante de vitesse de germination ( $s^{-1}$ )

ACC : Atelier de Compactage des Coques

AFA : Assemblage Français Avancé

ANDRA : Agence Nationale pour la gestion des Déchets RADIOactifs

ASN : Autorité de Sûreté Nucléaire

BCE : Bureau Conception Evaluation

C ou  $C_i$  : concentration en l'espèce i ( $mol.cm^{-3}$ )

CEA : Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives

Cigéo : Centre industriel de stockage géologique

CSD-C : Conteneur Standard de Déchets Compactés

$\mathcal{D}$  ou  $\mathcal{D}_i$  : coefficient de diffusion de l'espèce i ( $cm^2.s^{-1}$ )

$\mathcal{D}^0$  : facteur pré-exponentiel ( $cm^2.s^{-1}$ )

DE2D : Département de la recherche sur les technologies pour l'Enrichissement, le Démantèlement et les Déchets

DMRC : Département de recherche sur les procédés pour la Mine et le Recyclage du Combustible

DRX : Diffraction aux Rayons X

e : épaisseur dégradée (cm)

E : potentiel (V)

$E^0$  : potentiel standard (V)

$E_a$  : potentiel anodique (V)

$E_A$  : énergie d'activation ( $J.mol^{-1}$ )

$E_c$  : potentiel cathodique (V)

$E_{ox}$  : potentiel d'oxydation de l'élément à électroraffiner (V)

$E_{ox}^{imp}$  : potentiel d'oxydation des impuretés (V)

$E_p$  : potentiel du pic (V)

$E_{R^{n+}/Zircaloy-4}$  : potentiel d'équilibre du système  $R^{n+}/Zircaloy-4$  (V)



$E_{R^{n+}/R}^0$  : potentiel standard du système  $R^{n+}/R$  (V)

EDS : Energy Dispersive X-ray Spectroscopy

f : fréquence de balayage (Hz)

FA-VL : Faible Activité à Vie Longue

$\mathcal{F}$  : constante de Faraday (96485 C.mol<sup>-1</sup>)

h : hauteur du cylindre (cm)

i : densité de courant (A.cm<sup>-2</sup>)

$i_c$  : densité de courant cathodique (A)

$i_{lim}$  : densité de courant limite de diffusion (A.cm<sup>-2</sup>)

$i_p$  : densité de courant du pic (A.cm<sup>-2</sup>)

I : intensité du courant (A)

$I_p$  : intensité du courant du pic (A)

ICP-AES : Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy

k : constante cinétique de la réaction de dépôt (mol.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>)

$K_s$  : produit de solubilité

LDMC : Laboratoire d'étude et Développement de Matrices de Conditionnement

LDPS : Laboratoire de Développement des Procédés de Séparation

LED : Laboratoire d'Études de Dissolution

LMAC : Laboratoire de Métallographie et d'Analyse Chimique

$m_0$  : molalité (mol.kg<sup>-1</sup>)

$m_{exp}$  : masse expérimentale déposée (g)

$m_i$  : masse de l'espèce i (g)

$m_i$  dans le colis CSD-C : masse de l'élément i présent dans le colis CSD-C (kg)

$m_i$  dans le colis dépourvu des extrémités : masse de l'élément i présent dans le colis dépourvu des extrémités d'assemblages (kg)

$m_{th}$  : masse théorique déposée (g)

$m_x$  dans la zone combustible/colis : masse de l'alliage x dans la partie combustible des assemblages présente dans un colis (kg)

$m_x$  dans les extrémités/ass. : masse de l'alliage x dans les extrémités d'un assemblage (kg)

$m_x$  dans un colis : masse totale de l'alliage x dans un colis CSD-C (kg)

## Liste des symboles

---

- $m_{\text{Zircaloy-4}}^0$  : masse initiale de l'anode de Zircaloy-4 (g)
- $m_{\text{Zr immergé}}$  : masse immergée de zirconium présent dans le Zircaloy-4 (g)
- $m_{\text{ZrF}_4}$  : molalité en  $\text{ZrF}_4$  ( $\text{mol.kg}^{-1}$ )
- M : masse molaire ( $\text{g.mol}^{-1}$ )
- MA-VL : Moyenne Activité à Vie Longue
- MEB : Microscopie Electronique à Balayage
- n : nombre d'électrons échangés
- $\overline{n_{\text{ass./colis}}}$  : le nombre d'assemblages moyens par colis
- N : nombre de centre de croissance à l'instant t ( $\text{cm}^{-2}$ )
- $N_0$  : nombre total de sites favorables ( $\text{cm}^{-2}$ )
- NL : Noyaux Lourds
- PAI : Produits d'Activation des Impuretés de l'oxyde
- PAS : Produits d'Activation de Structures
- PF : Produits de Fission
- ppm : partie par million ou  $\text{mg.L}^{-1}$
- Q : quantité de courant ou charge (C)
- R : constante molaire des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )
- $R_f$  : rendement faradique
- REB : Réacteur à Eau Bouillante
- REP : Réacteur à Eau Pressurisée
- S : surface de l'électrode ( $\text{cm}^2$ )
- SA2I : Service d'Analyses et d'Intégration Industrielle
- SEVT : Service d'Etudes de Vitrification et procédés hautes Températures
- SPDS : Service d'études des Procédés de Dissolution et de Séparation
- SSP : Service de Synthèse et Prospective
- t : temps (s)
- T : température (K)
- v : vitesse de balayage ( $\text{V.s}^{-1}$ )
- $w_i$  : fraction massique en l'espèce i
- $w_i$  dans l'alliage x : fraction massique de l'élément i dans l'alliage
- $w_{\text{Zr non retraité}}$  : fraction massique de zirconium non retraitée à l'anode
- $W_{1/2}$  : largeur du pic à mi-hauteur du pic (V)
- $W_L$  et  $W_R$  : demi-largeurs à mi-hauteur à gauche et à droite du potentiel du pic (V)

$\gamma$  : coefficient d'activité

$\delta$  : couche limite de diffusion (cm)

$\delta i_p$  : densité de courant différentiel du pic ( $A.cm^{-2}$ )

$\delta I$  : courant différentiel (A)

$\Delta \mathcal{E}$  : amplitude des impulsions carrées (V)

$\Delta E$  : différence de potentiel (V)

$\Delta G^0$  : variation de l'enthalpie libre standard ( $J.mol^{-1}$ )

$\Delta m$  : masse de zirconium oxydé (g)

$\eta$  : surtension (V)

$\lambda$  : longueur d'onde (m)

$\mu$  : viscosité dynamique (Pa.s)

$\rho$  : masse volumique du métal déposé ( $g.cm^{-3}$ )

$\tau$  : temps de transition (s)

# **Introduction générale**



# Introduction générale

En France, l'énergie électrique provient principalement de l'énergie nucléaire. En 2016, l'énergie nucléaire représentait 73,1 % de la production d'électricité française soit 403 TWh. Le parc nucléaire français est composé de 58 réacteurs nucléaires à eau pressurisée qui sont répartis dans 19 centrales nucléaires [1]. La matière fissile se présente sous forme de pastilles d'oxyde d'uranium (combustible UOX) ou d'oxyde mixte d'uranium et de plutonium (combustible MOX). Ces pastilles sont insérées dans des gaines en Zircaloy-4 pour former les crayons, eux-mêmes agencés en assemblages [2,3].

Actuellement, 90 % de la production du zirconium métallique est directement destinée à des applications nucléaires. En particulier, il est utilisé dans la fabrication d'alliages (Zircaloy-2, Zircaloy-4, Zirlo...) constituant les gaines combustibles. D'autres applications peuvent également être citées telles que la fabrication de combustibles métalliques à base d'alliages U-Zr ainsi que certains équipements de l'usine de traitement de La Hague (dissolveur à roue) [4,5]. Le zirconium est employé pour ses propriétés physico-chimiques : une faible section efficace de capture neutronique, une bonne résistance à la corrosion dans des conditions extrêmes (forte température, milieux agressifs), une excellente tenue mécanique [4].

Actuellement, le zirconium est obtenu sous forme d'éponges à partir du minerai de zircon, de formule chimique  $ZrSiO_4(HfSiO_4)$ , composé essentiellement d'oxyde de zirconium  $ZrO_2$ , d'oxyde de silicium  $SiO_2$  et d'oxyde d'hafnium  $HfO_2$ . Le procédé d'élaboration de zirconium purifié est développé dans l'établissement de Cezus à Jarrie par le procédé Kroll, suivi d'une distillation sous vide [4,6,7].

En France, la chaîne de conception des gaines de Zircaloy-4, composées à environ 98 % massique de zirconium, à partir des éponges de zirconium se divise entre trois étapes [6] :

- l'élaboration de l'alliage par une fusion sous vide dans un four à électrode consommable puis élaboration d'ébauches d'alliage filées à Ugine,

- la conception d'ébauches de tubes destinés à la fabrication des gaines constitutives des assemblages nucléaires à Montreuil-Juigné,
- la production de multiples pièces en Zircaloy-4 dont les tubes de gainage (Paimboeuf).

Les assemblages des combustibles nucléaires, lors de leur séjour dans le cœur des réacteurs nucléaires, sont exposés à divers phénomènes (le bombardement neutronique, l'effet de recul des produits de fission (PF), les interactions gaines/pastilles et l'hydruration) entraînant leur pollution en radioéléments. Les gaines de Zircaloy représentent une part importante des assemblages des combustibles nucléaires usés, soit environ 25 % en masse [8]. La gestion actuelle de ces gaines dans les usines de traitement du combustible nucléaire usé de La Hague consiste à les disposer en étuis, lesquels sont compactés. Les galettes ainsi constituées sont déposées dans des colis qui sont entreposés de façon sûre dans l'attente de leur stockage dans Cigéo [2,9]. En 2007, l'ANDRA a estimé le coût du stockage en site géologique profond des déchets de moyenne activité à vie longue (MA-VL), de l'ordre de 70 000 €.m<sup>-3</sup> [10]. Le recyclage du zirconium contenu dans les gaines des combustibles nucléaires usés pourrait présenter donc un intérêt économique à évaluer. C'est dans ce contexte que s'inscrivent ces travaux de thèse.

Le mémoire est organisé en cinq parties.

Le premier chapitre présente d'abord le contexte de l'étude axé sur les gaines Zircaloy-4. La description du Zircaloy y est détaillée, ainsi que la gestion des gaines de Zircaloy-4 à l'issue de leur séjour en réacteur nucléaire et les études de caractérisation effectuées sur des gaines de Zircaloy irradiées.

Le second chapitre est axé sur les divers procédés développés soit dans l'objectif de décontaminer les gaines de Zircaloy irradiées, soit dans l'objectif d'en recycler le zirconium. Cet état de l'art a permis d'identifier les voies prometteuses pour le recyclage du zirconium comme par exemple l'électroraffinage en milieux de sels fondus.

Le troisième chapitre décrit le dispositif expérimental développé pour l'étude en milieux de fluorures fondus, ainsi que les propriétés physico-chimiques du solvant et du soluté. Les différentes techniques électrochimiques utilisées, les méthodes de caractérisation des dépôts et des anodes métalliques et la méthode de dosage des différents éléments étudiés y sont également présentées.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude du dépôt électrolytique de zirconium dans l'eutectique LiF-NaF dans le but d'obtenir un dépôt pur, adhérent et dendritique. La bibliographie a

montré un désaccord sur le comportement électrochimique des ions zirconium (IV). Il a donc été étudié et est présenté dans un premier temps afin de valider le mécanisme de réduction. Dans l'objectif de récupérer du zirconium métallique, une étude de l'électrocristallisation du zirconium en milieu de fluorures fondus est ensuite détaillée dans ce chapitre en se concentrant sur la nucléation et la croissance du dépôt. L'influence des paramètres opératoires sur la morphologie du dépôt, tels que le substrat de l'électrode, la densité de courant ou la concentration en  $ZrF_4$  en solution est également présentée dans ce chapitre afin de sélectionner les conditions opératoires optimales à l'obtention d'un dépôt de zirconium.

Le cinquième chapitre est dédié à l'étude de l'électroraffinage du zirconium présent dans les gaines de Zircaloy-4 en milieu de fluorures fondus. Après avoir validé la méthode, des tests d'électroraffinages ont été réalisés dans les conditions opératoires optimisées obtenues lors de l'étude précédente dans l'objectif de comprendre le comportement des éléments présents dans le Zircaloy-4. Lors de cette étude, la pureté du dépôt de zirconium a également été déterminée.



## BIBLIOGRAPHIE

- [1] EDF, Le nucléaire en chiffres, EDF Fr. (2015). <https://www.edf.fr/groupe-edf/espaces-dedies/l-energie-de-a-a-z/tout-sur-l-energie/produire-de-l-electricite/le-nucleaire-en-chiffres> (accessed August 8, 2018).
- [2] AREVA, La fabrication des assemblages de combustible, (2016). <http://www.aveva.com/FR/activites-807/la-fabrication-des-assemblages-de-combustible.html> (accessed March 8, 2016).
- [3] Y. Guérin, J. Henckes, Conception et fabrication de combustibles à base d'uranium, Tech. Ing. (2008).
- [4] R. Tricot, Zirconium et hafnium, Tech. Ing. (1994).
- [5] P. Bihouix, B.D. Guillebon, Quel futur pour les métaux ? Raréfaction des métaux : un nouveau défi pour la société, EDP Sciences, 2013.
- [6] AREVA, Rapport environnemental, social et sociétal des sites Zirconium, 2014.
- [7] B. Lustman, F. Kerze, The metallurgy of zirconium, McGraw-Hill, 1955.
- [8] E.D. Collins, G.D. Del Cul, B.B. Spencer, R.R. Brunson, J.A. Johnson, Feasibility study to combine chemical decladding and zirconium recovery and recycle, Trans. Am. Nucl. Soc. 109 (2013) 329–31.
- [9] AREVA, Zirconium : gainage et éléments de structure des assemblages de combustible, (2016). <http://www.aveva.com/FR/activites-2294/zirconium-gainage-et-lments-de-structure-des-assemblages-de-combustible.html> (accessed March 8, 2016).
- [10] R. Guillaumont, Déchets radioactifs. Gestion par stockage géologique, (2010).

# **Chapitre I :**

## **Le recyclage du zirconium des gaines de Zircaloy**



## Sommaire

<b>CHAPITRE I : LE RECYCLAGE DU ZIRCONIUM DES GAINES DE ZIRCALOY.....</b>	<b>21</b>
<b>I.1. État de l’art sur les gaines de Zircaloy.....</b>	<b>22</b>
I.1.1. Description du Zircaloy .....	22
<i>I.1.1.1. Le Zircaloy dans l’assemblage du combustible nucléaire .....</i>	<i>22</i>
<i>I.1.1.2. Composition et propriétés du Zircaloy-4 .....</i>	<i>23</i>
I.1.2. La gestion des gaines de Zircaloy irradiées .....	24
I.1.3. Caractéristiques des gaines de Zircaloy irradiées .....	26
<i>I.1.3.1. Origine des radionucléides présents dans le Zircaloy irradié .....</i>	<i>27</i>
<i>I.1.3.2. Nature de la contamination des gaines .....</i>	<i>28</i>
I.1.3.2.1. Radioactivité $\alpha$ .....	28
I.1.3.2.2. Radioactivité $\beta\gamma$ .....	28
I.1.4. Conclusions.....	29
<b>I.2. Modélisation du vieillissement des gaines de Zircaloy irradiées.....</b>	<b>29</b>
I.2.1. Enjeux du recyclage des gaines de Zircaloy irradiées.....	29
I.2.2. Simulation du vieillissement des déchets coques.....	30
<i>I.2.2.1. Principe de l’outil de calculs « CALCOQ ».....</i>	<i>30</i>
<i>I.2.2.2. Identification des éléments présents dans les coques.....</i>	<i>31</i>
<i>I.2.2.3. Conclusion .....</i>	<i>37</i>
I.2.3. Stratégie, facteur de décontamination et pureté .....	38
<b>I.3. Conclusions.....</b>	<b>39</b>



# **Chapitre I :**

## **Le recyclage du zirconium des gaines de Zircaloy**

Ce chapitre est consacré à la description des gaines de Zircaloy. La description du Zircaloy est développée dans une première partie en détaillant sa composition, ses propriétés, sa localisation dans le réacteur nucléaire. Le devenir des gaines de Zircaloy à la suite de leur séjour dans le réacteur et les études de caractérisation effectuées sur des gaines de Zircaloy irradiées y sont également évoqués. Ces études permettent de comprendre les enjeux de récupération du zirconium et d'effectuer une première identification des éléments présents dans les coques participant à leur radioactivité. La deuxième partie de ce chapitre propose une approche théorique de l'évolution de l'inventaire des radioéléments présents dans le Zircaloy irradié au cours du temps. Des modélisations du vieillissement du déchet considéré à l'aide de l'outil de calculs « CALCOQ » ont été réalisées afin de consolider la première identification des éléments effectuée lors des études de caractérisation. Cette étude a également permis de mettre en évidence les meilleures conditions à mettre en œuvre pour recycler le zirconium présent dans les gaines.

## I.1. ÉTAT DE L'ART SUR LES GAINES DE ZIRCALOY

### I.1.1. Description du Zircaloy

#### I.1.1.1. Le Zircaloy dans l'assemblage du combustible nucléaire

Dans un assemblage de combustible nucléaire français, les pastilles d'UO<sub>2</sub> sont gainées par un tube en Zircaloy-4 pour former les crayons, eux-mêmes agencés en assemblages. La Figure I-1 illustre un assemblage combustible constitutif du cœur du réacteur à eau pressurisée.

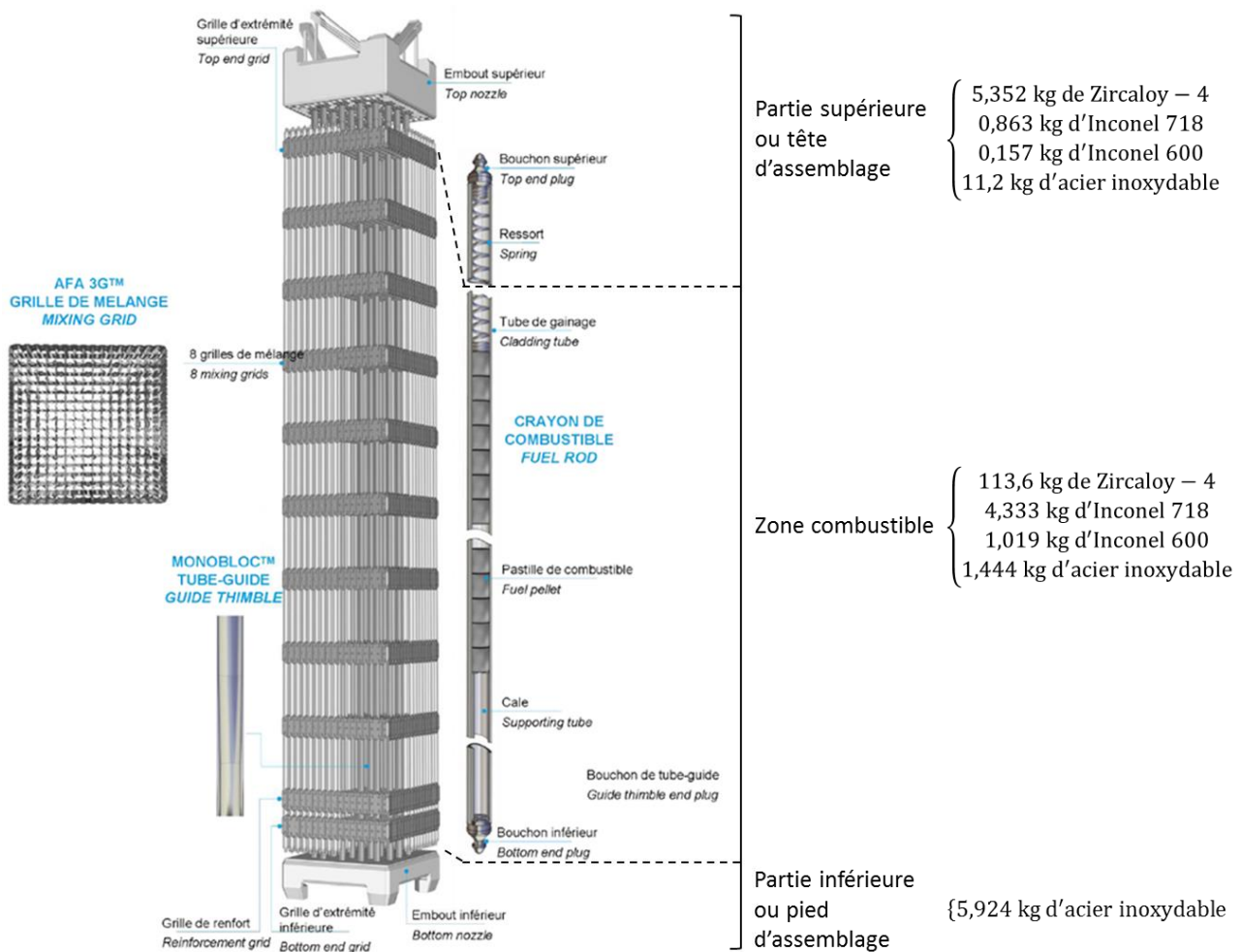


Figure I-1 : Schéma d'un assemblage type destiné au parc de réacteurs nucléaires français [1]

L'assemblage est composé de divers éléments :

- les éléments dits de structure qui constituent le squelette de l'assemblage :
  - les embouts inférieurs et supérieurs contribuant au maintien de l'assemblage sont composés d'acier inoxydable et d'Inconel,

- les grilles en Inconel et en Zircaloy permettent le positionnement des crayons combustibles,
- les tubes guides en Zircaloy permettent la chute rapide des barres de contrôle,
- les barres de contrôle composées d'éléments ayant une grande surface de capture neutronique, comme par exemple le bore, dont le rôle est de stopper la réaction de fission en cas d'emballement,
- les crayons combustibles où les réactions de fission ont lieu.

Les crayons sont fabriqués à partir de plusieurs composants :

- les tubes de gainage en Zircaloy,
- les pastilles d' $\text{UO}_2$ ,
- les ressorts en acier inoxydable,
- des bouchons en Zircaloy aux deux extrémités.

Les gaines sont des alliages à base de zirconium tels que le Zircaloy-4, le Zircaloy-2, le Zirlo...

De par leur position dans les réacteurs, ces alliages doivent satisfaire plusieurs critères [2, 6–8] :

- un rôle de barrière en confinant la matière active pour éviter sa propagation dans le circuit de refroidissement primaire,
- un rôle d'échangeur thermique puisque la fission des noyaux d'uranium libère de la chaleur. L'alliage doit donc présenter une bonne conductivité thermique, une grande surface d'échange et une faible résistance thermique aux interfaces combustible/gaine et gaine/caloporteur.
- la conservation de la réactivité du réacteur en étant transparent au flux neutronique,
- la résistance aux contraintes des conditions de fonctionnement des réacteurs (température, interactions avec l'eau...).

#### ***1.1.1.2. Composition et propriétés du Zircaloy-4***

Dans le parc nucléaire français, un des alliages de gainage utilisé est le Zircaloy-4 dont la composition massique est donnée dans le Tableau I-1.



Éléments	Teneur (% <i>mass.</i> )	Éléments	Teneur ( <i>ppm</i> )	Éléments	Teneur ( <i>ppm</i> )
<u>Composés majoritaires</u>		<u>Impuretés (en ppm)</u>		Mg	20
Sn	1,20 – 1,70	Al	75	Mn	50
Fe	0,18 – 0,24	B	0,5	Mo	50
Cr	0,07 – 0,13	Cd	0,5	Ni	70
O	0,09 – 0,16	C	270	N	80
Zr	Base	Co	20	Si	120
		Cu	50	W	100
		Hf	100	Ti	50
		H	25	U <sub>total</sub>	3,5

**Tableau I-1 : Composition massique du Zircaloy-4 [2–4]**

L'addition des éléments majoritaires (Sn, Fe, Cr et O) au zirconium confère à l'alliage un grand nombre de propriétés exigées par son domaine d'application [5, 6] :

- faible section efficace de capture neutronique et d'activation de 0,2 barn. Ce critère est atteint par la présence de 98 % massique de zirconium dont la section est de 0,18 barn.
- l'ajout d'étain accroît les caractéristiques mécaniques, avec une meilleure tenue au fluage (thermique et irradiation), et atténue la résistance de l'alliage vis-à-vis des phénomènes de corrosion.
- résistance à la corrosion et à l'hydruration, assurée par l'incorporation du fer et du chrome.
- l'oxygène permet d'améliorer les propriétés mécaniques du Zircaloy en le durcissant.

### **I.1.2. La gestion des gaines de Zircaloy irradiées**

Les assemblages séjournent entre trois et quatre ans dans le cœur des réacteurs. Au cours de ce séjour, les gaines sont soumises à différents phénomènes [7] :

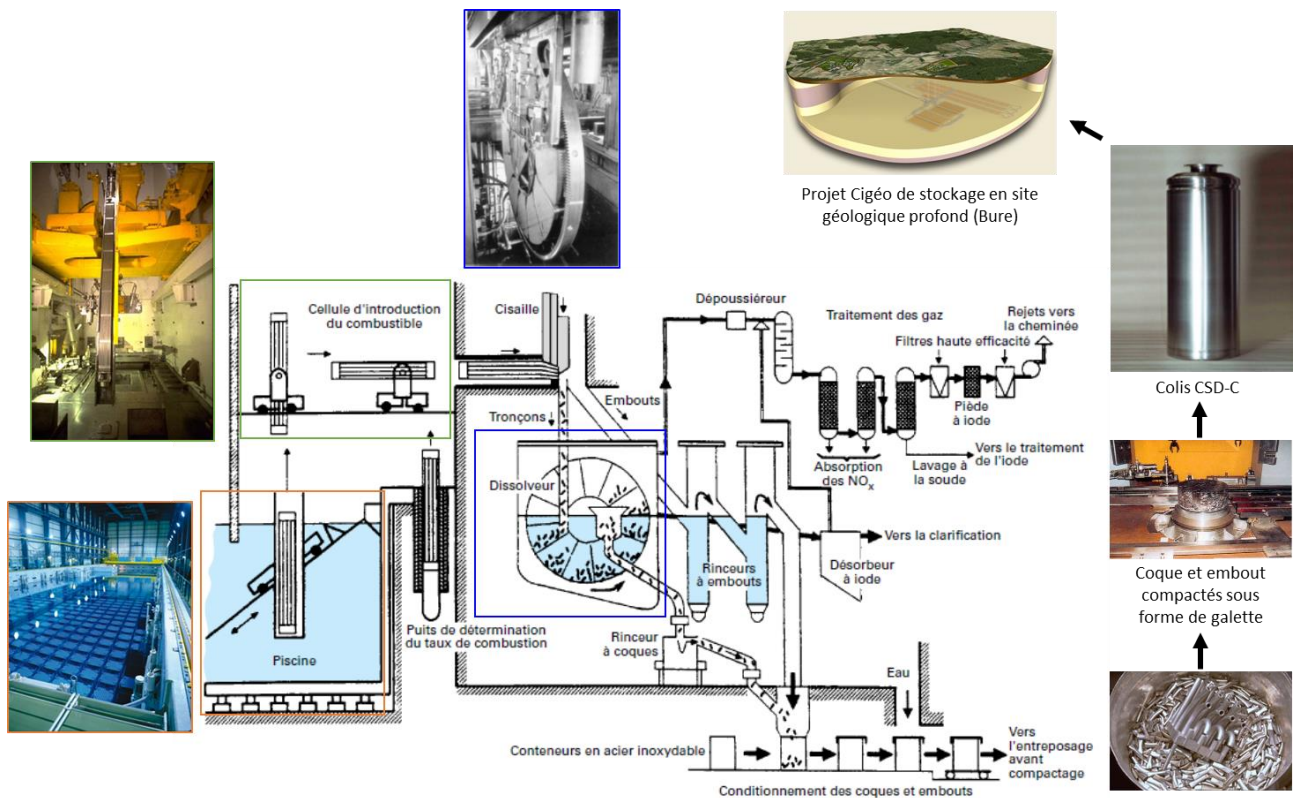
- le bombardement neutronique entraînant une activation des impuretés de la gaine avec la formation de produits d'activation,
- la corrosion conduisant à la formation d'une couche de zircone (ZrO<sub>2</sub>) aux interfaces :
  - gaine/pastille (10 μm) avec la fermeture du jeu entre la pastille et la gaine,
  - gaine/eau (80 à 100 μm) avec la réduction de l'eau par le zirconium,
- l'hydruration de l'alliage suite au transport de l'hydrogène dans la gaine libéré lors de la réduction de l'eau. Ce phénomène fragilise le matériau avec la formation

d'hydrure de zirconium dans les zones où la limite de solubilité est atteinte (environ 100 ppm vers 300 °C) et/ou dans les zones plus froides,

- l'irradiation provoquant le fluage et le durcissement des gaines.

Les gaines vont ainsi être contaminées par divers radioéléments. Leur proportion au sein ou en surface des gaines est impactée par le type de réacteur (REP, REB...), le taux de combustion et le temps de refroidissement des gaines en piscine.


La Figure I-2 illustre le cheminement suivi par les gaines de Zircaloy irradiées lors de leur gestion au niveau des usines de traitement des combustibles nucléaires usés de La Hague [8].



**Figure I-2 : Schéma et photo du cheminement des gaines de Zircaloy irradiées dans l'usine de traitement de La Hague [8]**

À la suite d'un séjour en piscine, les assemblages subissent deux étapes successives lors du procédé de cisailage-dissolution. La première étape du traitement du combustible nucléaire usé est l'étape de cisailage des assemblages. Lors de cette étape, les parties inférieures et supérieures des assemblages, composées respectivement de l'embout inférieur et de l'embout supérieur avec l'extrémité supérieure des crayons, sont séparées du reste des assemblages. Elles sont orientées vers une ligne de traitement spécifique composée de rinceurs à embouts. La partie restante, appelée « zone combustible » constituée des gaines et des éléments de structure tels que les bouchons inférieurs, les tubes guides et

les grilles d'espacement, est quant à elle cisailée en tronçons de 3 à 5 cm de long qui tombent directement dans le dissolvant à roue à godets. La dissolution se fait par une solution d'acide nitrique bouillante. À l'issue de celle-ci, ils passent dans un rinceur [8]. Suite aux étapes de cisailage des assemblages, de dissolution du combustible et de rinçage, les tronçons de Zircaloy irradiés, appelés coques, sont conditionnés avec les têtes et pieds d'assemblages après transfert vers l'atelier de compactage des coques (ACC). Les galettes ainsi constituées sont déposées dans des colis CSD-C (Conteneur Standard de Déchets Compactés) qui sont entreposés de façon sûre dans l'attente de leur stockage en site géologique profond (projet Cigéo de l'ANDRA à Bure) [9–11]. En effet, ces gaines sont fortement irradiées et contaminées en radioéléments. Les colis présentent un niveau de radioactivité élevé ( $\sim 4,1.10^8 \text{ Bq.g}_{\text{colis}}^{-1}$ ) et contiennent des radioéléments dont la période est supérieure à 31 ans. Le Tableau I-2 illustre le classement des déchets radioactifs en tenant compte de leur radioactivité et de leur période [12, 13].

		Déchets dits à vie très courte (VTC) contenant des radioéléments de période < 100 jours	Déchets dits à vie courte (VC) dont la radioactivité provient principalement des radioéléments de période $\leq 31$ ans	Déchets dits à vie longue (VL) contenant majoritairement des radioéléments de période > 31 ans
 > 100 Bq/g  100-10 <sup>6</sup> Bq/g  10 <sup>6</sup> -10 <sup>9</sup> Bq/g  10 <sup>9</sup> -10 <sup>10</sup> Bq/g	Très faible activité (TFA)	Gestion par décroissance radioactive sur le site de production  <i>puis élimination dans les filières de stockage dédiées aux déchets conventionnels</i>	Recyclage ou stockage dédié en surface <i>(installation de stockage du centre industriel de regroupement, d'entreposage et de stockage de l'Aube)</i>	
	Faible activité (FA)		Stockage de surface <i>(centre de stockage des déchets de l'Aube)</i>	Stockage à faible profondur <i>(à l'étude dans le cadre de la loi du 28 juin 2006)</i>
	Moyenne activité (MA)		Radioactivité du colis CSD-C : 4,1,10 <sup>8</sup> Bq/g <sub>colis</sub>	
	Haute activité (HA)	Non applicable <sup>1</sup>	Stockage en couche géologique profonde <i>(en projet dans le cadre de la loi du 28 juin 2006)</i>	

<sup>1</sup>Les déchets de haute activité à vie très courte n'existent pas

Tableau I-2 : Classification des déchets radioactifs [12, 13]

Ils sont donc considérés comme des déchets de MA-VL (Moyenne Activité à Vie Longue) [12].

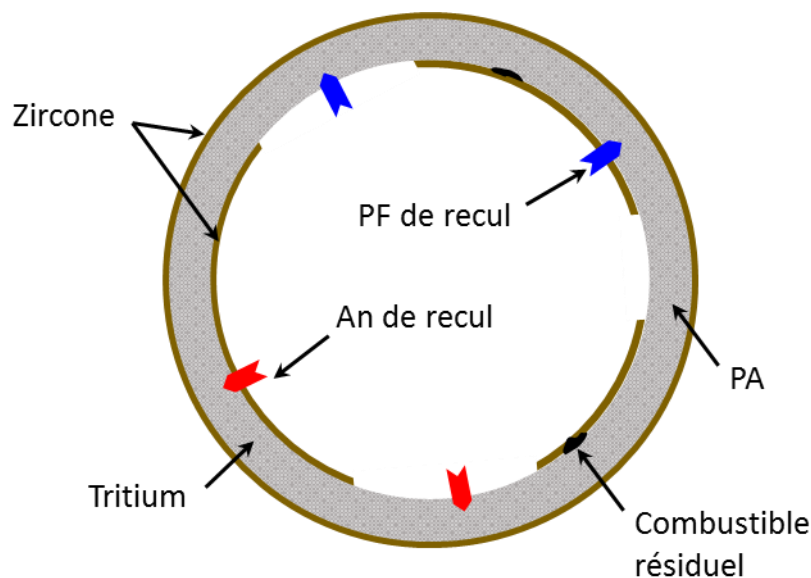
### I.1.3. Caractéristiques des gaines de Zircaloy irradiées

Cette partie décrit les caractérisations des gaines de Zircaloy en sortie de la tête du procédé de traitement de La Hague. Plusieurs prélèvements de coques issues de réacteurs différents ont été réalisés en sortie de la tête du procédé de traitement (étape de dissolution) dans l'objectif de les caractériser, d'identifier les radioéléments présents au sein de ces gaines et de déterminer leur origine. Les prélèvements considérés dans le cadre de cette étude sont les coques issues des ateliers actuels

de la tête d'usine : T1 et R1. Elles ont été soumises lors de leur séjour en réacteur à des taux de combustion compris entre 33,5 et 48,2 GWj/t. Les données de caractérisation des coques de Zircaloy issues de ces prélèvements sont prises pour référence lors de cette étude.

### *1.1.3.1. Origine des radionucléides présents dans le Zircaloy irradié*

La contamination des coques provient d'un ensemble de processus se produisant lors du séjour des combustibles dans le réacteur ou lors du procédé de traitement (cisailage et dissolution). Sa localisation diffère en fonction du phénomène et de la nature de contamination comme l'illustre la Figure I-3.



*Figure I-3 : Localisation dans la gaine des différents radionucléides*

La radioactivité résultante du Zircaloy est liée :

- aux produits d'activation (PA) des éléments constitutifs des gaines sous l'effet du bombardement neutronique. Leur répartition est homogène sur l'ensemble de l'épaisseur de la coque.
- aux produits de fission (PF), présents sur une dizaine de micromètres d'épaisseur sur la face interne de la gaine, en raison du phénomène de recul ayant lieu lors de la fission des noyaux.
- aux actinides (An). L'incorporation d'actinides sur les premiers micromètres de la face interne est due à deux phénomènes : la collision par des produits de fission et l'inclusion du combustible dans la couche de zircone. Au cours de la combustion nucléaire, les pastilles gonflent et entrent en contact direct avec la gaine, se déposant par frottement en surface de la gaine.

La contamination des coques provenant du procédé de traitement peut être d'origine physique lors du cisailage ou chimique lors de la dissolution. Les prélèvements de coques en sortie du rinceur ont dévoilé une hétérogénéité de la morphologie des tronçons de coques (longueur, formes...) comme l'illustre la Figure I-4.



*Figure I-4 : Photo de coques industrielles en sortie du dissolvant*

Au cours du cisailage les tronçons peuvent être obstrués par un pincement à une des deux extrémités, déchiquetés, ... Des études ont montré que ces variations de morphologie avaient un impact sur la dissolution en rendant les pastilles d'oxyde moins accessibles lors de leur attaque par l'acide nitrique. Durant l'étape de dissolution et de rinçage, les coques sont aussi contaminées en radioéléments par l'adsorption de fines de « cisailage » qui sont des copeaux de Zircaloy et la précipitation d'hydroxydes issus de cations hydrolysables (U, Pu...).

#### ***1.1.3.2. Nature de la contamination des gaines***

Les radioéléments présents dans les gaines de Zircaloy irradiées peuvent être classés en deux catégories : ceux présentant une radioactivité  $\alpha$  et ceux présentant une radioactivité  $\beta$  ou  $\gamma$ .

##### ***1.1.3.2.1. Radioactivité $\alpha$***

D'après les caractérisations effectuées sur les prélèvements, la contamination des gaines en radioactivité  $\alpha$  est due aux actinides (uranium, plutonium, américium et curium) et est localisée dans les premiers micromètres de la face interne des gaines de Zircaloy.

##### ***1.1.3.2.2. Radioactivité $\beta\gamma$***

Les caractérisations ont montré que les deux tiers de la radioactivité totale  $\beta\gamma$  sont dus à des radioéléments à vie courte :  $^{60}\text{Co}$  et  $^{125}\text{Sb}$ . L'augmentation du temps de refroidissement pourrait être

un atout étant donné que la radioactivité de ces éléments serait moins importante. Elles ont également mis en évidence la présence de l'isotope 93 du zirconium. Le produit issu du procédé de recyclage du zirconium présent dans les gaines irradiées va donc présenter une radioactivité.

La contamination en radioactivité  $\beta\gamma$  présente deux origines :

- les produits de fission implantés sur une dizaine de micromètres de la face interne de la gaine par le phénomène de recul dont les principaux sont :  $^3\text{H}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{93}\text{Zr}$ ,  $^{106}\text{Ru}$ ,  $^{125}\text{Sb}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{135}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{154}\text{Eu}$ ...
- les produits d'activation présents au sein de la gaine :  $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{59}\text{Ni}$ ,  $^{63}\text{Ni}$ ,  $^{93}\text{Zr}$ ,  $^{94}\text{Nb}$ ,  $^{121\text{m}}\text{Sn}$ ,  $^{125}\text{Sb}$ .

#### **I.1.4. Conclusions**

Le Zircaloy-4 est le matériau constitutif des tubes de gainage des combustibles nucléaires français. C'est un alliage à base de zirconium ( $\sim 98$  % massique) contenant également de l'étain, du fer, du chrome et de l'oxygène qui lui confèrent les propriétés spécifiques (faible section efficace de capture neutronique, une résistance à la corrosion, une tenue mécanique...).

Lors de leur séjour en réacteur, les gaines de Zircaloy sont soumises à différents phénomènes conduisant à une pollution en radioéléments. À l'issue du procédé de traitement du combustible nucléaire usé à l'usine de La Hague, les gaines présentent une radioactivité élevée ainsi que des radioéléments à vie longue ce qui conduit à les classer en déchet de MA-VL. Elles sont donc destinées au stockage géologique profond.

La caractérisation de gaines en sortie du procédé de traitement du combustible nucléaire usé a permis une première identification des éléments présents dans les gaines de Zircaloy-4 irradiées en s'appuyant sur la radioactivité de ces éléments. Elle a également permis de localiser cette contamination au sein des gaines irradiées : les actinides et les produits de fission implantés en surface des gaines, et les produits d'activation présents au cœur du matériau de la gaine.

## **I.2. MODÉLISATION DU VIEILLISSEMENT DES GAINES DE ZIRCALOY IRRADIÉES**

### **I.2.1. Enjeux du recyclage des gaines de Zircaloy irradiées**

Cette partie décrit les enjeux du recyclage du zirconium contenu dans les gaines de Zircaloy irradiées. La Tableau I-3 représente la répartition massique des éléments constitutifs des assemblages des combustibles nucléaires usés.

<b>Élément</b>	<b>Composition (% massique)</b>
U	66,4 %
Zircaloy	25,1 %
Éléments de structure	5,4 %
Transuraniens et produits de fission	3,1 %

**Tableau I-3 : Composition en masse des éléments constitutifs des assemblages des combustibles nucléaires usés [14]**

Les gaines de Zircaloy irradiées sont le deuxième matériau majoritaire approximativement 25 % en masse des assemblages des combustibles nucléaires usés derrière l'uranium [14].

Actuellement, d'après la classification des déchets radioactifs de l'ANDRA/ASN (cf. Tableau I-2), les gaines de Zircaloy irradiées sont considérées comme des déchets de MA-VL [12, 15]. En 2007, dans le cadre du projet français du centre de stockage géologique profond des déchets radioactifs (projet Cigéo), l'ANDRA a estimé un coût de gestion des déchets de MA-VL de 70 000 €.m<sup>-3</sup> de déchets [16]. Ainsi, la séparation du zirconium des autres éléments présents dans les gaines de Zircaloy irradiées permettrait de réduire le volume et donc le coût de gestion de ces déchets MA-VL. Le produit final ainsi obtenu, composé de zirconium, présenterait une radioactivité qui le classerait dans la catégorie FA-VL (Faible Activité à Vie Longue) en raison de l'existence de l'isotope <sup>93</sup> du zirconium (période de 1,53.10<sup>6</sup> ans). Actuellement, ce produit ne peut pas s'intégrer dans l'usine de fabrication du zirconium et de ses alliages. Cependant, il pourrait être revalorisé dans une usine future comme celle de Melox qui revalorise le plutonium des combustibles usés.

## **I.2.2. Simulation du vieillissement des déchets coques**

La simulation du vieillissement des déchets coques est réalisée à l'aide de l'outil de calculs « CALCOQ ».

### **I.2.2.1. Principe de l'outil de calculs « CALCOQ ».**

L'outil « CALCOQ » est un outil mathématique de calculs de décroissances radioactives, développé au CEA par le SSP/BCE [17, 18] dans l'objectif de connaître l'évolution de la composition massique et radiologique des isotopes présents dans les colis CSD-C, à partir de deux bases de données :

- JEF3.11 pour les calculs de décroissance,
- CIPR72 pour les calculs de radiotoxicité.

L'outil de calculs « CALCOQ » tient compte de quatre contributions pour l'inventaire radiologique des colis CSD-C :

- les produits d'activation des structures (PAS). La totalité de ces éléments se retrouve dans les colis CSD-C puisque aucune structure n'est dissoute par l'acide nitrique pendant le séjour dans le dissolvant.
- les produits d'activation des impuretés de l'oxyde (PAI). Ils sont formés au sein des pastilles UO<sub>2</sub> et ne se retrouvent donc pas dans les colis CSD-C à l'exception du tritium, dont 60 % diffuse dans les gaines et est piégé sous la forme d'hydruure de zirconium.
- les produits de fission (PF). Leur taux d'inclusion dans la gaine représente environ 0,2 % des produits de fission formés lors du séjour en réacteur.
- les noyaux lourds (NL). Le taux d'entraînement des actinides dans le CSD-C est estimé à 0,01 % de l'inventaire dans le combustible irradié.

Lors de la réalisation des calculs de simulation du vieillissement, l'outil « CALCOQ » fait appel à trois types de fichiers :

- un fichier « combustible » regroupant la composition en masse et la radioactivité de chaque isotope présent
- un fichier « temps » qui regroupe les temps souhaités pour le calcul du vieillissement du déchet.
- un fichier appelé « fonction de transfert » qui recense, par élément chimique, les fractions de l'inventaire de l'assemblage combustible qui se retrouvent dans les colis de déchets.

#### ***1.2.2.2. Identification des éléments présents dans les coques***

L'outil « CALCOQ » a initialement été développé dans le but d'étudier le vieillissement des colis CSD-C, composés des gaines de Zircaloy ainsi que des éléments de structures. Une modification de la fonction de transfert de « CALCOQ » a été nécessaire pour utiliser cet outil dans le but d'étudier le vieillissement du matériau à recycler dans la présente étude. La modélisation la plus simple consisterait à considérer seulement le traitement du Zircaloy. Cette vision optimiste impose un tri parfait des coques en sortie du dissolvant. Dans la réalité, beaucoup de fragments de ressorts ou autres pièces de structures risquent de se retrouver mêlés aux coques de Zircaloy. Il faut donc tenir compte de la présence résiduelle d'acier et d'inconel dans le produit à recycler. Une approche « enveloppe » consiste à considérer que seuls les pieds et tête d'assemblages peuvent être efficacement séparés des gaines. C'est sur cette hypothèse qu'a été modifiée la fonction de transfert de « CALCOQ ».



▪ Composition des assemblages usés dépourvus des pieds et têtes d'assemblages

Les parties supérieures et inférieures (têtes et pieds d'assemblages) sont éliminées de l'inventaire massique et radiologique en modifiant la fonction transfert. Ceci permet d'approximer la modélisation des éléments séjournant dans le dissolvant qui sont les coques en Zircaloy et quelques éléments de structure en Inconel et en acier inoxydable. Les fractions d'Inconel et d'acier inoxydable restantes proviennent des ressorts et des grilles d'espacement. La modification de la fonction transfert s'appuie sur la connaissance de la composition des colis CSD-C, la composition des assemblages nucléaires (Figure I-1) et la composition des divers alliages les composant. La composition type d'un colis CSD-C est rassemblée dans le Tableau I-4.

	<b>Masse</b> (kg)	<b>Fraction massique</b> (% mass.)
Zircaloy-4	393	74 %
Inconel	19	4 %
Acier inoxydable 304	116 { 63,2 kg des assemblages 52,8 kg des déchets technologiques	22 % { 12 % assemblages 10 % déchets technologiques
<b>Total</b>	<b>528</b>	<b>100 %</b>

**Tableau I-4 : Composition d'un colis CSD-C**

La composition massique des divers alliages présents dans les assemblages nucléaires est présentée dans le Tableau I-5.

Éléments	Composition massique (%)			
	Inconel 600	Inconel 718	Acier inoxydable 304	Zircaloy-4
B	-	0,006	-	-
C	0,150	0,080	0,050	-
O	-	-	-	0,125
Al	-	0,500	-	-
Si	0,500	0,350	1,000	-
P	-	0,015	0,040	-
S	0,015	0,015	0,030	-
Ti	-	0,900	-	-
Cr	15,500	19,000	18,000	0,100
Mn	1,000	0,350	2,000	-
Fe	8,000	16,809	69,880	0,210
Co	-	1,000	-	-
Ni	74,335	52,500	9,000	-
Cu	0,500	0,300	-	-
Zr	-	-	-	98,115
Nb	-	5,125	-	-
Mo	-	3,050	-	-
Sn	-	-	-	1,450

Tableau I-5 : Composition massique des alliages constituant les assemblages nucléaires [2, 19–21].

Le nombre moyen d'assemblages par colis a pu être estimé à 3,2. Cette valeur a ensuite été utilisée afin de recalculer la masse des différents alliages présents dans un colis composé seulement de la zone combustible des assemblages :

$$m_x \text{ dans la zone combustible/colis} = m_x \text{ dans un colis} - \overline{n_{\text{ass./colis}}} * m_x \text{ dans les extrémités/ass.} \quad \text{Eq. I-1}$$

où  $m_x$  dans la zone combustible/colis est la masse de l'alliage x dans la partie combustible des assemblages présente dans un colis (kg),  $m_x$  dans un colis la masse totale de l'alliage x dans un colis CSD-C (kg),  $\overline{n_{\text{ass./colis}}}$  le nombre moyen d'assemblages par colis et  $m_x$  dans les extrémités/ass. la masse de l'alliage x dans les extrémités d'un assemblage (kg).

À partir de la masse des différents alliages dans la partie combustible des assemblages présents dans un colis, il en a été déduit la masse de chaque élément chimique présent dans cette configuration :

$$m_i \text{ dans le colis dépourvu des extrémités} = \sum_x w_i \text{ dans l'alliage } x * m_x \text{ dans la zone combustible/colis} \quad \text{Eq. I-2}$$

où  $m_i$  dans le colis dépourvu des extrémités est la masse de l'élément  $i$  présent dans le colis dépourvu des extrémités d'assemblages (kg) et  $w_i$  dans l'alliage  $x$  la fraction massique de l'élément  $i$  dans l'alliage  $x$ . L'obtention de ces masses a conduit à de nouvelles fractions à rentrer dans la fonction transfert de « CALCOQ » :

$$\text{Fraction de } i = \frac{m_i \text{ dans le colis dépourvu des extrémités}}{m_i \text{ dans le colis CSD-C}} \quad \text{Eq. I-3}$$

où  $m_i$  dans le colis CSD-C est la masse de l'élément  $i$  présent dans le colis CSD-C (kg).

Les valeurs de la masse de chaque élément chimique présent dans un colis CSD-C avec et sans les extrémités d'assemblages et la fraction de chaque élément chimique entrée dans la fonction transfert sont présentées dans le Tableau I-6.

Éléments	$m_i$ dans le colis CSD-C (kg)	$m_i$ dans le colis dépourvu des extrémités (kg)	Fraction de la fonction transfert (%)
Zr	376,947	359,987	95,50
Sn	5,571	5,320	95,50
Fe	45,84	6,65	14,50
Cr	14,96	4,38	29,26
O	0,480	0,459	95,50
B	0,001	0,001	83,39
P	0,027	0,004	14,96
Ni	17,031	10,213	59,97
Mo	0,512	0,427	83,39
Nb	0,860	0,717	83,39
Co	0,168	0,140	83,39
Mn	1,296	0,175	13,51
Cu	0,069	0,058	84,28
Al	0,084	0,070	83,39
Ti	0,151	0,126	83,39
Si	0,677	0,112	16,54
C	0,049	0,018	37,60
S	0,021	0,004	18,94

**Tableau I-6 : Composition d'un CSD-C avec ou sans les extrémités des assemblages et les fractions modifiées de la fonction transfert.**

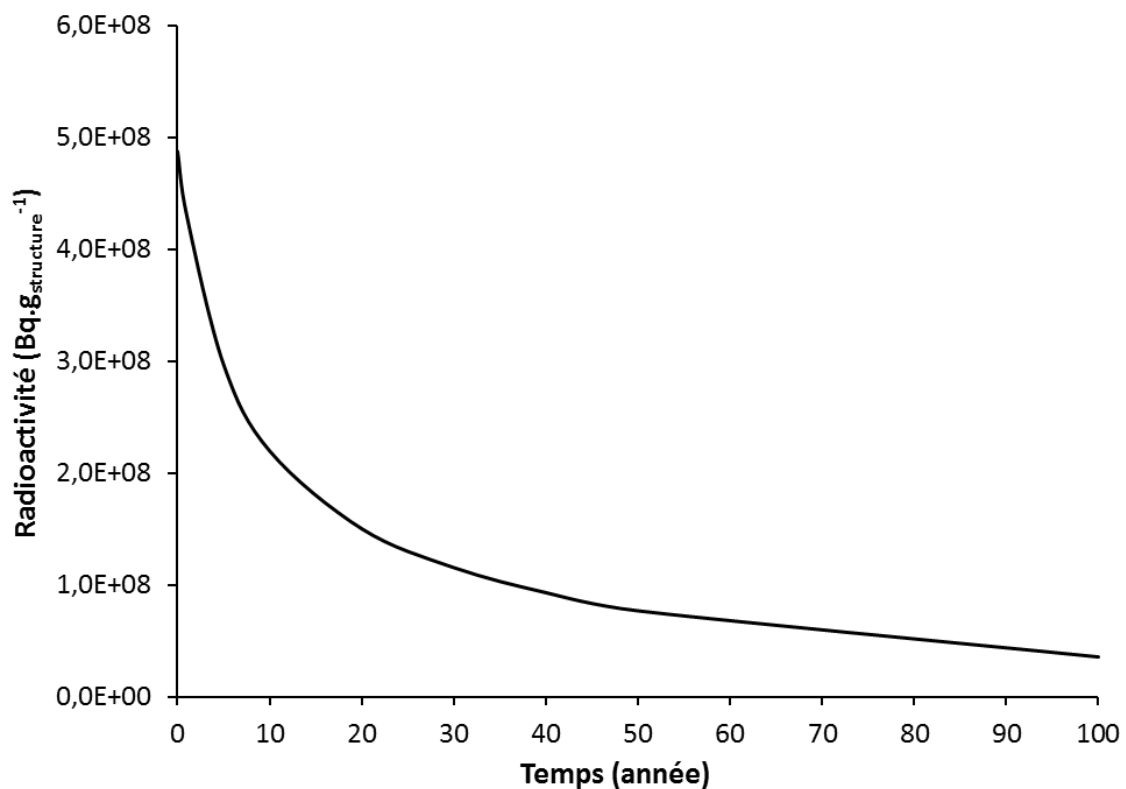
Les autres éléments présents dans la fonction transfert non impactés par l'élimination des têtes et pieds d'assemblages voient leur participation à la radioactivité du colis inchangée.

▪ Évolution de l'inventaire molaire et radioactif des gaines à recycler en fonction du temps

La modélisation par CALCOQ permet de connaître l'évolution de l'inventaire des isotopes présents au cours du temps. Pour la suite, nous considérons que les éléments identifiés doivent répondre aux critères suivants :

- avoir une radioactivité supérieure ou égale à  $5.10^5 \text{ Bq.g}_{\text{structure}}^{-1}$  afin que le produit final présente une radioactivité le classant dans la catégorie FA-VL,
- présenter une fraction molaire supérieure ou égale à 0,1 % molaire dans l'objectif d'obtenir un produit ayant une pureté minimale de 99,9 %.

La Figure I-5 représente l'évolution de la radioactivité totale des colis constitués exclusivement d'assemblages dépourvus des têtes et pieds d'assemblages pour un combustible UOx irradié à 60 GWj/t. Ce taux de combustion est supérieur à celui des réacteurs nucléaires actuels (45 – 52 GWj/t), ce qui entraîne une surestimation de la radioactivité des différents éléments, et surtout celle des produits de fission.

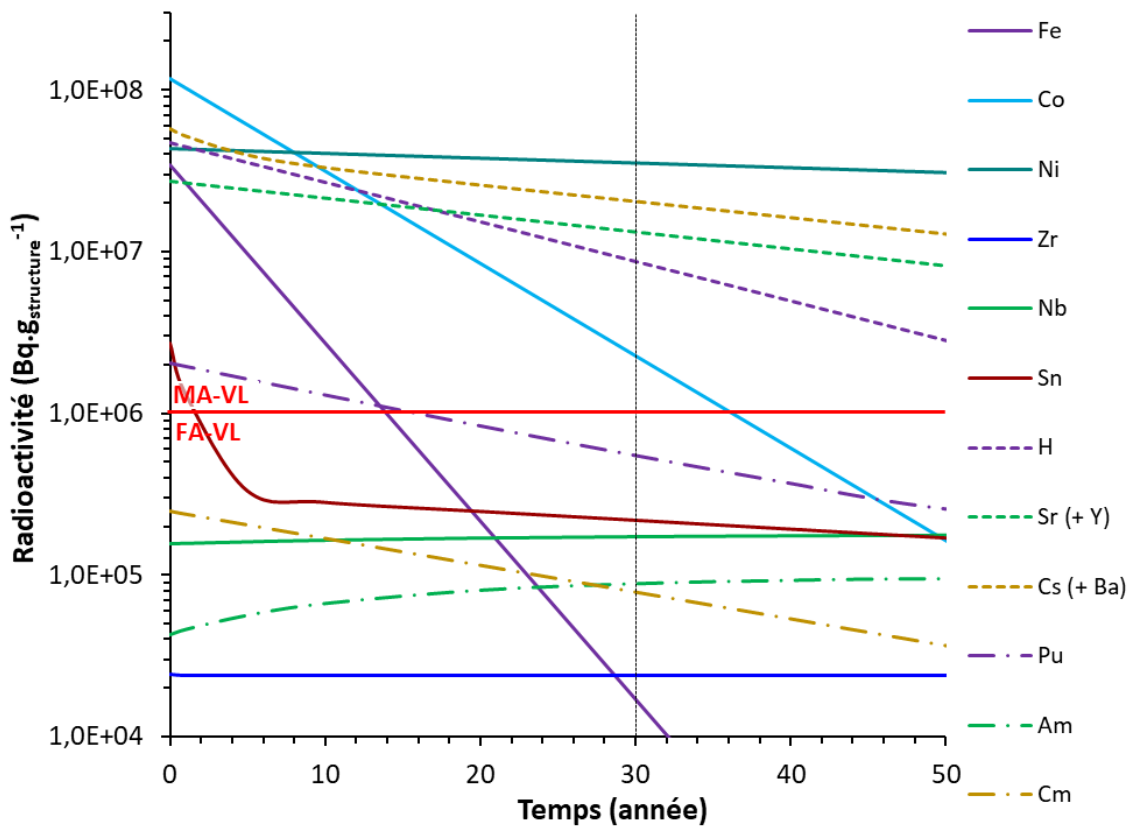


*Figure I-5 : Estimation de la radioactivité totale (en Bq/g) des colis composés d'assemblages dépourvus des têtes et pieds d'assemblages pour un combustible UOx irradié à 60 GWj/t en fonction du temps.*

La radioactivité totale décroît de façon modérée sur une période de 30 ans, passant de  $4,88.10^8$  à  $1,15.10^8 \text{ Bq.g}_{\text{structure}}^{-1}$ , ensuite cette décroissance ralentit. Cette évolution est liée à la décroissance

radioactive, après 30 ans, des éléments à vie courte (période < 3 ans). Cependant, la décroissance seule ne permet pas un déclasserement de ces déchets puisque la radioactivité est de  $3,6 \cdot 10^7 \text{ Bq} \cdot \text{g}_{\text{structure}}^{-1}$  à 100 ans de refroidissement. Un recyclage du matériau est donc nécessaire. En première approche, il semble intéressant d'attendre 30 ans avant d'envisager un retraitement des gaines afin d'éliminer naturellement les éléments à vie courte.

La Figure I-6 représente l'évolution de la radioactivité en fonction du temps de refroidissement des éléments présents dans les colis composés d'assemblages dépourvus des têtes et pieds d'assemblages et participant principalement à sa radioactivité.



**Figure I-6 : Estimation de la radioactivité (en  $\text{Bq} \cdot \text{g}_{\text{structure}}^{-1}$ ) de certains éléments présents dans les colis composés d'assemblages dépourvus des têtes et pieds d'assemblages pour un combustible UOx irradié à 60 GWj/t en fonction du temps**

Dans la Figure I-6, les éléments ont été classés en fonction de leur nature : les produits d'activation en trait plein, les produits de fission en pointillé et les actinides en trait discontinu. La limite entre les déchets MA-VL et FA-VL est quant à elle représentée par le tracé rouge. La radioactivité du zirconium liée principalement à l'isotope 93 est inférieure à cette limite et est de  $2,4 \cdot 10^4 \text{ Bq} \cdot \text{g}_{\text{structure}}^{-1}$ , ce qui permet d'envisager un procédé de recyclage du zirconium. Il a également été comparé la répartition molaire et radioactive des éléments. Par exemple, le nickel participe à 30 % de la

radioactivité du colis ( $3,5 \cdot 10^7 \text{ Bq} \cdot \text{g}_{\text{structure}}^{-1}$ ) alors que sa fraction molaire n'est que de 3,7 % molaire. Cette comparaison a permis de conclure que ces deux critères sont indépendants et différents. En considérant les deux critères, qui sont la radioactivité ( $\geq 5 \cdot 10^5 \text{ Bq} \cdot \text{g}_{\text{structure}}^{-1}$ ) et la fraction molaire ( $\geq 0,1 \%$  molaire) à 30 ans de refroidissement, les éléments identifiés sont soit :

- des produits d'activation : C, O, Cr, Fe, Co, Ni, Nb, Mo et Sn,
- des produits de fission : H, Sr (+Y) et Cs (+Ba),
- des actinides : U, Pu, Am, Cm et Np.

Cette identification est en accord avec les éléments identifiés lors des caractérisations effectuées sur des prélèvements de coques en tête du procédé de traitement de l'usine de La Hague (§ I.1.3.2).

### I.2.2.3. Conclusion

L'outil de calcul « CALCOQ » a permis de simuler le vieillissement des déchets coques, ainsi que d'identifier les éléments présents en considérant les deux critères suivants : une radioactivité et une fraction molaire respectivement supérieure ou égale à  $5 \cdot 10^5 \text{ Bq} \cdot \text{g}_{\text{structure}}^{-1}$  et 0,1 % molaire.

Les calculs ont montré que seule la décroissance radioactive ne permettait pas le déclassement de ces déchets. La Figure I-7 représente en orange les éléments identifiés avec l'outil « CALCOQ ».

1	IA																	VIII A	2				
<b>H</b>																			<b>He</b>				
3	4																	5	6	7	8	9	10
<b>Li</b>	<b>Be</b>																	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>F</b>	<b>Ne</b>
11	12																	13	14	15	16	17	18
<b>Na</b>	<b>Mg</b>	III B	IV B	VB	VIB	VIB	VIII	VIII	VIII	IB	II B	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cl</b>	<b>Ar</b>						
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36						
<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Sc</b>	<b>Ti</b>	<b>V</b>	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>Ga</b>	<b>Ge</b>	<b>As</b>	<b>Se</b>	<b>Br</b>	<b>Kr</b>						
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54						
<b>Rb</b>	<b>Sr</b>	<b>Y</b>	<b>Zr</b>	<b>Nb</b>	<b>Mo</b>	<b>Tc</b>	<b>Ru</b>	<b>Rh</b>	<b>Pd</b>	<b>Ag</b>	<b>Cd</b>	<b>In</b>	<b>Sn</b>	<b>Sb</b>	<b>Te</b>	<b>I</b>	<b>Xe</b>						
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86						
<b>Cs</b>	<b>Ba</b>	<b>La</b>	<b>Hf</b>	<b>Ta</b>	<b>W</b>	<b>Re</b>	<b>Os</b>	<b>Ir</b>	<b>Pt</b>	<b>Au</b>	<b>Hg</b>	<b>Tl</b>	<b>Pb</b>	<b>Bi</b>	<b>Po</b>	<b>At</b>	<b>Rn</b>						
87	88	89	104	105	106	107	108	109															
<b>Fr</b>	<b>Ra</b>	<b>Ac</b>	§	§	§	§	§	§															
		<b>Lanthanides</b>	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71							
			<b>Ce</b>	<b>Pr</b>	<b>Nd</b>	<b>Pm</b>	<b>Sm</b>	<b>Eu</b>	<b>Gd</b>	<b>Tb</b>	<b>Dy</b>	<b>Ho</b>	<b>Er</b>	<b>Tm</b>	<b>Yb</b>	<b>Lu</b>							
		<b>Actinides</b>	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103							
			<b>Th</b>	<b>Pa</b>	<b>U</b>	<b>Np</b>	<b>Pu</b>	<b>Am</b>	<b>Cm</b>	<b>Bk</b>	<b>Cf</b>	<b>Es</b>	<b>Fm</b>	<b>Md</b>	<b>No</b>	<b>Lr</b>							

Figure I-7 : Tableau périodique des éléments de Mendeleïev indiquant les éléments identifiés comme devant être séparés du zirconium pour la reprise des coques (en orange)

### I.2.3. Stratégie, facteur de décontamination et pureté

La stratégie du recyclage du zirconium contenu dans les gaines des combustibles nucléaires usés s'appuie sur trois facteurs :

- le temps de refroidissement correspondant au temps d'entreposage des assemblages et/ou des coques avant leur reprise,
- l'adéquation du procédé avec la localisation des éléments
- le facteur de décontamination et la pureté du produit fini.

Le temps de refroidissement a été abordé dans le paragraphe I.2.2.2 lors de l'identification des éléments. Cette étude a montré qu'une reprise à 30 ans de refroidissement semble plus judicieuse puisqu'elle permet de diminuer significativement la radioactivité totale des coques par décroissance radioactive des éléments à courte période.

Les éléments identifiés sont à la fois des actinides, des produits de fission et des produits d'activation. Leur localisation dans les gaines est donc variée. En effet, la Figure I-3, illustrant la localisation des éléments dans la gaine, a montré que :

- les produits de fission et les actinides sont essentiellement implantés en surface, respectivement sur une dizaine de micromètres et sur les premiers micromètres, à l'exception du tritium qui diffuse dans les gaines,
- les produits d'activation sont quant à eux répartis de façon homogène dans l'ensemble de la gaine.

Dans l'objectif de récupérer le zirconium purifié de ces éléments, il est nécessaire de mettre en place un procédé permettant un traitement de l'intégralité des gaines irradiées et pas seulement un traitement de surface afin de permettre l'élimination des produits d'activation qui sont présents au cœur du matériau.

En s'appuyant sur la modélisation de reprise des coques et en émettant l'hypothèse que la totalité des éléments identifiés précédemment est éliminée lors du procédé de traitement, il est possible d'estimer la pureté du produit final et le facteur de décontamination défini par :

$$\text{Facteur de décontamination} = \frac{\text{Radioactivité initiale}}{\text{Radioactivité finale}} \quad \text{Eq. I-4}$$

Le Tableau I-7 rassemble les valeurs du facteur de décontamination et de pureté du produit final pour le scénario envisagé, pour un temps de refroidissement de 30 ans.

<b>Reprise des coques</b>	
Radioactivité totale (Bq.g <sub>structure</sub> <sup>-1</sup> )	1,15.10 <sup>8</sup>
Radioactivité résiduelle après élimination de la totalité des éléments identifiés (Bq.g <sub>structure</sub> <sup>-1</sup> )	8,64.10 <sup>5</sup>
Facteur de décontamination	133
Pureté (%)	99,92 %

**Tableau I-7 : Facteur de décontamination et pureté du produit final obtenu lors de la simulation de reprise des coques pour un combustible UOx irradié à 60 GWj/t à 30 ans de refroidissement.**

Dans l'objectif de recycler le zirconium, l'élimination des éléments identifiés précédemment entraîne une diminution de la radioactivité du produit final, dont la pureté est de 99,9 %, de trois ordres de grandeur (8,6.10<sup>5</sup> Bq.g<sub>structure</sub><sup>-1</sup>), ce qui permettrait de le classer en faible activité à vie longue.

### **I.3. CONCLUSIONS**

Le Zircaloy constituant les gaines des combustibles nucléaires est un alliage à base zirconium dont les additifs, Zr Sn, Fe, Cr et O, lui confèrent un grand nombre de propriétés essentielles pour son rôle de gaine de combustible.

Lors du séjour des gaines dans le réacteur, celles-ci sont confrontées à différents phénomènes (bombardement neutronique, corrosion...) qui vont entraîner leur contamination en divers radioéléments. La proportion de ces radio-isotopes dépend du type de réacteur, du taux de combustion et du temps de refroidissement des gaines en piscine. Les études de caractérisations, en sortie des dissolvants de La Hague, ont permis de quantifier les radioéléments présents au sein des gaines. Les produits de fission et les actinides sont préférentiellement présents sur une dizaine de micromètres de la face interne de la gaine alors que les produits d'activation sont répartis plus uniformément à l'intérieur du matériau. Les colis standards des déchets compactés (CSD-C) présentent une forte radioactivité (~ 4,1.10<sup>8</sup> Bq.g<sub>colis</sub><sup>-1</sup>) et des radionucléides à vie longue (<sup>93</sup>Zr, <sup>94</sup>Nb,...). Cette contamination conduit à les classer en déchets de moyenne activité à vie longue, suivant les critères de l'ANDRA/ASN (radioactivité : 10<sup>6</sup> – 10<sup>9</sup> Bq.g<sup>-1</sup>, périodes > 31 ans). Le déclassement des gaines de Zircaloy, voire la revalorisation du zirconium en tant que matière première pour la fabrication de gaines fraîches, pourraient présenter un intérêt.



La caractérisation des gaines de Zircaloy irradiées a également permis de réaliser une première identification des radioéléments présents dans les coques en s'appuyant sur leur radioactivité, leur localisation, leur période et leur section efficace de capture neutronique et d'activation. Ces éléments sont :

- des produits d'activation :  $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{59}\text{Ni}$ ,  $^{63}\text{Ni}$ ,  $^{93}\text{Zr}$ ,  $^{94}\text{Nb}$ ,  $^{121\text{m}}\text{Sn}$ ,  $^{125}\text{Sb}$ ,
- des produits de fissions  $^3\text{H}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{93}\text{Zr}$ ,  $^{106}\text{Ru}$ ,  $^{125}\text{Sb}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{154}\text{Eu}$ ,
- des actinides : U, Pu, Am et Cm.

Une simulation du vieillissement de la zone combustible des assemblages a été effectuée à l'aide de l'outil de calculs « CALCOQ ». L'identification de éléments a été réalisé pour un temps de refroidissement de 30 ans permettant une décroissance significative de la radioactivité et de s'affranchir des isotopes à vie très courte. Les éléments identifiés présentaient une radioactivité supérieure ou égale à  $5 \cdot 10^5 \text{ Bq} \cdot \text{g}_{\text{structure}}^{-1}$  et une fraction molaire supérieure ou égale à 0,1 % molaire, et sont mis en évidence dans le tableau de la Figure I-7. Cette identification est en accord avec celle effectuée à partir des études de caractérisations des coques. L'élimination de la totalité de ces éléments à l'exception du  $^{93}\text{Zr}$  permettrait de diminuer la radioactivité de trois ordres de grandeur et d'obtenir une pureté du produit final de l'ordre de 99,9 %.

Après avoir identifié les éléments présents dans les gaines de Zircaloy irradiées, il est intéressant de voir les procédés mis en œuvre pour les séparer du zirconium.

## BIBLIOGRAPHIE

1. Barberis P (2017) Zr Metallurgy Alloys, Components and their Processing
2. Tricot R (1994) Zirconium et hafnium. Tech Ing
3. Morize P (1984) Structure des réacteurs nucléaires, Matériaux de gainage : Mg, Zr. Tech Ing
4. Whitmarsh CL Review of Zircaloy-2 and Zircaloy-4 properties relevant to N. S. Savannah reactor design. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, USA
5. Lemaignan C (2010) Matériaux pour le nucléaire. Tech Ing
6. Mardon J-P (2008) Matériaux des Tubes de Gainage pour Réacteurs à Eau Pressurisée. Tech Ing
7. Guérin Y, Henckes J (2008) Conception et fabrication de combustibles à base d'uranium. Tech Ing
8. Bourgeois M (2010) Retraitement du combustible - Principales opérations. Tech Ing
9. Guillaumont R (2001) Déchets radioactifs - Gestion. Tech Ing
10. Guillaumont R (2010) Déchets radioactifs - Gestion opérationnelle. Tech Ing
11. ANDRA Cigéo (Centre industriel de stockage géologique). <http://www.xn--cigo-dpa.com/index.php>. Accessed 22 Jul 2016
12. ANDRA (2015) Catalogue descriptif des familles
13. ASN Classification des déchets radioactifs. <http://www.asn.fr/Informer/Dossiers/La-gestion-des-dechets-radioactifs/Classification-des-dechets-radioactifs>. Accessed 5 Oct 2016
14. Collins ED, DelCul GD, Spencer BB, et al (2012) Process Development for Recycle Zirconium from Spent Nuclear Fuel Cladding
15. ASN (2016) Classification des déchets radioactifs. Accessed 5 Oct 2016
16. Guillaumont R (2010) Déchets radioactifs. Gestion par stockage géologique
17. Boussier H, Castelli P (2000) CALCOQ : Outil d'évaluation spécifique des études prospectives sur les coques
18. Tronche E (2002) Spécifications de l'outil CALCOQUE, Simulateur de la production des Colis Standard de Déchets Compactés CSD-C pour les déchets de coques et embouts

19. Nickel et ses alliages - Lamineries Matthey.  
[http://www.matthey.ch/index.php?id=nickel&gclid=EAIaIQobChMIq6D9zvOj3AIV2YXVCh1RAATZEAAAYASAAEgI6-\\_D\\_BwE](http://www.matthey.ch/index.php?id=nickel&gclid=EAIaIQobChMIq6D9zvOj3AIV2YXVCh1RAATZEAAAYASAAEgI6-_D_BwE). Accessed 16 Jul 2018
20. Métaux détails service, négoce et découpe d'aluminium, bronze, cuivre, inox, laiton et plastiques. <http://www.metaux-detail.com/>. Accessed 1 Mar 2018
21. Magellan Metals | Worldwide Supplier of Specialty Metals.  
<https://www.magellanmetals.com/index.php>. Accessed 16 Jul 2018

## **Chapitre II :**

# **État de l'art sur les techniques de traitement des gaines de Zircaloy irradiées**



## Sommaire

<b>CHAPITRE II : ÉTAT DE L'ART SUR LES TECHNIQUES DE TRAITEMENT DES GAINES DE ZIRCALOY IRRADIÉES .....</b>	<b>47</b>
<b>II.1. Procédés de décontamination .....</b>	<b>48</b>
II.1.1. Décontamination par fusion.....	48
II.1.2. Décontamination par décapage chimique .....	48
II.1.2.1. Décapage par des sels fluorures fondus .....	49
II.1.2.2. Décapage par HF gazeux .....	49
II.1.2.3. Décapage par procédé ZIRFLEX .....	49
II.1.2.4. Décapage par HF aqueux.....	50
II.1.3. Décontamination par traitement thermique .....	50
<b>II.2. Procédés de recyclage.....</b>	<b>51</b>
II.2.1. Traitement par hydruration .....	51
II.2.2. Traitement par voie halogénure .....	52
II.2.2.1. Le traitement par $I_{2(g)}$ (ioduration).....	52
II.2.2.2. Le traitement par $HCl_{(g)}$ (hydrochloration) .....	53
II.2.2.3. Le traitement par $Cl_{2(g)}$ (chloration) .....	54
II.2.3. Traitement par électroraffinage en milieu de sels fondus .....	58
II.2.3.1. Principe général de l'électroraffinage.....	58
II.2.3.2. Comportement électrochimique des ions zirconium (IV) en milieu de sels fondus .....	59
II.2.3.2.1. Milieux de chlorures fondus .....	59
II.2.3.2.2. Milieux de chlorofluorures fondus .....	62
II.2.3.2.3. Milieux de fluorures fondus .....	62
II.2.3.3. Dépôts électrolytiques et électroraffinage du zirconium en milieu de sels fondus .....	64
II.2.3.3.1. Milieux de chlorures fondus .....	64
II.2.3.3.2. Milieux de chlorofluorures fondus .....	65
II.2.3.3.3. Milieux de fluorures fondus .....	66
<b>II.3. Conclusions .....</b>	<b>68</b>



## **Chapitre II :**

# **État de l'art sur les techniques de traitement des gaines de Zircaloy irradiées**

Le Chapitre I a permis de montrer que les gaines de Zircaloy irradiées sont contaminées par divers radioéléments :

- des produits d'activation se trouvant au sein du matériau,
- des produits de fission localisés sur une dizaine de micromètre d'épaisseur sur la face interne de la gaine,
- des actinides présents sur les premiers micromètres de la face interne.

L'élimination de ces éléments conduit à une diminution de la radioactivité de trois ordres de grandeur. Il a aussi été mis en évidence la présence d'une couche de zircone,  $ZrO_2$ , aux interfaces gaine/pastille (10  $\mu m$ ) et gaine/caloporteur (80 à 100  $\mu m$ ). Ce chapitre est consacré à l'état de l'art sur les techniques développées pour la décontamination des gaines et le recyclage du zirconium dans l'objectif d'identifier les voies les plus prometteuses.

La première partie de ce chapitre décrit les techniques de décontamination des gaines de Zircaloy rapportées dans la littérature, telles que la décontamination par fusion, par décapage chimique et par traitement thermique. L'intérêt de ces procédés est de diminuer significativement la radioactivité des coques afin de permettre une gestion simplifiée de ces dernières à la suite d'un déclassement de ces déchets.

La seconde partie présente les techniques permettant la valorisation du zirconium contenu dans les gaines de Zircaloy irradiées. Parmi ces procédés de recyclage, les procédés de chloration et d'électroraffinage en milieux de sels fondus y sont détaillés.



## II.1. PROCÉDÉS DE DÉCONTAMINATION

Les procédés de décontamination des gaines en alliage de zirconium ont été développés dans le but de réduire la radioactivité de ces déchets et donc de les déclasser en déchet de faibles activités à vie longue. Ces opérations peuvent constituer une étape préliminaire dans un procédé global de récupération du zirconium présent dans les gaines des combustibles nucléaires usés. Cette partie présente donc les différents procédés développés dans cet objectif :

- la décontamination par fusion,
- le décapage chimique,
- la voloxydation ou le traitement thermique.

### II.1.1. Décontamination par fusion

La méthode de décontamination par fusion a conduit à un dépôt de brevet par R. Piccinato *et al.* en 1995 [1]. Elle consiste à mettre en contact la gaine avec un laitier de type cryolite :  $3MF-AlF_3$  (où M : métal alcalin, Li, K ou Na) pour éliminer les impuretés des gaines et récupérer des lingots décontaminés. Des difficultés ont été observées par les auteurs :

- un écart important entre la température de fusion du laitier (800 – 1020 °C) et celle de l'alliage (~ 1850 °C). Pour pallier à cette difficulté, les auteurs ont proposé :
  - l'ajout d'un fluorure réfractaire dans le but d'augmenter la température de fusion du laitier,
  - l'ajout de métal (Fe ou Ni) dans l'alliage afin de diminuer sa température de fusion.
- la formation de  $ZrF_4$  volatil suite à un phénomène d'oxydo-réduction entre  $AlF_3$  et Zr métallique. Un ajout d'aluminium métallique dans le mélange laitier-alliage a été réalisé afin d'éviter cette formation.

Les lingots purifiés, obtenus en sortie du procédé, contiennent des précipités de  $Zr_2(AlNi)$ , stables vis-à-vis de la lixiviation. Cette stabilité empêche la dissolution du nickel et donc la récupération de zirconium pur. En sortie du procédé, le laitier se retrouve également contaminé en radioéléments et devient donc un déchet radioactif. Il est à noter que le procédé n'a pas été mis en œuvre par la suite en raison d'une décontamination insuffisante des gaines irradiées.

### II.1.2. Décontamination par décapage chimique

Les techniques de décontamination par décapage chimique se concentrent sur l'élimination de la couche de  $ZrO_2$  présente à la surface des gaines par le biais de composés fluorés.

### **II.1.2.1. Décapage par des sels fluorures fondus**

Dans les années 1970-1980, un procédé de décapage par des sels fluorures a été étudié par le DOE (Department of Energy) Nord-Américain [2]. Il consiste à immerger les tronçons de gaines dans un bain de fluorures fondus, LiF-NaF-ZrF<sub>4</sub> (37-37-26 (%mol)) à une température de l'ordre de 700 °C dans le but d'éliminer la couche d'oxyde. Lors d'immersion de Zircaloy-2 non irradiés (Zr – 1,45%mass. Sn – 0,14%mass. Fe – 0,10%mass. Cr – 0,06%mass. Ni – 0,13%mass. O) pour différentes durées et températures, il a été montré que le décapage se produit dans les cinq premières minutes du procédé. Il a également été mis en évidence la présence de sels sur les échantillons et la corrosion du zirconium métallique.

Les performances de ce procédé n'ont pas été jugées suffisantes pour la poursuite des travaux [2].

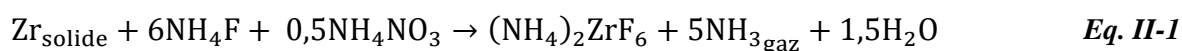
### **II.1.2.2. Décapage par HF gazeux**

Sur la même période, le DOE a étudié un procédé de décapage par HF gazeux [2, 3], où les gaines sont placées sous une atmosphère constituée d'un mélange Argon-HF chauffé. Différentes expériences ont été menées en faisant varier la concentration d'HF, la température et le temps de séjour des gaines sous atmosphère d'HF et les conditions les plus favorables sont un mélange Argon-HF avec 50 à 75 % d'HF à 600 °C pendant 30 minutes à 1 h [2]. Deux essais de décapage sur des tronçons de Zircaloy-2 irradiés ont été réalisés dans ces conditions. Les études ont montré une élimination efficace de la couche de ZrO<sub>2</sub> et d'une partie de la radioactivité  $\alpha$  liée aux actinides, à l'échelle du laboratoire.

Cette technique a ensuite été développée à l'échelle de la dizaine de kilogrammes. En augmentant sa capacité, plusieurs difficultés ont été rencontrées telles que la régulation du flux du gaz réactionnel, le piégeage d'HF en sortie du procédé et le contrôle de l'alimentation du procédé en coques, qui ont mis fin à l'étude [3].

### **II.1.2.3. Décapage par procédé ZIRFLEX**

Le procédé ZIRFLEX a initialement été développé par le DOE à la fin des années 50 [4]. Il a été mis au point dans le but de récupérer l'uranium du combustible TRIGA (8 %U – 91 %Zr – 1 %H). Il consiste à dissoudre le combustible à l'aide d'une solution aqueuse bouillante (~100 °C) de NH<sub>4</sub>F (5,5 M) et NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (0,5 M). La dissolution du zirconium se produit selon la réaction :



Ce procédé a été adapté pour le traitement des gaines irradiées en vue de leur déclassement dans les années 2000 [5]. Des expériences dans les conditions du procédé ZIRFLEX ont conduit à la

dissolution complète de la couche d'oxyde entre 2 et 6 minutes. Bien que la faisabilité de ce procédé ait été démontrée, ces études ont mis en avant deux difficultés majeures (la formation d'une couche protectrice en surface et de gaz extrêmement corrosif,  $\text{NH}_3$ ) qui ont conduit à l'interruption de ces recherches [5].

#### **II.1.2.4. Décapage par HF aqueux**

Ce procédé, étudié dans les années 2000, consiste à immerger les gaines dans une solution d'HF concentrée à chaud (115 °C). Une première campagne d'expériences a été réalisée par Rudisill *et al.* [5] sur des disques de Zircaloy-4 préalablement oxydés par électrochimie dont l'épaisseur de la couche d'oxyde est inférieure à 1  $\mu\text{m}$ . Il a été observé une élimination uniforme de la couche d'oxydes tout en limitant la dissolution de la phase métallique.

Suite à ces observations, une deuxième série d'expériences a été conduite sur des échantillons de gaines irradiées issues du combustible de Big Rock Point Reactor (REB) [6]. Les profils de concentration des produits de fissions et d'activation ( $^{60}\text{Co}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ) et des actinides ( $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239/240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ) ont montré :

- une faible variation de la concentration des produits de fission et d'activation avec l'augmentation de l'épaisseur décapée qui peut se traduire par une implantation de ces éléments plus en profondeur dans les gaines par phénomène de recul et diffusion.
- une forte diminution de la radioactivité de la gaine liée aux actinides dans les 40 premiers micromètres d'épaisseur. Les actinides semblent donc essentiellement concentrés en proche surface, c'est à dire principalement dans la couche de zircone.

Aux vues des résultats, le décapage de la couche d'oxydes par HF aqueux pourrait être intégré en amont d'un procédé de traitement du Zircaloy puisqu'il présente un fort potentiel du fait de la diminution significative de la radioactivité provenant des transuraniens.

#### **II.1.3. Décontamination par traitement thermique**

Après avoir décrit les différentes techniques de décapage chimique, un procédé de voloxydation (oxydation à haute température sous oxygène) a été développé par Crowder *et al.* dans les années 2000-2010 [7] dans l'objectif d'éliminer le tritium présent au sein de la gaine sous la forme d'hydrure de zirconium.

Des expériences ont été menées sur des échantillons de gaines de Zircaloy-2 irradiées, issues d'un REB (Big Rock Point – 30100 MWj/tU) [7]. Des analyses thermogravimétriques ont montré une oxydation quasi-complète du Zircaloy en  $\text{ZrO}_2$ . En sortie du dispositif expérimental, une série de trois

pièges liquides a été installée dans le but de capturer le tritium dégagé au cours de la voloxydation. Les analyses ont montré que 98 à 99 % du tritium est capturé sous forme d'eau dans la première solution de piégeage. Cependant, l'analyse de la teneur en tritium d'un échantillon ayant subi un décapage préalable a montré que la teneur était comparable à celle de deux autres échantillons non décapés préalablement. Cette observation prouve que le tritium n'est pas confiné en surface de la gaine [7]. Son élimination nécessite une oxydation de la totalité des gaines. Concernant les autres radioéléments contaminant les gaines de Zircaloy, aucune analyse n'a été réalisée lors de la voloxydation de Zircaloy irradié. Toutefois, des études de voloxydation du combustible ont permis de montrer que la décontamination en tritium est prépondérante par rapport aux autres radionucléides (Ru, Sb, Cs) dont les volatilités restent limitées (0,1 – 0,2 %) à 480 °C [8].

La voloxydation ne peut donc être considérée qu'en tant qu'étape dans un procédé global de traitement des gaines de Zircaloy.

## II.2. PROCÉDÉS DE RECYCLAGE

Dans l'objectif de récupérer et valoriser le zirconium, des procédés de recyclage ont été développés et sont présentés dans cette partie :

- l'hydruration,
- l'attaque chimique à haute température par voie halogénure : ioduration, hydrochloration et chloration,
- l'électroraffinage en milieux de sels fondus (chlorures, chlorofluorures et fluorures).

### II.2.1. Traitement par hydruration

Les différentes étapes du traitement des gaines de Zircaloy irradiées par hydruration sont :

- une conversion du Zircaloy en hydrures avec une atmosphère Ar-H<sub>2</sub> pour le rendre friable,
- une étape de broyage permettant de le réduire en poudre,
- une reconversion sélective de l'hydrures de zirconium (ZrH<sub>2</sub>) par décomposition thermique (~ 800 – 1000 °C) en métal pour récupérer le zirconium.

Des expériences ont été menées avec du Zircaloy par Kelley *et al.* [9]. Le zirconium récupéré se présente sous la forme d'une poudre de granulométrie variable selon les conditions expérimentales.

D'autres études d'hydruration sans broyage pour des températures inférieures à 400 °C sur des gaines de Zircaloy présentant une couche d'oxyde à leur surface ont été réalisées. L'hydruration du Zircaloy n'a pas été observée et des calculs thermodynamiques ont permis de confirmer que la

couche de  $ZrO_2$  est stable vis-à-vis de l'hydrogène. Un broyage est mis en place dans ces conditions d'hydruration et des analyses DRX de la poudre après broyage ont montré l'obtention d'hydrure de zirconium. De plus, la formation d'hydrures d'autres éléments constitutifs du Zircaloy (Sn, Fe et Cr) n'est pas observée.

Le traitement par hydruration permet donc de récupérer du Zr pur sous forme de poudre. La pyrophoricité des poudres de zirconium et l'atmosphère hydrogénée le rendent cependant peu attrayant.

## II.2.2. Traitement par voie halogénure

Le traitement des gaines de Zircaloy irradiées par voie halogénure consiste en une attaque chimique à haute température. Elle a pour but de convertir l'ensemble des éléments constituant les gaines irradiées en composés halogénés volatils de type iodure ou chlorure afin de récupérer du zirconium halogéné purifié par distillation sélective.

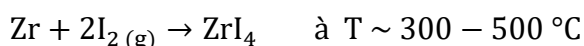
Les traitements par différents composés halogénés décrits dans la littérature sont :

- l'ioduration par  $I_2(g)$
- l'hydrochloration par  $HCl(g)$
- la chloration par  $Cl_2(g)$ .

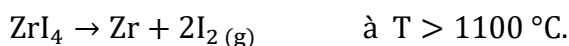
### II.2.2.1. Le traitement par $I_2(g)$ (ioduration)

L'ioduration est une adaptation du procédé développé par Van Arkel et De Boer [10–14]. Elle se décompose en deux étapes :

- une réaction d'ioduration qui conduit à la formation d'iodure de zirconium volatil,  $ZrI_4$  suivant la réaction :



- une décomposition thermique à une température supérieure à  $1100^\circ\text{C}$  permettant la récupération de zirconium purifié. La réaction de cette étape est la suivante :



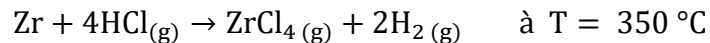
Deux dispositifs expérimentaux ont été développés par le DOE [12, 14] qui diffèrent par l'apport d'iode, soit par de l'iode gazeux, soit par décomposition thermique d'iode solide.

Des essais d'ioduration réalisés avec un apport d'iode gazeux ont conduit à de faibles rendements de formation de  $ZrI_4$  ( $\sim 3\%$ ) dus à une dilution trop importante de l'iode dans le flux d'argon [11, 12]. À la suite de ces résultats, d'autres essais menés par sublimation d'iode solide, ont montré une amélioration des rendements ( $80 - 100\%$ ). Néanmoins, ce procédé présente un certain nombre de

difficultés telles que le contrôle du flux d'I<sub>2</sub>, la présence de sels dans les canalisations entre les compartiments d'ioduration et de décomposition thermique, la sensibilité de la réaction de décomposition thermique aux conditions opératoires et sa cinétique lente [13, 14].

### II.2.2.2. Le traitement par HCl<sub>(g)</sub> (hydrochloration)

L'hydrochloration consiste en une oxydation des gaines par HCl gazeux qui conduit à la formation de chlorures. Dans le cas du zirconium la réaction est la suivante :



Ce procédé de traitement par hydrochloration présente des avantages attractifs par rapport à la voie iodure. En effet, le produit final ZrCl<sub>4</sub> est directement compatible avec le procédé de fabrication du zirconium métallique [13–16]. Contrairement à la voie iodure, le chlore est introduit directement sous forme gazeuse dans le procédé et son flux peut donc être contrôlé précisément.

Une approche thermodynamique de l'influence de la température sur la séparation Zr/Sn a été réalisée comme l'illustre la Figure II-1.

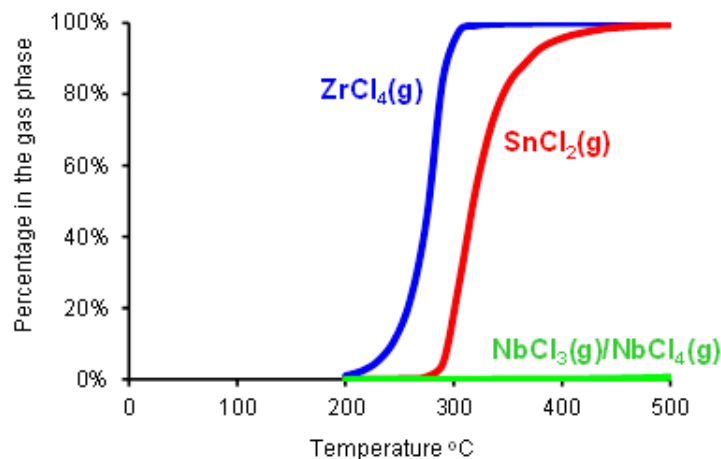


Figure II-1 : Influence de la température sur la séparation Zr/Sn par hydrochloration [13, 14]

Elle a montré que l'hydrochloration des gaines conduit à la formation de SnCl<sub>2</sub> et ZrCl<sub>4</sub>. La Figure II-1 montre que SnCl<sub>2</sub> et ZrCl<sub>4</sub> sont difficiles à séparer [13, 14]. En effet, pour la formation de 100 % de ZrCl<sub>4</sub>(g), il y a également la formation d'environ 20 % de SnCl<sub>2</sub>(g).

Des tests d'hydrochloration de gaines de Zircaloy-2 irradiées issues d'un REB (Dresden-1) dont le taux de combustion est de 24 GWj/tU et le temps de refroidissement de 34 ans [14] ont permis de mettre en évidence :

- la présence d'une période de latence (30-90 minutes) avant la formation de ZrCl<sub>4</sub> liée à l'existence de la couche de zircone à la surface des gaines,

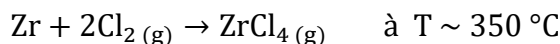
- une conversion lente de la gaine en  $ZrCl_4$ , seulement 20 % en 5 h de réaction,
- une séparation insuffisante entre le zirconium et l'étain comme l'envisageait l'approche thermodynamique.

De plus, la mise en place d'un tel procédé conduit à la génération d'hydrogène qui représente une réelle difficulté pour la gestion des effluents gazeux, en raison des risques d'explosivité.

Du fait de ces observations, la voie d'hydrochloration a été abandonnée au profit du traitement par chloration.

### II.2.2.3. Le traitement par $Cl_2$ (g) (chloration)

La chloration consiste en une oxydation des gaines par le réactif  $Cl_2$  qui conduit à la formation de chlorures. Dans le cas du zirconium la réaction est la suivante :



Cette technique présente les mêmes avantages que l'hydrochloration et ne conduit pas à la formation de  $H_2$  [13–16]. Néanmoins, la chloration du zirconium est une réaction fortement exothermique ( $\Delta H = - 868 \text{ kJ/mol}$ ).

Des calculs thermodynamiques de l'enthalpie de réaction de chloration à  $380 \text{ } ^\circ C$  ont été réalisés en considérant les éléments présents dans les gaines de Zircaloy sous leur forme métallique. Ils ont montré que la réaction de chloration est thermodynamiquement favorable pour la majorité de ces éléments ( $\Delta G < 0$ ) [17].

Une autre étude thermodynamique a permis d'étudier la température des réactions et la quantité de chlore à utiliser vis-à-vis du traitement du zirconium par chloration. La Figure II-2 montre l'influence de la température sur la séparation Zr/Sn [13, 14].

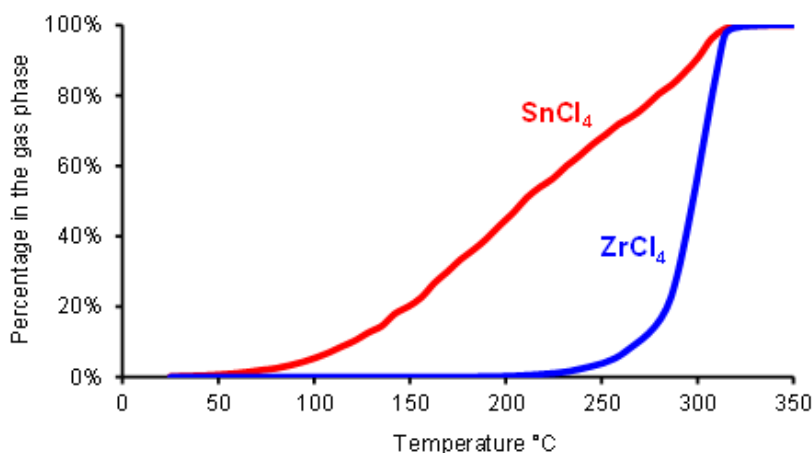
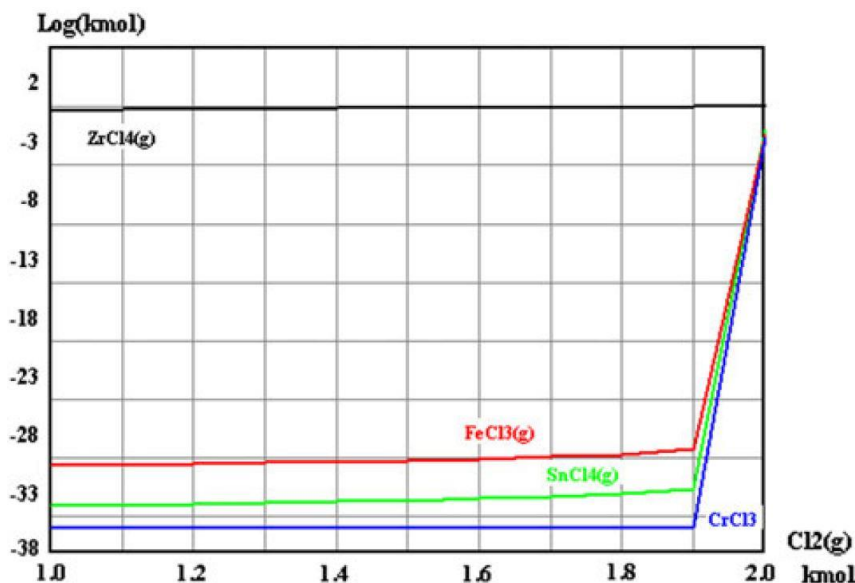


Figure II-2 : Influence de la température sur la séparation Zr/Sn par chloration [13, 14]

Contrairement à l'hydrochloration, l'utilisation de  $\text{Cl}_2$  mène préférentiellement à la formation de  $\text{SnCl}_4$  qui est aisément séparé de  $\text{ZrCl}_4$  puisqu'il se volatilise à basse température ( $\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$ ).

La Figure II-3 montre l'influence de la quantité de réactif à utiliser [18].



*Figure II-3 : Étude de l'influence de la quantité de chlore introduite sur la chloration des éléments constitutifs des gaines de Zircaloy (Zr, Sn, Fe et Cr) [18]*

Il apparaît que la formation de  $\text{ZrCl}_4$  est favorisée par rapport aux autres chlorures métalliques ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$  et  $\text{CrCl}_3$ ) dans les cas où le ratio molaire Zircaloy/ $\text{Cl}_2$  est inférieur à 1/1,9. Pour des ratios supérieurs à 1/1,9, la formation des chlorures métalliques ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$  et  $\text{CrCl}_3$ ) est observée. Des calculs ont ainsi été réalisés pour des quantités identiques de Zr, Sn, Fe et Cr en faisant varier la quantité de  $\text{Cl}_2$ . Ces calculs ont permis de déterminer l'ordre de formation des chlorures métalliques qui est  $\text{ZrCl}_4(\text{g})$  suivi de  $\text{CrCl}_3(\text{g})$  suivi de  $\text{SnCl}_4(\text{g})$  suivi de  $\text{FeCl}_3(\text{g})$ . La quantité de réactif à introduire dans le réacteur et la température semblent donc être deux paramètres importants à contrôler.

Des expériences de chloration de Zircaloy ont été effectuées dans un premier temps sur des gaines non irradiées [18, 19]. Ces expériences [19] ont montré que la couche de zircone ne constitue pas une barrière, puisqu'il a été observé une chloration totale de l'alliage à l'exception de la couche d'oxydes. D'autres essais de chloration de Zircaloy non irradié à  $380\text{ }^\circ\text{C}$  ont conduit à une conversion d'environ deux tiers du Zircaloy-4 en gaz en 3 h contre un cinquième en 5 h lors de l'hydrochloration. La pureté en zirconium du produit issu de la chloration de Zircaloy-4 à  $380\text{ }^\circ\text{C}$ , analysée par ICP-AES, est de 99,97 % massique [18]. La séparation du zirconium des éléments constitutifs du Zircaloy (Sn, Fe et Cr) est donc efficace.



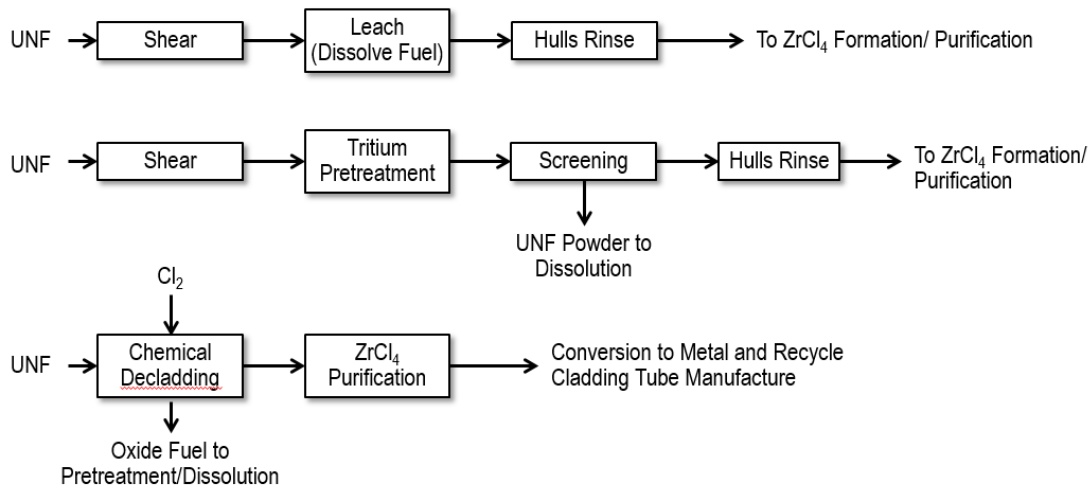
L'étude du traitement par chloration a été poursuivie avec la réalisation d'expériences sur des tronçons de gaines irradiées issues du REB Dresden-1 dont le taux de combustion est de 24 GWj/tU et le temps de refroidissement est de 34 ans [16]. Une première campagne a été menée sur 12 g de coques à 360 °C. Il n'a pas été observé de période de latence comme dans le cas de l'hydrochloration et la réaction était complète. Le Tableau II-1 résume les radioactivités des divers radionucléides des coques initiales et du produit issu de leur chloration, ainsi que les facteurs de décontamination, définis par le rapport entre ces deux radioactivités.

	Radioactivité ( $Bq.g^{-1}$ )			Facteur décontamination	
	Gaines contaminées	ZrCl <sub>4</sub>	Produit purifié	ZrCl <sub>4</sub>	Produit purifié
<sup>241</sup> Am	1,2.10 <sup>4</sup>	< 2,5.10 <sup>2</sup>		> 48	
<sup>244</sup> Cm	2,2.10 <sup>3</sup>	< 1,0.10 <sup>3</sup>		> 2	
<sup>137</sup> Cs	1,5.10 <sup>7</sup>	2,5.10 <sup>4</sup>	8,3.10 <sup>3</sup>	600	1813
<sup>94</sup> Nb	-	-	2,0.10 <sup>3</sup>		
<sup>60</sup> Co	2,7.10 <sup>4</sup>	< 1,3.10 <sup>2</sup>		> 207	
<sup>154</sup> Eu	2,1.10 <sup>4</sup>	< 2,2.10 <sup>2</sup>		> 95	
Gr beta	1,5.10 <sup>7</sup>	5,4.10 <sup>4</sup>		278	
Radiation	3 mSv	< 100 μSv	< 2 μSv	> 30	> 1500

**Tableau II-1 : Radioactivités et facteurs de décontamination des radioéléments de la gaine initiale et du produit final après chloration [16]**

Des facteurs de décontamination importants ont été obtenus dans le cas de la séparation de Zr/Cs et Zr/Co. À contrario, les facteurs de séparation entre le zirconium et les actinides mineurs sont beaucoup plus faibles. Ces résultats montrent que le procédé de chloration est une voie prometteuse pour le traitement du Zircaloy, mais qui doit être optimisée en particulier vis-à-vis de la séparation entre le zirconium et les actinides mineurs.

Suite à ces résultats, le DOE a proposé trois scénarios de recyclage du combustible nucléaire utilisé en incluant la chloration. Ces scénarios sont schématisés à la Figure II-4.



**Figure II-4 : Scénarios de traitement du combustible nucléaire usé envisagés par DOE [16]**

Le premier scénario est très proche du traitement actuel des combustibles nucléaires irradiés. La séparation gaine/combustible est réalisée par dissolution après l'étape de cisailage : les gaines sont rincées et traitées par le procédé de chloration.

Le deuxième scénario diffère légèrement du premier. Cette différence consiste à remplacer l'étape de dissolution par une voloxydation. Le combustible est ensuite orienté vers une étape de séparation, afin de le séparer des gaines de Zircaloy, suivi d'une étape de rinçage acide. Néanmoins, des études de chloration ont montré que la couche d'oxyde ( $ZrO_2$ ) est inerte à la chloration [19]. Ce scénario est donc irréalisable dans le cas où les éléments métalliques des gaines seraient convertis en oxydes.

Le troisième scénario est totalement différent du procédé de traitement actuel des combustibles nucléaires irradiés. Il consiste à appliquer la chloration directement sur le combustible (gaine + pastille). Il permettrait de limiter le nombre d'étapes dans le procédé de traitement des gaines et de s'affranchir du risque d'incendie lié aux fines de zirconium obtenues lors de l'étape de cisailage. Ce scénario apparaît donc séduisant, cependant, la chloration du combustible pourrait générer des chlorures de PF volatils issus des pastilles. Ces PF seraient donc des contaminants supplémentaires à éliminer.

Dans l'objectif de valider ou d'infirmer le troisième scénario, des expériences de chloration sur des combustibles usés (tronçons de gaines + pastilles) issus du REB Dresden-1 ont été réalisées [16]. Lors de cette étude, la quantité de radionucléides présents dans le produit  $ZrCl_4$  a été suivie. Cette étude montre que :

- la chloration est complète après 10 h de traitement,
- les radioactivités résiduelles du Cs, Co et Eu dans le produit final sont du même ordre de grandeur que l'étude précédente sur les gaines dépourvues des pastilles. La radioactivité de

l'américium est quant à elle plus importante de 2 à 3 ordres de grandeur par rapport à l'étude précédente. Ceci pourrait être lié à une attaque de la pastille lors de la chloration, ce qui pourrait infirmer la faisabilité du troisième scénario.

En conclusion, la chloration dans le cadre du traitement des gaines de Zircaloy irradiées dépourvues de la pastille semble être une voie prometteuse.

### II.2.3. Traitement par électroraffinage en milieux de sels fondus

Le troisième procédé permettant la valorisation de zirconium est l'électroraffinage en milieu de sels fondus. Cette partie présente le principe de ce procédé ainsi que les études effectuées sur le zirconium en milieux chlorures, fluorures et chlorofluorés.

#### II.2.3.1. Principe général de l'électroraffinage

L'électroraffinage est défini comme « un procédé de purification par dissolution électrolytique d'une anode en métal impur et par un dépôt du métal purifié sur une cathode ». Le principe de ce procédé dans le cadre du traitement du Zircaloy est illustré sur la Figure II-5.

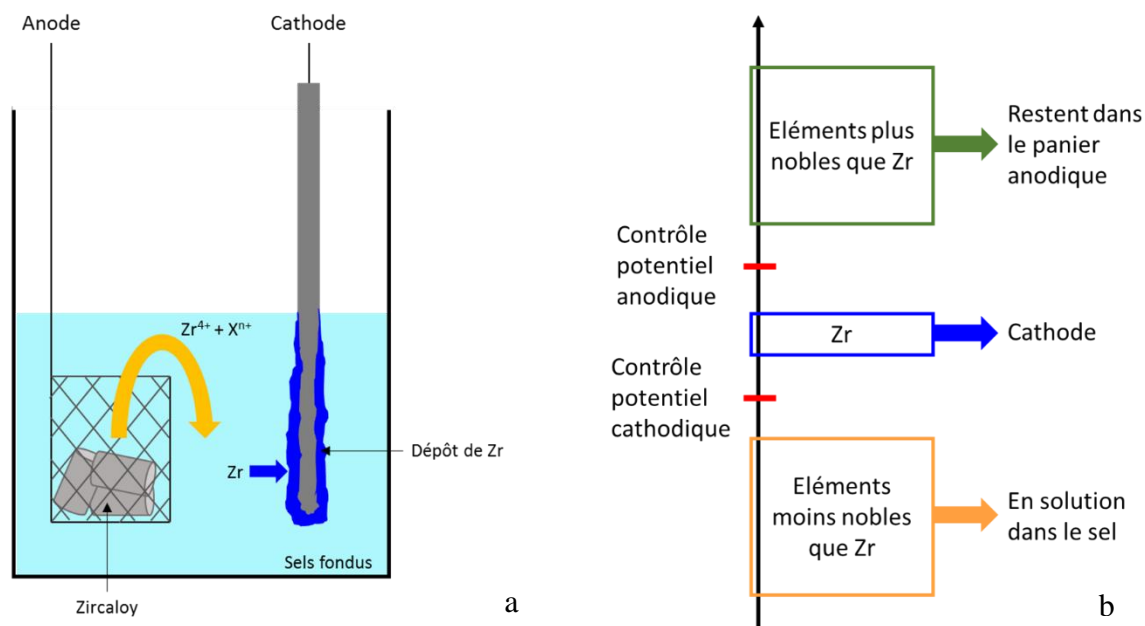


Figure II-5 : Schéma (a) et principe (b) de l'électroraffinage des gaines de Zircaloy

Pour le traitement des gaines par électroraffinage, l'anode est composée de Zircaloy. Le zirconium et les éléments moins nobles, c'est-à-dire ayant un potentiel d'oxydo-réduction inférieur, sont oxydés sous forme de cations dans le sel fondu. Les éléments plus nobles que le zirconium restent quant à eux dans le panier anodique sous leur forme métallique. Les ions zirconium (IV) sont réduits sous

forme métallique à la cathode. La sélectivité est assurée par le contrôle du potentiel cathodique. Les éléments dissous avec le zirconium restent en solution.

Différents travaux ont été réalisés sur l'étude du zirconium en sels fondus (chlorures, fluorures) :

- soit sur le comportement électrochimique des ions zirconium (IV),
- soit sur les dépôts électrolytiques du zirconium et sur son électroraffinage à partir d'anode en zirconium ou en alliage de zirconium.

### ***II.2.3.2. Comportement électrochimique des ions zirconium (IV) en milieux de sels fondus***

#### *II.2.3.2.1. Milieux de chlorures fondus*

Le comportement électrochimique des ions zirconium (IV) a été étudié dans divers milieux chlorures.

▪ Milieu LiCl-KCl

Les études du comportement électrochimique des ions zirconium (IV) dans l'eutectique LiCl-KCl sont très nombreuses [20–28]. Le Tableau II-2 regroupe les principaux degrés d'oxydation stables du zirconium identifiés dans ce mélange salin.

T	Couple oxydant/réducteur	Références
450 °C	$Zr(IV) + 4e^- \rightarrow Zr$	[20]
500-575 °C	- $Zr(IV) + 2e^- \rightarrow Zr(II)$ - $Zr(II) + 2e^- \rightarrow Zr$	[20–25]
500 °C	- $Zr(IV) + 2e^- \rightarrow Zr(II)$ - $Zr(II) + 2e^- \rightarrow Zr$ - $ZrCl + 1e^- \rightarrow Zr + Cl^-$	[26]
450-550 °C	- $Zr(IV) + 2e^- \rightarrow Zr(II)$ - $Zr(IV) + 4e^- \rightarrow Zr$ $Zr(IV) + 3e^- + Cl^- \rightarrow ZrCl$	[27]
425-550 °C	- $Zr(IV) + 2e^- \rightarrow Zr(II)$ - $Zr(II) + 2e^- \rightarrow Zr$ $Zr(IV) + 4e^- \rightarrow Zr$ $Zr(IV) + 3e^- + Cl^- \rightarrow ZrCl$	[28]

**Tableau II-2 : Résultats des études du comportement électrochimique des ions zirconium (IV) dans LiCl-KCl**

Les potentiels des différents couples d'oxydo-réduction ne sont pas comparables en raison des différentes conditions expérimentales (température, concentration en soluté, électrode de référence...). Le mécanisme de réduction diffère entre les différentes études, ce qui montre la complexité du système du zirconium dans LiCl-KCl.

Dans le domaine de température de 500 – 575 °C [20–25], un mécanisme en deux étapes a été mis en évidence :

- $Zr(IV) + 2e^- \rightarrow Zr(II)$
- $Zr(II) + 2e^- \rightarrow Zr$

Cependant, ce mécanisme s'avère plus complexe. En effet, il est perturbé par une réaction de médiamutation du fait de l'instabilité des ions Zr(IV) en présence de zirconium métallique :



D'autres études [26–28] dans LiCl-KCl ont mis en évidence la possibilité d'un mécanisme plus complexe impliquant l'échange de trois électrons (cf. Tableau II-2). Le mécanisme de réduction des ions zirconium (IV) est influencé par la température. En effet, lors des expériences réalisées par B. Baborian *et al.* [20], il a été observé une réduction en une seule étape à 450 °C contre deux étapes à 550 °C.

▪ Milieu NaCl

Des études du comportement électrochimique de ZrCl<sub>4</sub> dans le milieu NaCl à 820 °C ont été effectuées par F. Basile *et al.* [21]. Les auteurs ont montré l'existence de quatre systèmes d'oxydo-réduction. La comparaison des potentiels expérimentaux ( $E_{1/2}$ ) et calculés à l'aide des données thermodynamiques a permis d'identifier chacun des quatre systèmes :

- système 1 :  $\text{Zr(IV)} + 2e^- \rightarrow \text{Zr(II)}$
- système 2 :  $\text{Zr(IV)}_{\text{gaz}} + 4e^- \rightarrow \text{Zr}$
- système 3 :  $\text{Zr(IV)} + 4e^- \rightarrow \text{Zr}$
- système 4 :  $\text{Zr(II)} + 2e^- \rightarrow \text{Zr}$ .

▪ Milieu NaCl-KCl

L. P. Polyakova *et al.* [29] et C. Guang-Sen *et al.* [30] ont analysé le comportement électrochimique des ions zirconium (IV) dans le milieu NaCl-KCl pour des températures comprises entre 700 et 760°C.

Les auteurs ont proposé une réduction des ions zirconium (IV) s'effectuant en deux étapes :

- $\text{Zr(IV)} + 2e^- \rightarrow \text{Zr(II)}$
- $\text{Zr(II)} + 2e^- \rightarrow \text{Zr}$ .

En conclusion, le comportement électrochimique des ions zirconium (IV) dans les chlorures fondus est complexe. Il dépend de la température et du solvant. Les études ont montré la stabilité de différents degrés d'oxydation du zirconium dans ces milieux : Zr(IV), Zr(II), Zr(I) et Zr(0). Ces stabilités peuvent mener à l'existence d'une réaction de médiamutation :  $\text{Zr(IV)} + \text{Zr} \rightarrow 2\text{Zr(II)}$ . Cette réaction peut s'avérer contraignante pour le développement d'un procédé d'électroraffinage dans ces milieux en diminuant les rendements faradiques.

### II.2.3.2.2. Milieux de chlorofluorures fondus

En raison du fort pouvoir complexant des ions fluorures qui permet de stabiliser les hauts degrés d'oxydation, des études du comportement électrochimique des ions zirconium (IV) ont été réalisées dans des milieux mixtes de chlorures et de fluorures [29–34].

Des études de l'influence d'ajout d'ions fluorure dans des milieux chlorures sur le comportement électrochimique des ions zirconium (IV) ont été réalisées par L. P. Polyakova *et al.* [29] et C. Guang-Sen *et al.* par ajouts de KF dans NaCl-KCl. L'augmentation du ratio F<sup>-</sup>/Zr entraîne une diminution de l'intensité des pics de réduction observés en chlorures jusqu'à leur disparition pour un ratio F<sup>-</sup>/Zr supérieur ou égal à 6 et l'augmentation d'un nouveau pic de réduction attribué à :



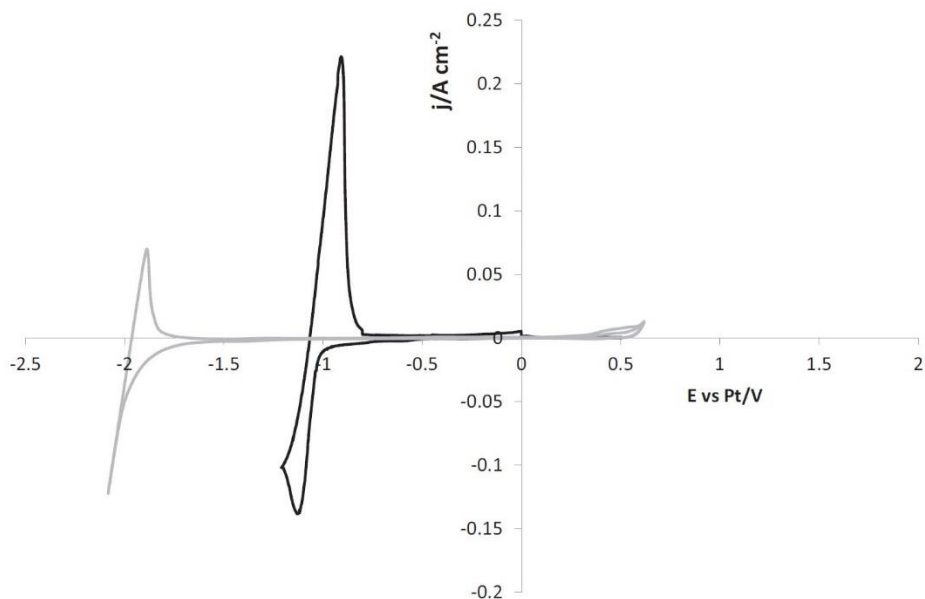
Lorsque le ratio F<sup>-</sup>/Zr est supérieur ou égal à 6, la réduction de Zr(IV) ne se fait plus qu'en une seule étape. La simplification du mécanisme de réduction des ions zirconium (IV) en présence de fluorures est due à la nature du complexe prépondérant dans chacun des milieux : ZrCl<sub>6</sub><sup>2-</sup> en chlorures et ZrF<sub>6</sub><sup>2-</sup> en chlorofluorures. Ces deux espèces sont reliées par la réaction suivante dont l'avancement dépend du ratio F<sup>-</sup>/Zr :



Les milieux chlorofluorés permettent de simplifier le mécanisme de réduction de Zr(IV) lorsque le ratio F<sup>-</sup>/Zr est supérieur ou égal à 6.

### II.2.3.2.3. Milieux de fluorures fondus

Suite aux résultats en chlorofluorures, le comportement électrochimique des ions zirconium (IV) a été étudié dans les milieux fluorures purs [35–39]. La Figure II-6 représente un voltampérogramme de LiF-CaF<sub>2</sub>-ZrF<sub>4</sub> (m<sub>0</sub> = 0,05 mol.kg<sup>-1</sup>) à 840 °C sur électrode de tantale [39].



**Figure II-6 : Voltampérogrammes cycliques du solvant (gris) et de  $\text{LiF-CaF}_2\text{-ZrF}_4$  ( $m_0 = 0,05 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) (noir) à  $100 \text{ mV.s}^{-1}$  et  $840^\circ\text{C}$ . El. de travail : Ta ( $0,31 \text{ cm}^2$ ) ; El. auxiliaire : carbone vitreux ; El. de référence : Pt [39]**

Le voltampérogramme de  $\text{LiF-CaF}_2\text{-ZrF}_4$  révèle l'existence d'un seul système échangeant quatre électrons dont la réaction est la suivante :



Des études dans d'autres milieux fluorures ont également montré une réduction des ions zirconium (IV) en une seule étape [35–38]. La stabilisation des ions  $\text{Zr(IV)}$  permet d'éviter la réaction de médiamutation observée dans les milieux chlorures.

À contrario, une étude du comportement électrochimique des ions zirconium (IV) dans  $\text{LiF-KF}$  a mis en évidence un mécanisme en trois étapes correspondant aux couples  $\text{Zr(IV)/Zr(II)}$ ,  $\text{Zr(II)/Zr(I)}$  et  $\text{Zr(I)/Zr}$  [40]. Cependant, Kipouros *et al.* [36] ont mis en évidence une réaction parasite entre le fluorure de potassium et le zirconium, invalidant ce mécanisme à trois étapes :



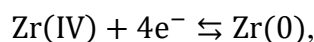
Xu *et al.* [41] ont étudié le comportement électrochimique des ions zirconium (IV) dans  $\text{LiF-NaF}$  à  $750^\circ\text{C}$ . Contrairement à Groult *et al.* [37], ils observent une réduction en deux étapes :

- $\text{Zr(IV)} + 2e^- \rightarrow \text{Zr(II)}$
- $\text{Zr(II)} + 2e^- \rightarrow \text{Zr}$ .

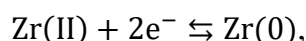
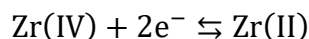


En conclusion, trois mécanismes de réduction de Zr(IV) dans les milieux de fluorures fondus ont été observés :

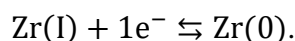
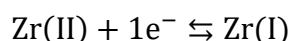
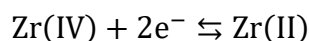
- un mécanisme en une seule étape échangeant quatre électrons [37, 39] :



- un mécanisme en deux étapes échangeant chacune deux électrons [41] :



- un mécanisme en trois étapes [40] :



### II.2.3.3. Dépôts électrolytiques et électroraffinage du zirconium en milieux de sels fondus

#### II.2.3.3.1. Milieux de chlorures fondus

Des expériences d'électroraffinage du zirconium à partir d'anode en Zircaloy-4 ou en Zirlo (Zr – 1 % mass. Nb – 1 % mass. Sn – 0,1 % mass. Fe) ont été effectuées dans LiCl-KCl à 600 °C sur une électrode de tungstène par C. H. Lee *et al.* [31]. Les dépôts à potentiel imposé présentaient un aspect pulvérulent avec des résidus de sels. Il a aussi été observé un changement de couleur du bain salin. En effet, le sel solidifié présente une couleur jaune foncé. Cette couleur est due à la présence de Zr(II) en solution issu de la réaction de médiamutation. Le Tableau II-3 rassemble les résultats de l'analyse ICP-AES d'un dépôt de zirconium obtenu par électroraffinage dans LiCl-KCl-ZrCl<sub>4</sub> à 500 °C en imposant un potentiel de – 1,15 V/(Ag/Ag<sup>+</sup>).

Éléments	Zircaloy-4 (%mass.)	Zr récupéré à – 1,15 V (%mass.)
Zr	98,23	99,44
Sn	1,45	0,56
Fe	0,14	N/D
Cr	0,10	N/D
Etc.	0,08	-
Total	100	100

Tableau II-3 : Composition du dépôt obtenu par électroraffinage à – 1,15 V/(Ag/Ag<sup>+</sup>) dans LiCl-KCl-ZrCl<sub>4</sub> (4 % mass.) à 500 °C par ICP-AES

Cette analyse montre qu'il est possible d'obtenir du zirconium purifié (99,44 % massique) vis-à-vis des éléments constitutifs du Zircaloy.

En conclusion, la stabilité des divers degrés d'oxydation du zirconium dans les chlorures est un réel inconvénient avec l'existence de réaction de médiamutation, qui entraînerait une perte de rendement lors de l'électroraffinage et l'obtention de dépôt pulvérulent comme l'ont observé Lee *et al.* [31]. Les milieux de chlorures fondus ne sont donc pas retenus pour l'étude de l'électroraffinage en sels fondus.

#### II.2.3.3.2. Milieux de chlorofluorures fondus

Plusieurs études d'électroraffinage du zirconium en milieux chlorofluorés ont également été effectuées [33, 34]. À la suite d'un électroraffinage du zirconium à partir d'anode en Zirlo ou en Zircaloy-4 sur tungstène dans LiCl-KCl- 0,84 M LiF, C. H. Lee *et al.* [31] ont observé des dépôts dendritiques et une augmentation de la quantité de Zr déposé par rapport à un bain salin sans fluorures. Les auteurs ont ainsi mis en évidence que l'ajout de fluorures avait une influence positive sur la morphologie des dépôts, ainsi que sur le rendement.

D'autres essais ont conduit à l'obtention d'un dépôt de zirconium d'une pureté de 99,9 % pour une quantité de LiF de 10 % molaire [34]. R. Fujita *et al.* [33, 34] ont par la suite réalisé des tests d'électroraffinages successifs de Zircaloy-4 irradié dans LiCl-KCl-LiF (10 % mol) à 600 °C où la cathode devient l'anode dans le procédé d'électroraffinage suivant. En mesurant la radioactivité de certains radioéléments ( $^{60}\text{Co}$  et  $^{125}\text{Sb}$ ) par spectroscopie gamma, il a été mis en évidence une diminution de la radioactivité gamma entre les différents dépôts issus des électroraffinages successifs comme le montre la Figure II-7.

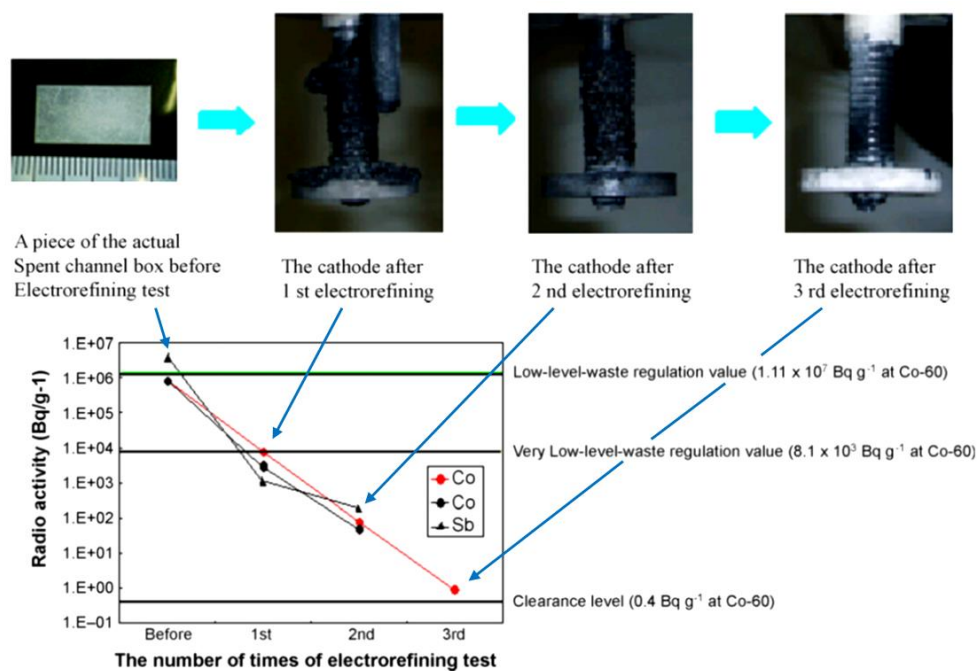


Figure II-7 : Résultats des tests d'électroraffinage de Zircaloy-4 dans LiCl-KCl-LiF (10 % mol) [33, 34]

Les essais d'électroraffinages successifs de Zircaloy irradié ont montré des résultats très concluants avec l'obtention de zirconium de plus en plus purifié après chaque électroraffinage.

#### II.2.3.3.3. Milieux de fluorures fondus

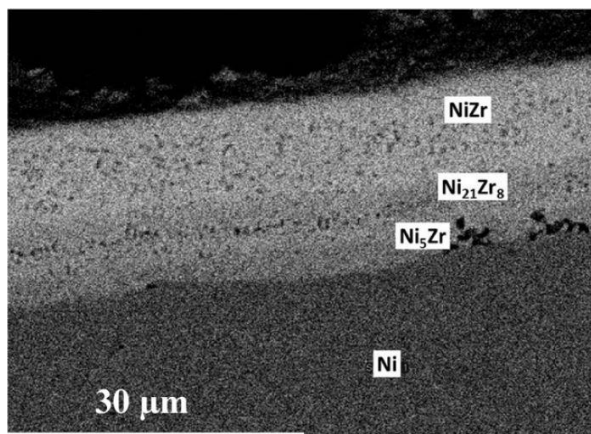
Des dépôts électrolytiques sur divers matériaux d'électrodes et dans plusieurs solvants fluorures ont été effectués.

Dans LiF-NaF-KF et LiF-KF [35, 36, 42], les essais d'électroraffinages ont conduit à l'obtention de dépôts métalliques. L'analyse de ces dépôts a montré l'obtention de zirconium purifié vis-à-vis des éléments constitutifs du Zirlo. En effet, la proportion des impuretés (Nb, Sn et Fe) dans les dépôts obtenus est inférieure à 700 ppm. L'électroraffinage en fluorures fondus semble donc être un procédé permettant la purification du zirconium contenu dans les gaines irradiées.

D'autres études dans des milieux présentant du fluorure de potassium (KF-ZrF<sub>4</sub>) ont montré l'absence de dépôt à la cathode qui est due à la réaction (II-6) entre le fluorure de potassium et le zirconium métallique [35]. La présence de fluorure de potassium est donc à proscrire à cause de sa réactivité avec le zirconium métallique, qui conduit à un abaissement du rendement faradique.

Des tests d'électrolyse ont également été conduits dans des milieux exempts de fluorure de potassium tels que LiF-NaF, LiF-NaF-ZrF<sub>4</sub> et LiF-CaF<sub>2</sub> sur différents matériaux d'électrode (Zr, Ni, Cu et

graphite) [36–39]. Quel que soit le milieu étudié, il a été observé des dépôts de zirconium sur l'électrode. Dans le cas d'une cathode en Ni ou en Cu, le zirconium se dépose sous forme d'alliage en plusieurs couches intermétalliques [37, 39] comme le montre la Figure II-8.



**Figure II-8 : Image de microscopie à balayage électronique d'un dépôt de Zr obtenu dans  $\text{LiF-CaF}_2\text{-ZrF}_4$  ( $m_0 = 0,11 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) à  $840 \text{ }^\circ\text{C}$  sur une plaque de Ni en appliquant une densité de courant de  $-0,1 \text{ A.cm}^{-2}$  pendant 30 minutes [39].**

En revanche, sur une électrode de Zr, les dépôts présentent un aspect dense et microcristallin [36]. Un autre type de matériau d'électrode semble prometteur : le graphite. En effet, Groult *et al.* [38] ont montré la possibilité de déposer du zirconium métallique sur du graphite. L'étude du comportement électrochimique des ions zirconium (IV) dans  $\text{LiF-NaF-ZrF}_4$  sur une électrode de graphite a mis en évidence le mécanisme suivant :

- la formation de  $\text{ZrC}$  à l'interface :  $\text{Zr(IV)} + 4\text{e}^- + \text{C} \rightarrow \text{ZrC}$
- puis la formation de  $\text{Zr}$  :  $\text{Zr(IV)} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Zr}$ .

La présence d'une couche d'accroche par la formation du carbure de zirconium pourrait être intéressante pour l'adhérence du dépôt.

L'étude des dépôts électrolytiques sur divers types d'électrode a permis d'écarter l'utilisation du nickel et du cuivre, de par la formation d'alliage, dans l'objectif de recycler le zirconium. Le graphite semble quant à lui prometteur pour l'obtention de dépôt de zirconium. Le composé  $\text{KF}$  est lui aussi à proscrire dans la composition des milieux fluorures à cause de sa réduction en présence de zirconium métallique.

### II.3. CONCLUSIONS

Un grand nombre de techniques ont ainsi été développées soit dans le but de simplifier la gestion des gaines irradiées par un déclassement de ces dernières, soit dans l'objectif de revaloriser le zirconium.

Dans le premier cas, trois voies principales ont pu être identifiées : la décontamination par fusion, la décontamination par décapage chimique et la décontamination par traitement thermique. Parmi ces voies, deux d'entre elles semblent prometteuses :

- la décontamination par décapage chimique à l'aide d'HF aqueux. En effet, elle permet une élimination homogène de la couche d'oxyde tout en limitant l'attaque de l'alliage.
- la décontamination par traitement thermique : la voloxydation qui permet d'éliminer efficacement le tritium contenu dans les coques.

Ces deux techniques peuvent être envisagées en tant qu'étape en aval d'un procédé de recyclage du zirconium.

Dans le cas d'une revalorisation du zirconium, deux procédés prometteurs ont été développés : le recyclage par électroraffinage en sels fondus et l'attaque chimique par voie halogénure. Ils représentent des intérêts particuliers :

- l'électroraffinage en sels fondus. Il permet l'obtention de zirconium directement sous forme métallique et ne nécessite donc pas l'intégration d'un procédé en aval pour sa production. Les études de l'électroraffinage du Zircaloy en sels fondus ont permis d'identifier le type de milieu le plus adapté et certains matériaux d'électrode prometteurs pour cette technique. Ainsi les fluorures fondus dépourvus de KF présentent un grand intérêt puisqu'ils permettent d'éviter la présence de réactions parasites et d'obtenir des dépôts de Zr cohérents.
- le traitement par voie halogénure. La chloration semble la plus propice par rapport à l'ioduration et l'hydrochloration qui présentent des difficultés. De plus, elle conduit à la formation d'un produit compatible avec le procédé de fabrication des éponges de zirconium.

Cette étude bibliographique a donc permis de sélectionner deux voies potentielles pour la revalorisation du zirconium contenu dans les gaines de Zircaloy irradiées : l'électroraffinage en fluorures fondus et la chloration.

## BIBLIOGRAPHIE

1. Piccinato R, BOEN R, LADIRAT C, et al (1996) Décontamination de Zircaloy à l'aide d'un laitier par une opération de fusion en creuset froid avec tirage continu du lingot
2. Griggs B, Bryan GH (1979) Cladding Hull Decontamination Process : Preliminary Development Studies. Department of Energy, Pacific Northwest Laboratory
3. Lambright TM, Montgomery DR (1980) Cladding hull decontamination and densification process. Part 1. The prototype cladding hull decontamination system. Battelle Pacific Northwest Labs.
4. Gens TA, Johns ER, U.S. Atomic Energy Commission. (1961) Zircex and modified zirflex processes for dissolution of 8% U-91% Zr-1% H TRIGA reactor fuel. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tenn.
5. Rudisill T, John Mickalonis J (2006) Decontamination of Zircaloy Spent Fuel Cladding Hulls. SRS
6. Rudisill TS (2009) Decontamination of Zircaloy cladding hulls from spent nuclear fuel. *J Nucl Mater* 385:193–195
7. Crowder ML, Laurinat JE, Stillman JA (2011) Measurement of Tritium During Voloxidation of Zircaloy-2 Cladding. *Nucl Technol* 176:309–313
8. Jubin R (2008) Spent Fuel Reprocessing. *Introd Nucl Chem Fuel Cycle Sep Course Consort Risk Eval Stakehold Particip* [Httpwww Cresp Orgeducationcourses/shortcourse](http://www.Cresp.org/education/courses/shortcourse)
9. Kelley R, McDeavitt S (2013) Design of an integrated system to recycle Zircaloy cladding using a hydride–milling–dehydride process. *Nucl Eng Des* 263:47–58
10. Benedict M, Pigford T, Levi H (1981) *Nuclear chemical engineering*, 2nd. Ed., McGraw-Hill Book Company
11. Collins ED, Del Cul GD, Terekhov DS, Emmanuel NV (2011) *Recycle of Zirconium from Used Nuclear Fuel Cladding: A Major Element of Waste Reduction*
12. Del Cul GD, Collins ED, Terekhov DS, Emmanuel NV (2011) *Recycle of Zirconium from Used Nuclear Fuel Cladding: A Progress Report*. *Trans Am Nucl Soc* 104:141
13. Collins ED, DelCul GD, Spencer BB, et al (2012) *Process Development Studies for Zirconium Recovery/Recycle from used Nuclear Fuel Cladding*. *Procedia Chem* 7:72–76

14. Collins ED, DelCul GD, Spencer BB, et al (2012) Process Development for Recycle Zirconium from Spent Nuclear Fuel Cladding
15. Collins ED, DelCul GD, Spencer BB, et al (2012) Technology Advancement for Recycle of Zirconium from Used Nuclear Fuel Cladding. *Trans Am Nucl Soc* 106:181–2
16. Collins ED, DelCul GD, Spencer BB, et al (2013) Establishment of the roadmap for chlorination process development for zirconium recovery and recycle
17. Jeon MK, Park CJ, Lee CH, et al (2012) Simulation of radioactivation and chlorination reaction behavior for Zircaloy-4 and Zirlo cladding hull wastes. *J Radioanal Nucl Chem* 292:1221–1228
18. Jeon MK, Kang KH, Park GI, Lee YS (2012) Chlorination reaction behavior of Zircaloy-4 hulls: experimental and theoretical approaches. *J Radioanal Nucl Chem* 292:513–517
19. Bohe AE, Gamboa JJA, Pasquevich DM (1997) Chlorination process applied to zirconium recovery from Zircaloy shavings. *Mater Sci Technol* 13:865–871
20. Baboian R, Hill DL, Bailey RA (1965) Electrochemical Studies on Zirconium and Hafnium in Molten LiCl-KCl Eutectic. *J Electrochem Soc* 112:1221–1224
21. Basile F, Chassaing E, Lorthioir G (1981) Electrochemical reduction of  $ZrCl_4$  in molten NaCl, CsCl and KCl-LiCl and chemical reactions coupled to the electrodeposition of zirconium. *J Appl Electrochem* 11:645–651
22. Kawase M, Ito Y (2003) The electroformation of Zr metal, Zr–Al alloy and carbon films on ceramic. *J Appl Electrochem* 33:785–793
23. Xu L, Xiao Y, Xu Q, et al (2017) Electrochemistry of Zirconium in Molten Chlorides. *Int J Electrochem Sci* 12:6393–6403. <https://doi.org/10.20964/2017.07.51>
24. Ghosh S, Vandarkuzhali S, Venkatesh P, et al (2009) Electrochemical studies on the redox behaviour of zirconium in molten LiCl–KCl eutectic. *J Electroanal Chem* 627:15–27
25. Ghosh S, Vandarkuzhali S, Gogoi N, et al (2011) Anodic dissolution of U, Zr and U–Zr alloy and convolution voltammetry of  $Zr^{4+}|Zr^{2+}$  couple in molten LiCl–KCl eutectic. *Electrochimica Acta* 56:8204–8218
26. Lee CH, Kang KH, Jeon MK, et al (2012) Electrorefining of Zirconium from Zircaloy-4 Cladding Hulls in LiCl-KCl Molten Salts. *J Electrochem Soc* 159:D463–D468
27. Sakamura Y (2004) Zirconium Behavior in Molten LiCl-KCl Eutectic. *J Electrochem Soc* 151:C187–C193

28. Fabian CP, Luca V, Le TH, et al (2013) Cyclic Voltammetric Experiment - Simulation Comparisons of the Complex Mechanism Associated with Electrochemical Reduction of  $Zr^{4+}$  in LiCl-KCl Eutectic Molten Salt. *J Electrochem Soc* 160:H81–H86
29. Polyakova LP, Stangrit PT (1982) Cathodic processes at electrolysis of chloride and chloride-fluoride melts of zirconium. *Electrochimica Acta* 27:1641–1645
30. Guang-Sen C, Okido M, Oki T (1990) Electrochemical studies of zirconium and hafnium in alkali chloride and alkali fluoride-chloride molten salts. *J Appl Electrochem* 20:77–84
31. Lee CH, Kang DY, Jeon MK, et al (2016) Addition Effect of Fluoride Compounds for Zr Electrorefining in LiCl-KCl Molten Salts. *Int J Electrochem Sci* 11:566–576
32. Lee CH, Lee YL, Jeon MK, et al (2014) Electrorefining Process for the Treatment of Zr-alloy Cladding Hull Wastes from Used Nuclear Fuels. In: Reichert WM, Ispas A, Bund A, et al (eds) *Molten Salts and Ionic Liquids 19*. Electrochemical Soc Inc, Pennington, pp 609–615
33. Goto T, Nohira T, Hagiwara R, Ito Y (2009) Selected topics of molten fluorides in the field of nuclear engineering. *J Fluor Chem* 130:102–107
34. Fujita R, Nakamura H, Mizuguchi K, et al (2005) Zirconium recovery process for spent zircaloy components from light water reactor (LWR) by electrorefining in molten salts. *Electrochemistry* 73:751–753
35. Mellors GW, Senderoff S (1966) The Electrodeposition of Coherent Deposits of Refractory Metals III . Zirconium. *J Electrochem Soc* 113:60–66
36. Kipouros GJ, Flengas SN (1985) Electrorefining of zirconium metal in alkali chloride and alkali fluoride fused electrolytes. *J Electrochem Soc* 132:1087–1098
37. Groult H, Barhoun A, Ghallali HE, et al (2008) Study of the Electrochemical Reduction of  $Zr^{4+}$  Ions in Molten Alkali Fluorides. *J Electrochem Soc* 155:E19–E25
38. Groult H, Barhoun A, Briot E, et al (2011) Electrodeposition of Zr on graphite in molten fluorides. *J Fluor Chem* 132:1122–1126
39. Gibilaro M, Massot L, Chamelot P, et al (2013) Investigation of Zr(IV) in LiF–CaF<sub>2</sub> : Stability with oxide ions and electroreduction pathway on inert and reactive electrodes. *Electrochimica Acta* 95:185–191
40. Xu L, Xiao Y, Xu Q, et al (2016) Electrochemical behavior of zirconium in molten LiF–KF–ZrF<sub>4</sub> at 600 °C. *RSC Adv* 6:84472–84479



41. Xu L, Xiao Y, Xu Q, et al (2017) Electrochemical studies on the redox behavior of zirconium in the LiF-NaF eutectic melt. *J Nucl Mater* 488:295–301. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.03.028>
42. Park KT, Lee TH, Jo NC, et al (2013) Purification of nuclear grade Zr scrap as the high purity dense Zr deposits from Zirlo scrap by electrorefining in LiF–KF–ZrF<sub>4</sub> molten fluorides. *J Nucl Mater* 436:130–138

## **Chapitre III :**

# **Dispositifs expérimentaux et techniques utilisées**



## Sommaire

<b>CHAPITRE III : DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX ET TECHNIQUES UTILISÉES.....</b>	<b>77</b>
<b>III.1. Dispositifs expérimentaux .....</b>	<b>77</b>
III.1.1. Description du montage expérimental.....	77
III.1.1.1. <i>Le four</i> .....	78
III.1.1.2. <i>La cellule de travail et le creuset</i> .....	78
III.1.1.3. <i>Les électrodes</i> .....	79
III.1.1.4. <i>Les circuits de vide et de gaz</i> .....	81
III.1.2. Caractéristiques et préparation des sels fondus et des solutés.....	83
III.1.2.1. <i>Les solvants</i> .....	83
III.1.2.2. <i>Les solutés</i> .....	84
<b>III.2. Techniques utilisées .....</b>	<b>84</b>
III.2.1. Techniques électrochimiques pour l'analyse des bains.....	84
III.2.1.1. <i>La voltampérométrie cyclique</i> .....	84
III.2.1.2. <i>La voltampérométrie linéaire</i> .....	85
III.2.1.3. <i>La voltampérométrie à vague carrée</i> .....	85
III.2.1.4. <i>La chronopotentiométrie</i> .....	87
III.2.1.5. <i>La chronoampérométrie</i> .....	89
III.2.2. Techniques utilisées pour la caractérisation des bains et des dépôts.....	94
III.2.2.1. <i>La spectroscopie d'émission atomique : ICP-AES</i> .....	94
III.2.2.2. <i>La microscopie électronique à balayage : MEB</i> .....	95
III.2.2.3. <i>La diffraction des rayons X : DRX</i> .....	95



# Chapitre III :

## Dispositifs expérimentaux et techniques utilisées

Ce chapitre se focalise sur les dispositifs expérimentaux et les techniques mis en œuvre au cours du travail de thèse.

Une première partie présente les différents dispositifs expérimentaux employés pour les études électrochimiques en milieux de fluorures fondus : le four, la cellule, les électrodes, les circuits de gaz. Les caractéristiques des sels et des solutés employés sont ensuite décrites, ainsi que leur conditionnement préalable à leur utilisation.

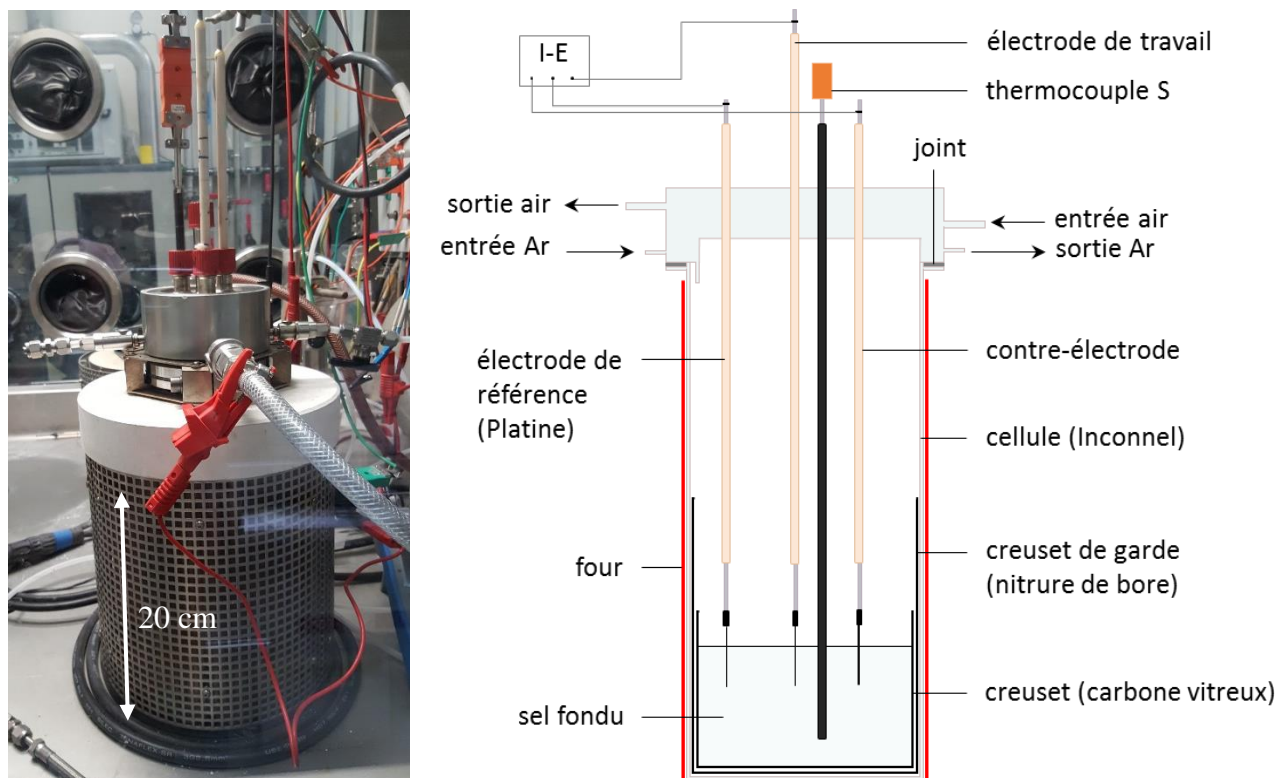
La deuxième partie est consacrée à la description des différentes techniques d'analyse utilisées :

- les techniques électrochimiques utilisées lors de l'analyse des bains électrolytiques : voltampérométrie cyclique, voltampérométrie linéaire, voltampérométrie à vague carré, chronopotentiométrie et chronoampérométrie,
- les techniques physico-chimiques pour caractériser la composition des bains et des dépôts électrolytiques : la spectroscopie d'émission atomique (ICP-AES),
- les techniques physiques pour caractériser les dépôts : microscopie électronique à balayage et diffraction aux rayons X.

### III.1. DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX

#### III.1.1. Description du montage expérimental

La Figure III-1 représente une photographie et un schéma du montage expérimental mis en place au Laboratoire de Développement des Procédés de Séparation (DMRC/SPDS/LDPS) pour l'étude du comportement du zirconium (IV).



**Figure III-1 : Photo et schéma du dispositif expérimental**

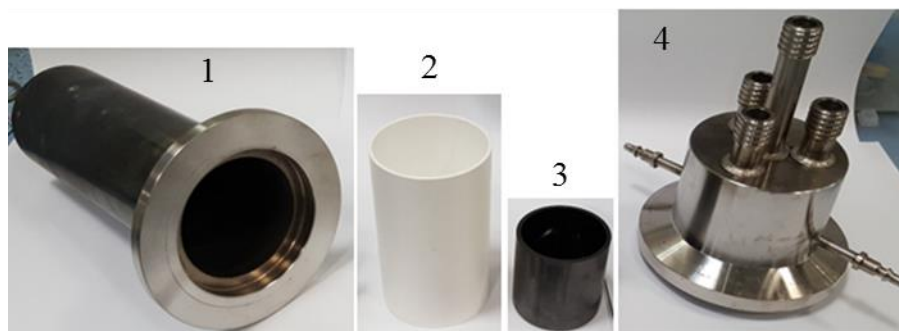
Ce dispositif est installé dans une boîte à gants sous atmosphère inerte d'argon purifié (Jacomex). Les concentrations en oxygène et en eau de l'atmosphère de la boîte à gants sont contrôlées en continue. Elles sont inférieures à 10 ppm en condition nominale.

### **III.1.1.1. Le four**

Le four (PEKLY) se compose d'un cylindre tubulaire à résistor de Kanthal entouré d'un matériau isolant (Microtherm super G) et d'une grille de protection. Le diamètre interne et la hauteur du puit sont respectivement de 7,5 cm et 15 cm. La température du four est contrôlée à  $\pm 1$  °C par un régulateur Eurotherm. Ce dernier est associé à un thermocouple Ni-Cr/Ni-Al de type K gainé dans un tube d'alumine placé horizontalement à mi-hauteur du four contre la paroi externe de la cellule. Un thermocouple platine/platine rhodié de type S inséré dans une gaine en carbone vitreux permet de mesurer la température au sein du bain électrolytique et d'ajuster la température de consigne du four.

### **III.1.1.2. La cellule de travail et le creuset**

La Figure III-2 illustre l'ensemble des éléments constitutifs du dispositif expérimental.



**Figure III-2 : Photographies des éléments constitutifs du dispositif expérimental : (1) corps de la cellule en Inconel, (2) creuset de garde en nitrure de bore, (3) creuset en carbone vitreux, (4) tête de cellule en Inconel**

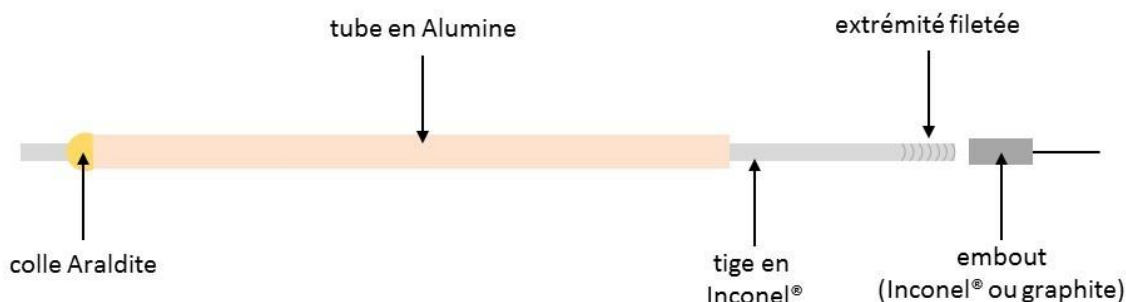
Le corps de la cellule est un cylindre en Inconel<sup>®</sup> 600 de 6,4 cm de diamètre intérieur et de 20,5 cm de hauteur. La tête de cellule en Inconel<sup>®</sup> 600 est rattachée au corps de la cellule à l'aide d'une bride de serrage. L'étanchéité de la cellule est assurée par la présence de joints graphoil qui sont placés entre le corps et la tête de la cellule. La tête de cellule est refroidie par une circulation d'air comprimé dans une bague métallique afin d'abaisser la température du haut de la cellule pour des raisons de sécurité. Les raccords d'air comprimé sont réalisés à l'aide de raccords rapides semi obturants (Stäubli). La tête de cellule présente un orifice central, pour l'introduction des solutés ou de l'électrode de travail, et trois orifices périphériques qui permettent l'introduction des électrodes. L'entrée et la sortie d'argon s'effectuent également au niveau de la tête de cellule par des raccords rapides de type Stäubli.

Les mélanges de sels sont contenus dans un creuset en carbone vitreux de 4,5 cm de diamètre interne (Mersen V25). Il peut contenir en moyenne 70 à 80 g de sels. Il est positionné dans un creuset de garde en nitrure de bore de 5,9 cm de diamètre interne (Sceram) servant d'isolant électrique et de protection en cas de rupture du creuset en carbone vitreux.

### **III.1.1.3. Les électrodes**

Toutes les électrodes sont reliées à des amenées de courant, illustrées sur la Figure III-3, composées d'une tige en alliage de nickel (Inconel<sup>®</sup> 600), de 4 mm de diamètre, filetée à une extrémité et introduite dans une gaine d'alumine (Goodfellow, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 99,0%) de 8 mm de diamètre externe, assurant une isolation électrique. L'étanchéité et le maintien entre la tige d'Inconel et le tube en alumine sont permis par un collage à l'Araldite. La connexion des fils d'électrode à l'amenée de courant se fait via un embout en graphite ou en Inconel<sup>®</sup> 601 comme le montre la Figure III-3.





**Figure III-3 : Schéma des amenées de courant et des embouts de connexion**

### III.1.1.3.1. L'électrode de référence

Une électrode, dite de quasi-référence, constituée d'un fil de platine immergé dans l'électrolyte a été employée. Cette électrode se comporte comme une électrode de 2<sup>ème</sup> espèce de type  $Pt/PtO_x/O^{2-}$ , suite à l'adsorption d'ions oxyde (sous forme  $PtO_x$ ) à la surface de l'électrode de platine [1]. Le potentiel de l'électrode dépend de la concentration résiduelle en oxydes ( $O^{2-}$ ) dans le milieu étudié :

$$E = E^0 + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{K_s}{a_{O^{2-x}}} \quad \text{Eq. III-1}$$

avec E, le potentiel (V),  $E^0$ , le potentiel standard (V), R, la constante molaire des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ), T, la température (K), n, le nombre d'électrons échangés,  $\mathcal{F}$ , la constante de Faraday ( $96\,485 \text{ C.mol}^{-1}$ ),  $K_s$ , le produit de solubilité de  $PtO_x$  et  $a_{O^{2-x}}$ , l'activité des ions  $O^{2-}$ .

### III.1.1.3.2. Les électrodes de travail et auxiliaire pour les études « analytiques »

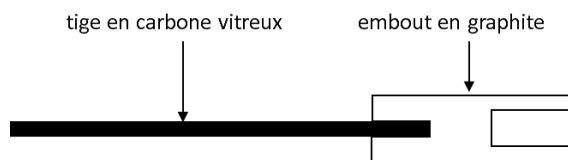
Les études « analytiques » ont consisté à comprendre le comportement électrochimique du système étudié à l'aide des techniques électrochimiques telles que la voltampérométrie cyclique, linéaire, à vague carrée, la chronopotentiométrie, la chronoampérométrie... Ces études ont été réalisées avec la mise en place d'un montage à trois électrodes : une électrode de travail, une électrode auxiliaire et une électrode de référence.

#### Électrode de travail :

Les électrodes de travail utilisées pour les études électrochimiques sont constituées de fils de 1 mm de diamètre en argent (Goodfellow 99,99%), en molybdène (Goodfellow 99,95%) et en or (Goodfellow 99,95%).

Électrode auxiliaire :

Lors des études analytiques, l'électrode auxiliaire est composée d'une tige en carbone vitreux (Goodfellow 3000C) de 3 mm de diamètre. La tige de carbone vitreux est insérée dans un embout en graphite qui est lui-même vissé à l'amenée de courant comme l'illustre la Figure III-4.



**Figure III-4 : Schéma de l'électrode auxiliaire pour les études analytiques**

*III.1.1.3.3. Les électrodes pour l'électroraffinage*

La cathode :

Lors de l'électroraffinage du zirconium, la cathode est constituée de tige de 3 mm de diamètre en zirconium (Goodfellow 99,2%), en graphite, et en acier XC48 (Sofymetal) dont les caractéristiques sont les suivantes :

Éléments	Fe	C	Mn	Si	S	P	Ni	Cr	Mo	Cu
Teneur (% massique)	Base	0,44	0,65	0,07	0,007	0,008	0,06	0,09	0,02	0,09

**Tableau III-1 : Caractéristique de l'acier XC48**

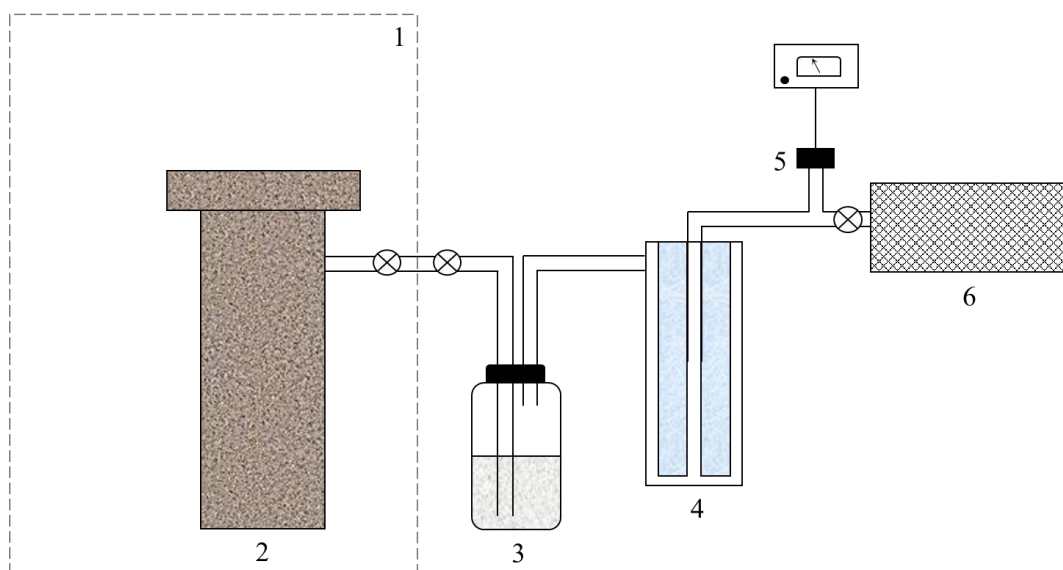
Les tiges sont insérées dans un embout en graphite selon le même principe que l'électrode auxiliaire des études analytiques.

L'anode :

Pour l'électroraffinage du zirconium, l'anode est constituée soit d'une plaque de zirconium (Goodfellow 99,2%), de dimension 30 x 10 x 1 mm, percée et vissée à un embout en Inconel®, soit d'une plaque de Zircaloy-4 de 0,6 mm d'épaisseur. La plaque de Zircaloy est issue d'un tronçon de gaine de Zircaloy sectionnée en deux. Ces tronçons de Zircaloy ont été fournis par le DE2D/SEVT/LDMC et le DMRC/SPDS/LED.

*III.1.1.4. Les circuits de vide et de gaz*

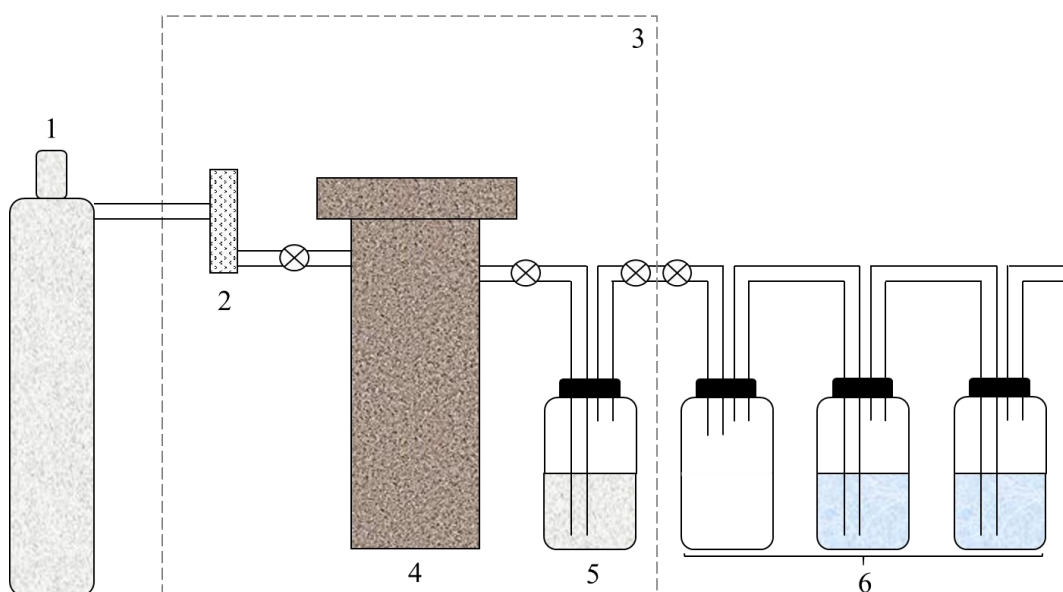
Le circuit de vide, représenté dans la Figure III-5, a été utilisé pour la purification du solvant.



**Figure III-5 : Schéma du circuit de vide : (1) boîte à gants, (2) cellule, (3) piège solide, (4) piège à azote liquide, (5) vacuomètre, (6) pompe**

La cellule est installée dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon. Elle est reliée au circuit de vide par une vanne permettant son isolement. Le circuit de vide se compose d'un piège solide, d'un piège à azote liquide permettant de cristalliser l'eau provenant de la déshydratation des sels, d'un vacuomètre Pirani (Vacuubrand) et d'une pompe à palette (Vacuubrand). Ce système de vide primaire permet d'atteindre un vide de l'ordre de  $10^{-2}$  à  $10^{-3}$  mbar.

Le circuit de gaz est représenté dans la Figure III-6.



**Figure III-6 : Schéma du circuit de gaz : (1) bouteille d'argon, (2) débitmètre, (3) boîte à gants, (4) cellule, (5) piège à zéolithe, (6) système anti-retour**

Il est constitué d'une bouteille d'argon (ALPHAGAZ 2, teneurs en oxygène et en eau respectivement inférieures à 0,1 ppm et 0,5 ppm). En amont de la cellule, il y a un débitmètre permettant de contrôler le débit d'argon injecté dans la cellule lors des procédures nécessitant un balayage d'argon telles que la fusion des sels et les électroraffinages. En sortie de la cellule, une vanne est installée afin de pouvoir mettre le réacteur en surpression d'argon. Un piège de zéolithe est installé en sortie de la cellule pour arrêter l'humidité susceptible de pénétrer dans la cellule à contre-courant des effluents par rétrodiffusion. Il est suivi d'un système anti-retour.

### III.1.2. Caractéristiques et préparation des sels fondus et des solutés

#### III.1.2.1. Les solvants

Le choix d'une composition eutectique employée lors des études expérimentales s'est appuyé sur plusieurs paramètres :

- la température de fusion et de travail : celle-ci doit être la plus faible possible puisque la tête de la cellule est refroidie à l'air comprimé,
- la fenêtre électrochimique dont la borne inférieure est donnée par le potentiel de réduction d'un des composés du solvant,
- l'absence de réactivité des composés du solvant vis-à-vis de l'élément étudié.

Les études ont donc été réalisées dans l'eutectique LiF-NaF dont les caractéristiques sont rassemblées dans le Tableau III-2.

Composition (% molaire)	Température de fusion (°C)	Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	Viscosité (mPa.s)
60 % LiF 40 % NaF	652	$\rho = 2,5325 - 5,552 \cdot 10^{-4}T$	$\mu = 0,1164 \exp\left(\frac{26811}{RT}\right)$

**Tableau III-2 : Caractéristiques du mélange eutectique LiF-NaF [2-4]**

La pureté des sels est supérieure à 99,9 % pour les alcalins employés.

Le traitement thermique du mélange alcalin consiste à positionner le mélange des sels dans le creuset et de l'introduire dans la cellule. Un étuvage sous vide ( $10^{-2} - 10^{-3}$  mbar) a été effectué de 100 °C à 600 °C en incrémentant de 100 °C. La durée de ce traitement est d'environ 72 h. La fusion de l'eutectique a été réalisée sous atmosphère d'argon en élevant la température à 800 – 850 °C, puis après fusion, le milieu a été porté à la température de travail. Ce traitement a pour but d'éliminer une

partie de la quantité d'eau au sein de la cellule et des sels afin d'éviter la formation d'ions oxyde dans le milieu réactionnel ainsi que celle de gaz HF. Des pré-électrolyses ont ensuite été réalisées en utilisant une cathode en Ni et une anode en carbone vitreux afin de réduire la teneur en oxydes résiduels. La réaction anodique consiste en une oxydation du carbone avec des ions oxyde pour former du CO<sub>2</sub> gazeux, qui peut être extrait hors de la cellule et par conséquent réduire la teneur en ions oxyde dans le mélange salin. Les pré-électrolyses ont été réalisées jusqu'à l'obtention d'une concentration en ions oxyde inférieure à  $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.kg}^{-1}$ . Cette molalité a été déterminée par voltampérométrie à vague carrée sur une électrode d'or en s'appuyant sur les travaux de L. Massot *et al.* [5].

### **III.1.2.2. Les solutés**

Les ions zirconium (IV) ont été introduits dans le milieu alcalin sous forme de grains de tétrafluorure de zirconium ZrF<sub>4</sub>, de taille comprise entre 3 et 6 mm conditionnés sous argon (Alfa Aesar 99,9%).

## **III.2. TECHNIQUES UTILISÉES**

### **III.2.1. Techniques électrochimiques pour l'analyse des bains**

#### **III.2.1.1. La voltampérométrie cyclique**

La voltampérométrie cyclique consiste à imposer à l'électrode de travail un potentiel évoluant linéairement avec le temps et à suivre la variation de l'intensité du courant,  $I$  (A) en fonction du potentiel imposé. Le potentiel effectue des balayages cycliques successifs entre les deux bornes de potentiel.

Sur un voltampérogramme, chaque pic est caractéristique d'une réaction électrochimique à l'électrode. L'analyse de ces voltampérogrammes permet d'évaluer des caractéristiques telles que la réversibilité du système, le processus de transport limitant la réaction, le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive ou le nombre d'électrons échangés lors de la réaction électrochimique. Dans le cas d'un transfert électronique réversible et d'une limitation de la réaction par la diffusion de l'espèce électroactive en solution, l'intensité du pic  $I_p$  est proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de balayage en vérifiant l'équation de Berzins-Delahay pour un système soluble-insoluble [6] :

$$i_p = 0,6102 \times n\mathcal{F}C_i \left(\frac{n\mathcal{F}}{RT}\right)^{1/2} \mathcal{D}_i^{1/2}v^{1/2} \quad \text{Eq. III-2}$$

avec  $i_p$ , la densité de courant du pic de diffusion ( $A.cm^{-2}$ ),  $C_i$ , la concentration de l'espèce électroactive  $i$  ( $mol.cm^{-3}$ ),  $\mathcal{D}_i$ , le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive  $i$  ( $cm^2.s^{-1}$ ) et  $v$ , la vitesse de balayage ( $V.s^{-1}$ ).

Pour un système soluble-soluble, l'intensité du pic évolue selon l'équation de Randles-Sevcik [7, 8] :

$$i_p = 0,4463 \times n\mathcal{F}C_i \left(\frac{n\mathcal{F}}{RT}\right)^{1/2} \mathcal{D}_i^{1/2}v^{1/2} \quad \text{Eq. III-3}$$

La relation de linéarité entre l'intensité du pic et la racine carrée de la vitesse de balayage informe sur la limitation cinétique de la réaction électrochimique par la diffusion. Elle permet aussi de déterminer des paramètres tels que le nombre d'électrons échangés et le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive. Le coefficient de diffusion évolue avec la température selon une loi de type Arrhenius :

$$\mathcal{D} = \mathcal{D}^\circ \times \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad \text{Eq. III-4}$$

avec  $E_A$ , l'énergie d'activation ( $J.mol^{-1}$ ) et  $\mathcal{D}^\circ$ , le facteur pré-exponentiel ( $cm^2.s^{-1}$ ).

### III.2.1.2. La voltampérométrie linéaire

La voltampérométrie linéaire consiste à imposer un potentiel évoluant linéairement et lentement avec le temps tout en mesurant la variation de l'intensité,  $I$  (A) en fonction du potentiel imposé. Les vitesses de balayage employées lors cette technique sont inférieures à  $10 mV.s^{-1}$ .

### III.2.1.3. La voltampérométrie à vague carrée

La voltampérométrie à vague carrée est une technique donnant des résultats plus précis que la voltampérométrie cyclique. L'analyse des courbes par déconvolution permet d'identifier la présence de réactions électrochimiques ayant des potentiels proches.

La Figure III-7 illustre le principe de la voltampérométrie à vague carrée : l'évolution du potentiel en fonction du temps, la réponse en courant et le voltampérogramme qui en résulte. Dans cette technique, l'évolution du potentiel est la combinaison de deux signaux : un signal carré et un signal en marche d'escalier. Les deux impulsions successives du signal carré sont de même amplitude, de même durée, mais de signes opposés [9]. Le courant différentiel  $\delta I$  est déterminé en retranchant les deux courants mesurés à chaque impulsion et permet de négliger le courant capacitif.

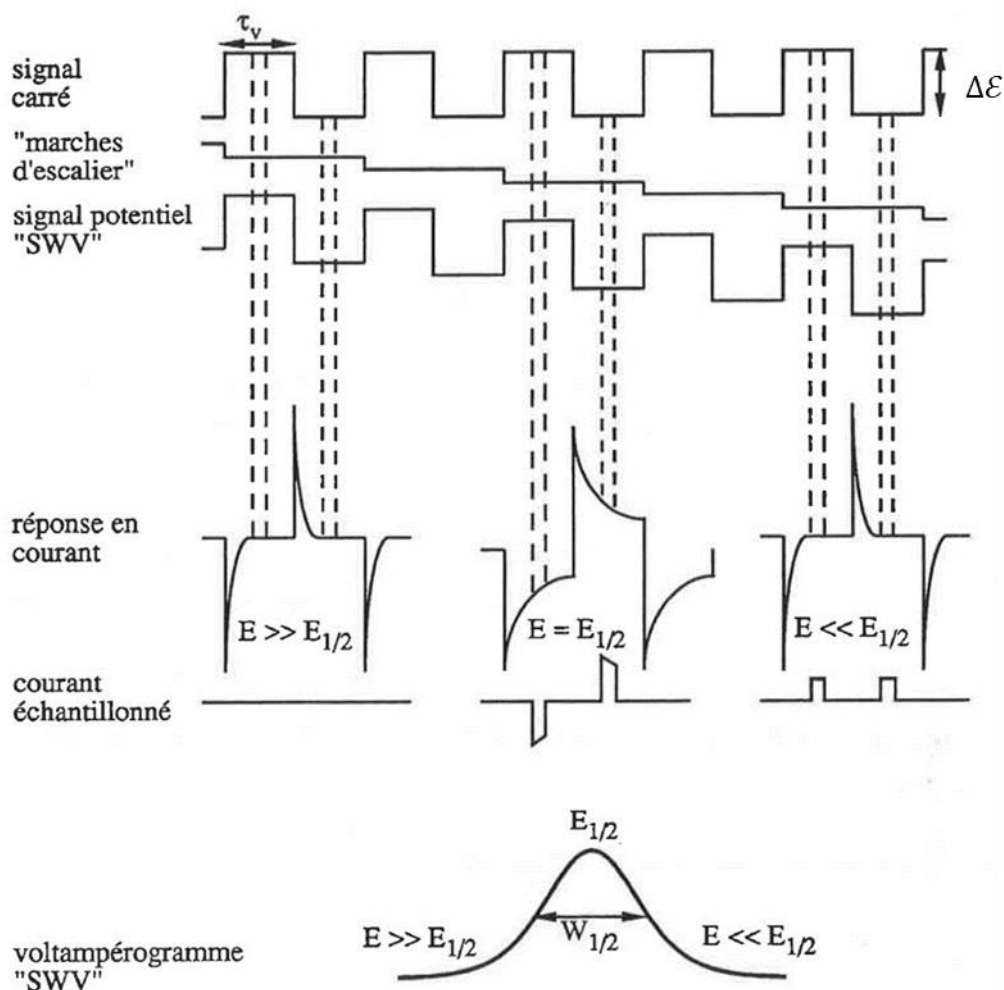


Figure III-7 : Forme du signal du potentiel appliqué en fonction du temps, de la réponse en courant et du voltampérogramme obtenu lors de la voltampérométrie à vague carrée [9]

Dans le cas d'un système réversible, la densité de courant différentiel du pic  $\delta i_p$  est proportionnelle à la racine carrée de la fréquence selon l'expression suivante [7] :

$$\delta i_p = nF C_i \frac{1-\Omega}{1+\Omega} \left(\frac{Df}{\pi}\right)^{1/2} \text{ avec } \Omega = \exp\left(\frac{nF\Delta E}{2RT}\right) \quad \text{Eq. III-5}$$

avec  $\delta i_p$ , la densité de courant différentiel du pic ( $A \cdot cm^{-2}$ ),  $f$ , la fréquence de balayage (Hz),  $\Delta E$ , l'amplitude des impulsions carrées (V).

Ramaley et Krause [9, 10] et Chamelot *et al.* [11] ont respectivement vérifié la validité et les conditions d'application de l'équation III-5 en milieux aqueux à température ambiante et en milieux de sels fondus à haute température.

Dans la gamme de fréquence où le système est considéré comme réversible (relation de proportionnalité entre  $\delta i_p$  et  $f^{1/2}$ ) et pour de faibles amplitudes ( $\Delta E$ ), la courbe de voltampérométrie à vague carrée a une forme gaussienne. La largeur du pic à mi-hauteur,  $W_{1/2}$ , s'exprime selon [7, 11] :

$$W_{1/2} = 3,52 \frac{RT}{n\mathcal{F}} \quad \text{Eq. III-6}$$

La mesure de la largeur à mi-hauteur d'un pic isolé permet de déterminer le nombre d'électrons échangés au cours de la réaction électrochimique à l'aide de l'équation III-6. En revanche, dans le cas d'un milieu comportant plusieurs espèces électroactives sur un intervalle de potentiel restreint, une déconvolution du signal doit être effectuée. Elle permet de décomposer le signal expérimental en pics isolés, chacun représentatif d'un des systèmes composant le milieu.

#### III.2.1.4. La chronopotentiométrie

La chronopotentiométrie consiste à imposer une intensité à l'électrode de travail, tout en mesurant la variation du potentiel de l'électrode par rapport à une électrode de référence en fonction du temps.

Lors de la réduction d'une espèce, le chronopotentiogramme se décompose en trois parties :

- une diminution rapide du potentiel liée à la charge de la double couche,
- un palier de potentiel correspondant à la diffusion de l'espèce de la réaction électrochimique,
- une diminution rapide du potentiel correspondant à un flux diffusif de l'espèce insuffisant par rapport au transfert électronique.

Cette technique d'analyse électrochimique est quasiment identique à une électrolyse à intensité imposée, l'unique différence entre ces deux méthodes est la durée de l'électrolyse qui doit permettre de se limiter à la réaction des ions présents dans la couche limite de diffusion. Cette méthode permet de déterminer le coefficient de diffusion de l'espèce considérée grâce à la loi de Sand :

$$\frac{I\tau^{1/2}}{C} = \frac{n\mathcal{F}S}{2}(\pi D)^{1/2} = \text{constante} \quad \text{Eq. III-7}$$

avec I, l'intensité du courant (A),  $\tau$ , le temps de transition (s), S, la surface de l'électrode (cm<sup>2</sup>).

Le temps de transition, illustré dans la , correspond au temps nécessaire pour consommer l'espèce électroactive dans la double couche de diffusion.



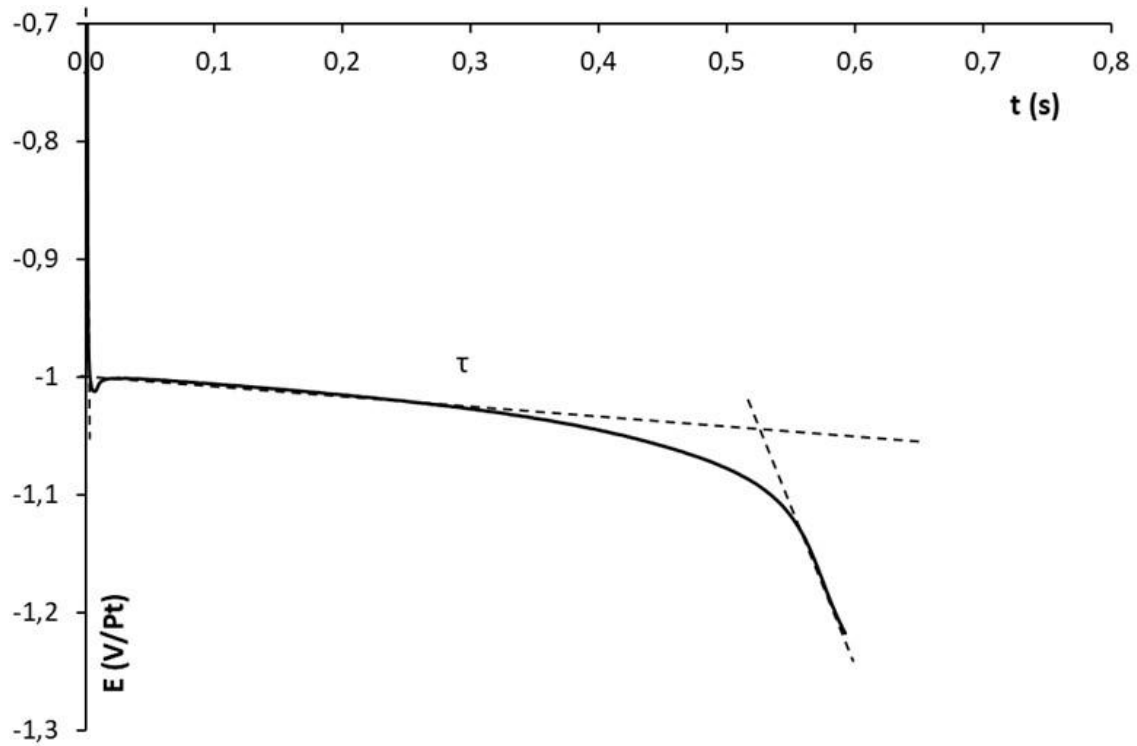
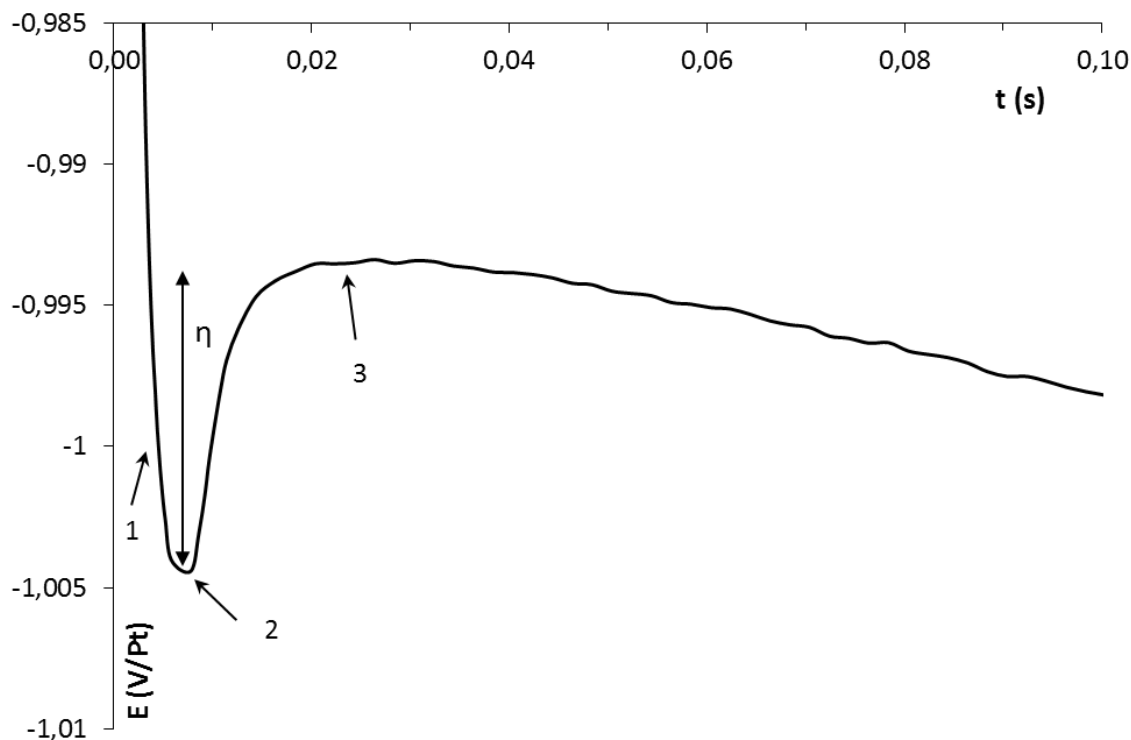


Figure III-8 : Chronopotentiogrammes dans  $\text{LiF-NaF-ZrF}_4$  ( $m_0 = 0,06 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) à  $-60 \text{ mA}$  et  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ .

El. de travail : Ag ( $S = 0,30 \text{ cm}^2$ ) ; El. auxiliaire : carbone vitreux ; El. de référence : Pt

Dans le cas d'une réaction électrochimique conduisant à un dépôt métallique, il est possible d'observer le phénomène de nucléation (cf. Figure III-9).



**Figure III-9 : Chronopotentiogramme typique d'un phénomène de nucléation dans le système LiF-NaF- $ZrF_4$  ( $m_0 = 0,06 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) à  $-60 \text{ mA}$  et  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ .**

**El. de travail : Ag ( $S = 0,30 \text{ cm}^2$ ) ; El. auxiliaire : carbone vitreux ; El. de référence : Pt**

Juste après la charge de la double couche (1), un pic correspondant au phénomène de nucléation (2), c'est-à-dire à la formation des premiers nucléi, apparaît. La surtension  $\eta$  est définie par la différence entre le potentiel du pic et celui du palier en l'absence de nucléation. Après le pic lié à la nucléation, le potentiel se stabilise en un pallier (3), correspondant à la diffusion de l'espèce de la réaction électrochimique.

La chronopotentiométrie inverse consiste à appliquer un courant cathodique pendant un temps légèrement supérieur au temps de transition et à imposer ensuite l'intensité du courant inverse pendant un temps équivalent. Cette technique permet de déterminer la nature du produit de la réaction :

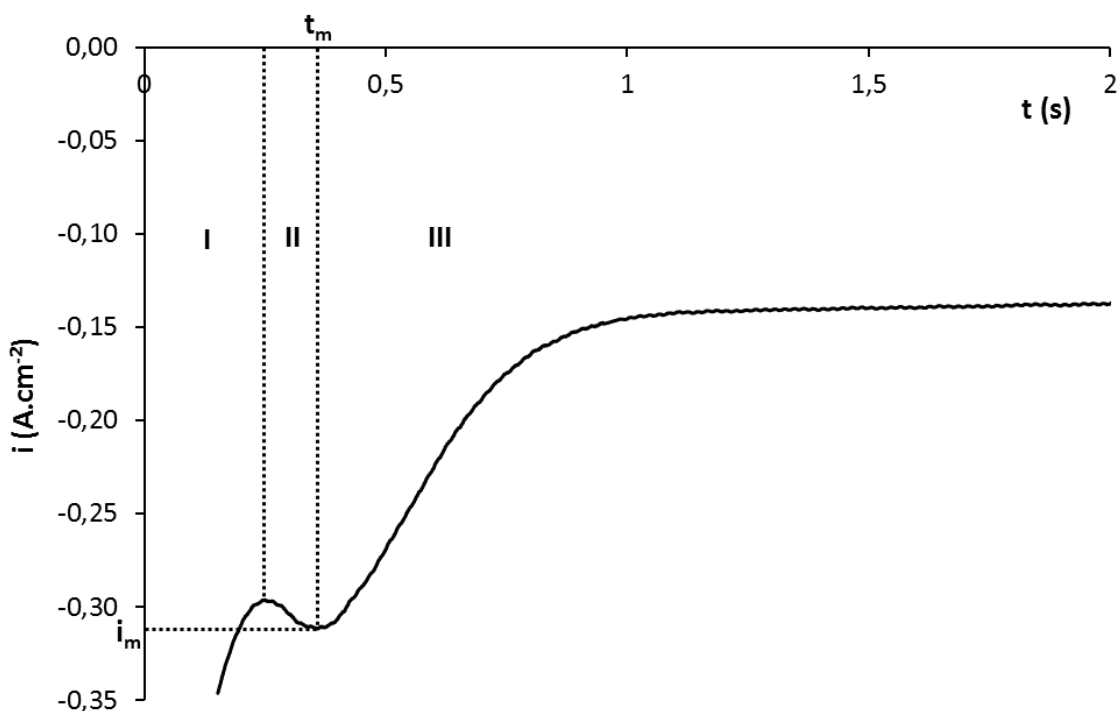
- s'il est insoluble, alors le temps de transition de l'étape d'oxydation ( $\tau_{\text{ox}}$ ) est identique à celui de l'étape de réduction ( $\tau_{\text{red}}$ )
- s'il est soluble, alors le temps de transition de l'étape d'oxydation est égal à 1/3 de celui de l'étape de réduction.

### III.2.1.5. La chronoampérométrie

La chronoampérométrie consiste à imposer un potentiel constant à l'électrode et à suivre l'évolution de l'intensité du courant en fonction du temps.

III.2.1.5.1. Mise en évidence du phénomène de nucléation par chronoampérométrie

Cette technique est employée pour l'étude du phénomène de nucléation et de croissance en milieux aqueux et en sels fondus [12–17]. En effet, l'exploitation des chronoampérogrammes (cf. Figure III-10) renseigne sur le mode de nucléation (instantané ou progressif), le mode de croissance des cristaux et la géométrie des nucléi.



**Figure III-10 : Allure caractéristique d'un chronoampérogramme dans le cas d'un phénomène de germination et de croissance dans le système  $LiF-NaF-ZrF_4$  ( $m_0 = 0,17 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) à  $-0,969 \text{ V/Pt}$  et  $690 \text{ }^\circ\text{C}$ .**

**El. de travail : Ag ( $S = 0,31 \text{ cm}^2$ ) ; El. auxiliaire : carbone vitreux ; El. de référence : Pt**

Le chronoampérogramme se décompose en trois parties :

- partie I : une diminution de l'intensité correspondant à la charge de la double couche et à la formation des premiers germes.
- partie II : une augmentation de l'intensité du courant, due à une augmentation de la surface active de l'électrode correspondant à la croissance des cristaux. Cette zone se termine par un point particulier où la vitesse de diffusion égale la vitesse de croissance cristalline, représenté par le sommet du pic de coordonnées ( $t_m, I_m$ ).
- partie III : une diminution de l'intensité attribuée à une limitation de la réaction par le phénomène de diffusion des ions en solution, selon la loi de Cottrell :  $I = f(t^{1/2})$  [18].

III.2.1.5.2. *Caractérisation du phénomène de germination et de croissance cristalline*

▪ La loi de germination

Elle exprime l'évolution du nombre de nucléi en fonction du temps en obéissant à une loi de Poisson [13, 19]. Tous les sites ont la même probabilité d'être convertis en nucléi :

$$N(t) = N_0[1 - \exp(-At)] \quad \text{Eq. III-8}$$

où  $N$  est le nombre de centre de croissance à l'instant  $t$  ( $\text{cm}^{-2}$ ),  $N_0$  le nombre total de sites favorables ( $\text{cm}^{-2}$ ),  $A$  la constante de vitesse de germination ( $\text{s}^{-1}$ ) et  $t$  le temps (s).

- si  $A$  est grand, alors  $N(t) = N_0$ . La nucléation est instantanée ce qui signifie que les nucléi se forment simultanément.
- si  $A$  est petit,  $N(t) = N_0At$ , la nucléation est alors progressive. Les nucléi se forment continuellement et présentent donc des tailles différentes.

▪ La loi de croissance

Elle dépend de la géométrie des nucléi, de la cinétique de la réaction et du transport de masse en solution.

Le courant de dépôt observé  $I(t)$  est le produit de convolution de la loi de germination  $N(t)$  et de la loi de croissance  $g(t)$  pour un nucléus [19] :

$$I(t) = \int_0^t g(u) \left( \frac{\partial N(t)}{\partial t} \right)_{t=t-u} du \quad \text{Eq. III-9}$$

En appliquant la loi de Faraday et en résolvant l'équation de Fick avec les conditions limites appropriées, la loi de croissance peut être obtenue. Pour des temps très courts, la densité de courant peut s'exprimer selon l'équation suivante :

$$i(t) = \alpha t^x \quad \text{Eq. III-10}$$

Les variables  $\alpha$  et  $x$  dépendent de la géométrie des nucléi, du mode de germination et du phénomène limitant la croissance des cristaux. Le Tableau III-3 rassemble les expressions de  $\alpha$  et les valeurs de  $x$  selon le mode de nucléation (progressive ou instantanée), la géométrie des nucléi et le phénomène limitant la croissance (contrôle cinétique ou diffusif). Les symboles utilisés dans les expressions de  $\alpha$  représentent les paramètres suivants :

- $M$  : masse molaire du métal déposé ( $\text{g.mol}^{-1}$ ),
- $h$  : hauteur du cylindre (cm),
- $\rho$  : masse volumique du métal déposé ( $\text{g.cm}^{-3}$ ),
- $k$  : constante cinétique de la réaction de dépôt ( $\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ),

- C : concentration en solution de l'espèce électroactive (mol.cm<sup>-3</sup>).

Type de croissance	Forme des nucléi	Phénomène limitant la croissance	Nucléation instantanée	Nucléation progressive
2D	Cylindrique	Transfert de charge	$\alpha = -\frac{2n\mathcal{F}\pi Mh}{\rho} N_0 k^2$ x = 1	$\alpha = -\frac{n\mathcal{F}\pi Mh}{\rho} AN_0 k^2$ x = 2
3D	Hémisphérique	Transfert de charge	$\alpha = -\frac{2n\mathcal{F}\pi M^2}{\rho^2} N_0 k^3$ x = 2	$\alpha = -\frac{2n\mathcal{F}\pi M^2}{3\rho^2} AN_0 k^3$ x = 3
		Diffusion linéaire	$\alpha = -\frac{8n\mathcal{F}M^2 C^3 \mathcal{D}^{3/2}}{\rho^2 \pi^{1/2}} N_0$ x = 1/2	$\alpha = -\frac{16n\mathcal{F}M^2 C^3 \mathcal{D}^{3/2}}{3\rho^2 \pi^{1/2}} AN_0$ x = 3/2
		Diffusion hémisphérique	$\alpha = -\frac{n\mathcal{F}\pi(2DC)^{3/2} M^{1/2}}{\rho^{1/2}} N_0$ x = 1/2	$\alpha = -\frac{4n\mathcal{F}\pi(DC)^{3/2} M^{1/2}}{3\rho^{1/2}} AN_0$ x = 3/2

**Tableau III-3 : Expressions et valeurs respectives de  $\alpha$  et de  $x$  en fonction des conditions de nucléation [19]**

Le tracé de  $i = f(t^x)$  pour les différentes valeurs de  $x$  permet d'obtenir la valeur de  $x$  pour laquelle une relation de linéarité est obtenue. En se référant au Tableau III-3, cette donnée renseigne sur le type de germination et sur le nombre de nucléi formés.

Scharifker *et al.* [13] ont élaboré un modèle théorique adimensionnel donnant l'expression  $\left(\frac{I}{I_m}\right)^2 = f\left(\frac{t}{t_m}\right)$  pour le mode de nucléation instantané et progressif dans l'objectif de déterminer graphiquement le mode de germination. Les données  $I_m$  et  $t_m$  sont obtenues en annulant la dérivée première de la courbe exprimant le courant en fonction du temps.

Dans le cas de la nucléation instantanée, l'équation adimensionnelle est donnée par la relation suivante :

$$\left(\frac{I}{I_m}\right)^2 = \frac{1,9542}{t/t_m} \left\{ 1 - \exp \left[ -1,2564 \left(\frac{t}{t_m}\right) \right] \right\}^2 \quad \text{Eq. III-11}$$

avec

$$t_m = \left( \frac{1,2564}{N_0 \pi k \mathcal{D}} \right)^{1/2} \quad k = \left( \frac{8\pi C M}{\rho} \right)^{1/2} \quad \text{Eq. III-12}$$

et

$$i_m = 0,6382 n F \mathcal{D} C (N_0 k)^{1/2} \quad \text{Eq. III-13}$$

$$i_m^2 t_m = 0,1629 (n F C)^2 \mathcal{D} \quad \text{Eq. III-14}$$

Dans le cas de la nucléation progressive, l'équation adimensionnelle devient :

$$\left( \frac{I}{I_m} \right)^2 = \frac{1,2254}{t/t_m} \left\{ 1 - \exp \left[ -2,3367 \left( \frac{t}{t_m} \right)^2 \right] \right\}^2 \quad \text{Eq. III-15}$$

avec

$$t_m = \left( \frac{4,6733}{A N_0 \pi k' \mathcal{D}} \right)^{1/2} \quad k' = \frac{4}{3} \left( \frac{8\pi C M}{\rho} \right)^{1/2} \quad \text{Eq. III-16}$$

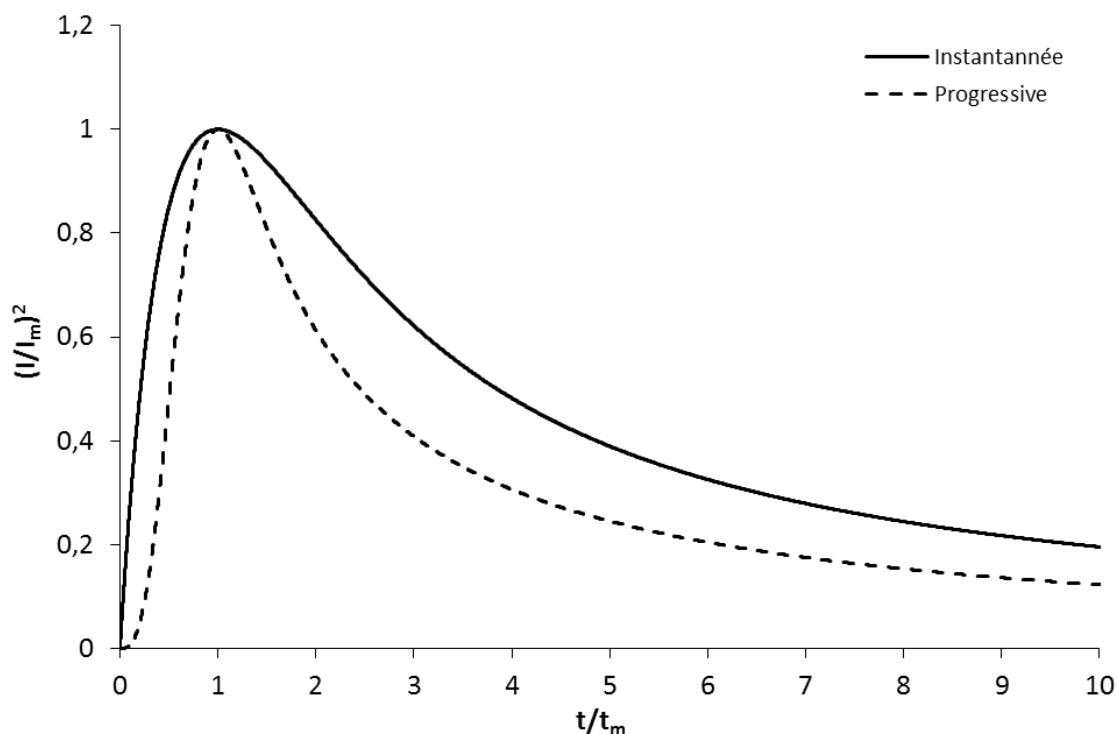
et

$$i_m = 0,4615 n F \mathcal{D}^{3/4} C (A N_0 k')^{1/4} \quad \text{Eq. III-17}$$

$$i_m^2 t_m = 0,2598 (n F C)^2 \mathcal{D} \quad \text{Eq. III-18}$$

Le produit  $i_m^2 t_m$  est constant et ne dépend pas de  $k$ ,  $k'$ ,  $N_0$  et  $A$ . L'expression de ce produit permet de déterminer le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive.

Ces expressions sont valables quel que soit la forme des nucléi seulement si le phénomène de croissance est limité par la diffusion. La détermination graphique du type de germination consiste à tracer  $\left( \frac{I}{I_m} \right)^2 = f\left( \frac{t}{t_m} \right)$  pour chaque chronoampérogrammes expérimentaux et à les comparer aux courbes adimensionnelles théoriques illustrées dans la Figure III-11.



*Figure III-11 : Représentation graphique des modèles adimensionnels respectifs de la nucléation instantanée et progressive*

### III.2.2. Techniques utilisées pour la caractérisation des bains et des dépôts

#### III.2.2.1. La spectroscopie d'émission atomique : ICP-AES

La technique d'analyse ICP-AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy) permet de quantifier un ou plusieurs éléments d'intérêt dans une solution.

Lors de l'analyse ICP-AES, l'échantillon est atomisé en un nuage d'aérosol (diamètre des gouttes inférieur à 10  $\mu\text{m}$ ) dans la chambre de nébulisation. Il est ensuite orienté vers une torche à plasma d'argon ( $5000 < T < 8000 \text{ K}$ ) où les éléments de l'échantillon sont ionisés. En se désexcitant, les éléments émettent un rayonnement lumineux de longueur d'onde donnée. La longueur d'onde émise dépend de la variation d'énergie entre les deux niveaux électroniques. Ainsi, un élément peut émettre une ou plusieurs longueurs d'onde. Le rayonnement émis est amené vers un photodétecteur pour quantifier l'intensité de l'énergie émise. L'intensité lumineuse est proportionnelle à la concentration de l'espèce en solution. Il est donc nécessaire d'effectuer un étalonnage préalable des éléments d'intérêt afin de pouvoir quantifier leur concentration dans le bain de sels fondus.

Pour effectuer une analyse ICP-AES sur des prélèvements de sel, il est nécessaire de les dissoudre préalablement. Les échantillons de sels fluorures ont donc été mis en solution dans une solution d'acide nitrique  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , chauffée à une température de  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Une préparation des échantillons est également nécessaire pour l'analyse chimique des anodes en Zircaloy-4 et des dépôts de zirconium. Ils sont dissous dans une solution contenant de l'acide fluorhydrique 3 mol.L<sup>-1</sup> et de l'acide nitrique 3 mol.L<sup>-1</sup>. Les solutions ont ensuite été diluées avec de l'eau ultra pure pour les analyses ICP-AES.

Les analyses ICP-AES ont été effectuées au sein du Laboratoire de Développement de Procédés de Séparation (DMRC/SPDS/LDPS) sur un appareil HORIBA ULTIMA 2. La limite de détection de l'appareil varie en fonction de l'élément et est de l'ordre de 0,1 ppm (partie par million ou mg.L<sup>-1</sup>).

#### ***III.2.2.2. La microscopie électronique à balayage : MEB***

Dans le cas d'un microscope électronique à balayage, l'échantillon est balayé par un faisceau d'électrons très fin et quasiment parallèle à l'échantillon. L'image de cet échantillon est formée point par point à partir des électrons secondaires émis à la suite du balayage d'électrons.

La microscopie électronique à balayage permet d'examiner la topographie de la surface de l'échantillon pour des échelles de grandissement allant de  $\times 100$  à  $\times 100\,000$ .

Cette technique d'analyse peut être couplée à une sonde d'analyse EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy), qui a pour objectif d'identifier les éléments présents au niveau du point d'analyse et de les quantifier.

La microscopie électronique à balayage est effectuée au sein du Laboratoire de Métallographie et d'Analyse Chimique (DMRC/SA2I/LMAC) et du Laboratoire d'études et Développement de Matrices de Conditionnement (DE2D/SEVT/LDMC). L'appareil utilisé est un ZEISS SUPRA™ 55 couplé à un détecteur EDS Bruker XFlash 6130 ou à un détecteur EDS Oxford.

#### ***III.2.2.3. La diffraction des rayons X : DRX***

La diffraction des rayons X est une méthode non destructive, adaptée à l'analyse structurale des solides cristallins. Les rayons X sont des ondes électromagnétiques de longueur d'onde du même ordre de grandeur que les distances interatomiques ( $0,5 < \lambda < 2,3 \text{ \AA}$ ). La diffraction est observée lorsqu'un faisceau d'ondes électromagnétiques entre en contact avec un réseau cristallin et dépend de la structure atomique du cristal c'est-à-dire de l'arrangement tridimensionnel des atomes dans le cristal.



La détermination de la structure cristalline s'appuie sur la mesure de l'angle de diffraction des rayons X émis et de l'intensité de la radiation. Cette analyse permet de déterminer le système cristallin, le paramètre de maille, la position et la nature des atomes.

La diffraction des rayons X a été réalisée au Laboratoire d'études et Développement de Matrices de Conditionnement (DE2D/SEVT/LDMC). L'appareil utilisé est un diffractomètre Panalytical X PERT PRO équipé d'un détecteur X'Célérateur. Lors de la réalisation de cette analyse, les conditions opératoires sont :

- un rayonnement  $K\alpha$  d'une anticathode de cuivre ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ )
- une plage angulaire d'analyse :  $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$
- une durée de l'analyse de 20 min à 1 h par échantillon.

Les échantillons présentant une sensibilité à l'air ( $O_2$  et  $H_2O$ ) sont préparés dans la boîte à gants sous atmosphère d'argon. Pour ces échantillons, le porte échantillon est un dôme fermé hermétiquement par un joint.

## BIBLIOGRAPHIE

1. Graves AD, Inman D (1965) Adsorption and the Differential Capacitance of the Electrical Double-layer at Platinum/Halide Metal Interfaces. *Nature* 208:481–482
2. Janz GJ, Tomkins RPT Physical properties data compilations relevant to energy storage. IV. molten salts: data on additional single and multi-component salt systems. National Bureau of Standards
3. Kergoat M (2014) Evaluation de la fluoroacidité en milieux de sels fondus. Phd, Université Toulouse III - Paul Sabatier
4. Massot L (2002) Elaboration de carbure de tantale par voie électrolytique en milieux fluorurés alcalins fondus. Université Paul Sabatier - Toulouse III
5. Massot L, Cassayre L, Chamelot P, Taxil P (2007) On the use of electrochemical techniques to monitor free oxide content in molten fluoride media. *J Electroanal Chem* 606:17–23
6. Berzins T, Delahay P (1953) Oscillographic Polarographic Waves for the Reversible Deposition of Metals on Solid Electrodes. *J Am Chem Soc* 75:555–559
7. Bard AJ, Faulkner LR (2001) *Electrochemical methods : fundamentals and applications*, 2nd edition. J. Wiley & Sons, New York Chichester Weinheim [etc.]
8. Landolt D (1997) *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*. Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne
9. Ramaley L, Krause M (1969) Theory of Square Wave Voltammetry. *Anal Chem* 41:1362–&
10. Krause MS, Ramaley L (1969) Analytical application of square wave voltammetry. *Anal Chem* 41:1365–1369
11. Chamelot P, Lafage B, Taxil P (1998) Using square-wave voltammetry to monitor molten alkaline fluoride baths for electrodeposition of niobium. *Electrochimica Acta* 43:607–616
12. Gunawardena G, Hills G, Montenegro I, Scharifker B (1982) Electrochemical Nucleation - Part I General Considerations. *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem* 138:225–239
13. Scharifker B, Hills G (1983) Theoretical and Experimental Studies of Multiple Nucleation. *Electrochimica Acta* 28:879–889

14. Legrand L, Tranchant A, Messina R (1994) Electrodeposition Studies of Aluminum on Tungsten Electrode from DMSO<sub>2</sub> Electrolytes Determination of Al<sup>III</sup> Species Diffusion Coefficients. *J Electrochem Soc* 141:378–382
15. Chamelot P, Lafage B, Taxil P (1996) Studies of Niobium Electrocrystallization Phenomena in Molten Fluorides. *J Electrochem Soc* 143:1570–1576
16. Massot L, Chamelot P, Palau P, Taxil P (2005) Electrocrystallisation of tantalum in molten fluoride media. *Electrochimica Acta* 50:5408–5413
17. Bieber AL, Massot L, Gibilaro M, et al (2012) Silicon electrodeposition in molten fluorides. *Electrochimica Acta* 62:282–289
18. Bard AJ, Faulkner LR (1983) *Electrochimie: principes, méthodes et applications*. Masson
19. Allongue P, Souteyrand E (1990) Metal electrodeposition on semiconductors: Part I. Comparison with glassy carbon in the case of platinum deposition. *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem* 286:217–237

## **Chapitre IV :**

# **Dépôt électrolytique de zirconium en milieux de fluorures fondus**



## Sommaire

<b>CHAPITRE IV : DÉPÔT ÉLECTROLYTIQUE DE ZIRCONIUM EN MILIEUX DE FLUORURES FONDUS.....</b>	<b>103</b>
<b>IV.1. Comportement électrochimique de l'ion zirconium (IV) .....</b>	<b>104</b>
IV.1.1. Étude thermodynamique .....	104
IV.1.2. Voltampérométrie cyclique.....	107
IV.1.3. Nombre d'électrons échangés .....	110
IV.1.4. Chronopotentiométrie .....	112
IV.1.5. Coefficient de diffusion.....	114
<b>IV.2. Dépôt de zirconium .....</b>	<b>116</b>
IV.2.1. Phénomène de nucléation.....	116
IV.2.1.1. Mise en évidence.....	116
IV.2.1.1.1. Voltampérométrie cyclique	116
IV.2.1.1.2. Chronopotentiométrie	117
IV.2.1.1.3. Voltampérométrie à vague carrée	118
IV.2.1.2. Étude par chronoampérométrie.....	119
IV.2.1.2.1. Détermination du mode de nucléation	119
IV.2.1.2.2. Détermination de la vitesse de germination, $AN_0$	123
IV.2.1.3. Conclusions .....	125
IV.2.2. Étude des conditions de dépôt de zirconium .....	126
IV.2.2.1. Intensité limite de diffusion.....	126
IV.2.2.2. Conditions opératoires et rendements faradiques .....	127
IV.2.2.3. Sélection des conditions opératoires .....	130
IV.2.2.3.1. Influence du substrat	130
IV.2.2.3.2. Influence de la concentration	131
IV.2.2.3.3. Influence de la densité de courant	132
IV.2.2.3.4. Influence de la quantité déposée	133
<b>IV.3. Conclusions .....</b>	<b>134</b>



## **Chapitre IV :**

# **Dépôt électrolytique de zirconium en milieux de fluorures fondus**

Afin de recycler le zirconium métallique contenu dans les gaines de Zircaloy-4 irradiées par électroraffinage, il est préférable d'obtenir un dépôt pur et suffisamment adhérent et dense. Dans cet objectif, il est nécessaire tout d'abord de comprendre le mécanisme de réduction des ions zirconium (IV) en métal puis d'étudier le dépôt par électrolyse.

La bibliographie sur le comportement électrochimique des ions zirconium (IV) en milieux fluorures fondus a montré l'existence de trois mécanismes :

- un mécanisme en une seule étape échangeant quatre électrons [1, 2],
- un mécanisme en deux étapes échangeant chacune deux électrons [3],
- un mécanisme en trois étapes [4].

Selon la bibliographie, il n'y a pas de consensus, le comportement électrochimique des ions zirconium (IV) a donc été étudié dans le milieu LiF-NaF, qui est présenté dans la première partie de ce chapitre. Elle s'appuie sur les techniques électroanalytiques détaillées dans le chapitre précédent (voltampérométrie cyclique, voltampérométrie à vague carrée...).

La deuxième partie de ce chapitre est dédiée aux dépôts électrolytiques de zirconium en milieu de fluorures fondus avec tout d'abord une étude sur les phénomènes d'électrocristallisation se produisant pendant la phase initiale du dépôt métallique. Celle-ci consiste à mettre en évidence et à caractériser le phénomène de nucléation en s'appuyant sur les techniques de voltampérométrie cyclique, voltampérométrie à vague carrée, chronopotentiométrie et chronoampérométrie. Elle est suivie d'une étude de la croissance des dépôts de zirconium dans l'objectif d'analyser l'influence des paramètres opératoires sur la morphologie du dépôt, tels que le substrat de l'électrode, la densité de courant ou la concentration en  $ZrF_4$  en solution.



## IV.1. COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE DE L'ION ZIRCONIUM (IV)

### IV.1.1. Étude thermodynamique

Une étude thermodynamique a préalablement été effectuée et est basée sur le tracé du diagramme potentiel-oxoacidité : il met en évidence les zones de stabilité des espèces considérées (fluorure, oxyfluorure et oxyde) en fonction du potentiel imposé et de la quantité d'oxydes présents dans le milieu étudié. L'oxoacidité est définie par :

$$pO^{2-} = -\log(a_{O^{2-}}) \quad \text{Eq. IV-1}$$

Sa construction s'appuie sur l'utilisation des bases de données thermodynamiques du logiciel HSC Chemistry permettant le calcul de la variation de l'enthalpie libre standard ( $\Delta G^0$ ) d'une réaction en fonction de la température. Les potentiels standards des couples d'oxydo-réduction des diverses réactions écrites dans le sens de la réduction sont obtenus à l'aide de la relation :

$$\Delta G^0 = -n\mathcal{F}E^0 \quad \text{Eq. IV-2}$$

où  $\Delta G^0$  est la variation de l'enthalpie libre standard ( $J \cdot mol^{-1}$ ),  $n$  le nombre d'électrons échangés,  $\mathcal{F}$  la constante de Faraday ( $C \cdot mol^{-1}$ ) et  $E^0$  le potentiel standard d'oxydo-réduction ( $V/(F_{2(g)}/F^-)$ ). Le couple  $F_{2(g)}/F^-$  est pris comme référence et par convention, son potentiel standard est égal à zéro. L'application de la loi de Nernst pour chaque réaction d'oxydo-réduction permet d'avoir une relation linéaire entre le potentiel et l'oxoacidité. Lors de ces calculs, les conventions suivantes ont été appliquées :

- les activités des espèces solubles sont prises égales à 0,2,
- l'activité des ions fluorure ( $F^-$ ) a pour valeur 1,
- les activités du solvant sont égales à leurs fractions molaires respectives dans l'eutectique LiF-NaF soit :  $a_{LiF} = 0,6$  et  $a_{NaF} = 0,4$ .

En plus de ces conventions, des limites ont été imposées lors de la construction du diagramme potentiel-oxoacidité :

- pour l'oxoacidité : la borne inférieure est de 0 ce qui correspond à une activité des ions oxyde égale à 1, la borne supérieure est quant à elle fixée à 23.
- pour le potentiel : la limite cathodique est donnée par la réduction des ions sodium (I) dans l'eutectique LiF-NaF, la limite anodique correspond à l'oxydation du métal constituant l'électrode de travail utilisée, l'argent.

L'état de référence utilisé pour les calculs est le corps pur. Le logiciel HSC Chemistry nécessite donc l'écriture des équations de réactions avec les corps purs. Il est nécessaire d'utiliser le couple de

référence  $F_{2(g)}/F^-$ . Par exemple, dans le cas du couple  $ZrF_4/Zr$ , les deux demi-réactions conduisant à la réaction entrée dans le logiciel HSC Chemistry ( $ZrF_4 = Zr + 2F_{2(g)}$ ) sont :



Le Tableau IV-1 rassemble les équations des réactions considérées, leur enthalpie libre standard, leur potentiel standard et l'expression du potentiel de Nernst.

Couples	Équations de réaction	$\Delta G^0$ (kJ/mol)	$E^0$ (V/( $F_{2(g)}/F^-$ ))	$E = a + b.pLi_2O$		
				Expression	a	b
ZrF <sub>4</sub> /Zr	$ZrF_4 = Zr + 2F_{2(g)}$	1574	-4,08	$E = E^0 + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \left( \frac{a_{ZrF_4}}{a_{F^-}^4} \right)$	-4,21	0
ZrO <sub>2</sub> /Zr	$ZrO_2 + 4LiF = Zr + 2Li_2O + 2F_{2(g)}$	2053	-5,32	$E = E^0 + 2,3 \frac{2RT}{n\mathcal{F}} pLi_2O$	-5,32	0,10
NaF/Na	$NaF = Na + 1/2F_{2(g)}$	470	-4,87	$E = E^0 + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \left( \frac{a_{NaF}}{a_{F^-}} \right)$	-4,95	0
AgF/Ag	$AgF = Ag + 1/2F_{2(g)}$	148	-1,53	$E = E^0 + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \left( \frac{a_{AgF}}{a_{F^-}} \right)$	-2,08	0

**Tableau IV-1 : Bilan des réactions dans le système LiF-NaF-ZrF<sub>4</sub>-Li<sub>2</sub>O à 750 °C**

Dans le cas de la réaction entre le fluorure de zirconium et l'oxyde de zirconium, la détermination de  $pO^{2-}$  nécessite la valeur de la constante d'équilibre de la réaction obtenue à l'aide du logiciel HSC Chemistry (cf. Tableau IV-2).

Couples	Équation de réaction	K	$pO^{2-} = f(K)$	
			Expression	$pO^{2-}$
ZrO <sub>2</sub> /ZrF <sub>4</sub>	$ZrO_2 + 4LiF = ZrF_4 + 2Li_2O$	$3,40 \cdot 10^{-25}$	$pO^{2-} = -\frac{1}{2} \log \left( \frac{K a_{F^-}^4}{a_{ZrF_4}} \right)$	11,7

**Tableau IV-2 : Réaction d'équilibre du système ZrO<sub>2</sub>/ZrF<sub>4</sub> à 750 °C**

La Figure IV-1 représente le diagramme potentiel-oxoacidité du zirconium dans l'eutectique LiF-NaF à 750 °C obtenu à partir des données présentées dans les Tableau IV-1 et Tableau IV-2.

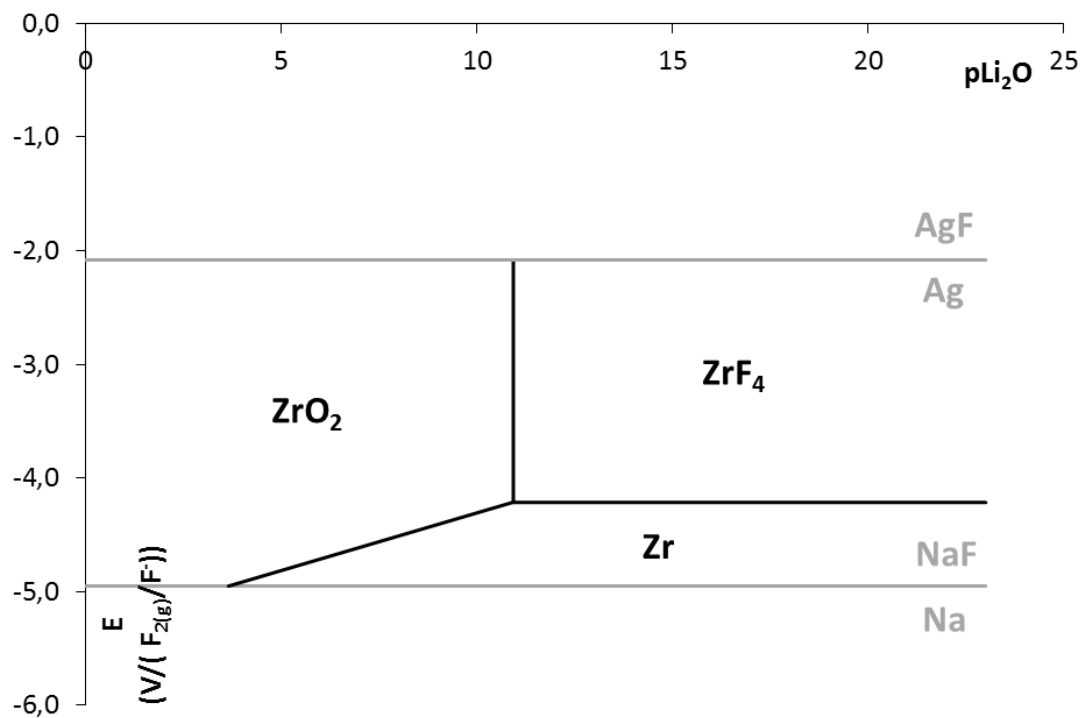


Figure IV-1 : Diagramme potentiel-oxoacidité du zirconium dans LiF-NaF à 750 °C pour une activité en  $ZrF_4$  égale à 0,2

Ce diagramme permet de prédire la forme des ions zirconium (IV) dans LiF-NaF à 750 °C. Son analyse permet de conclure que :

- pour de faibles teneurs en oxyde ( $pLi_2O > 11,7$ ), l'ion zirconium (IV) se réduit en zirconium métallique en une seule étape échangeant quatre électrons :



- pour des teneurs en oxyde élevées ( $pLi_2O < 11,7$ ), l'espèce  $ZrF_4$  conduit à l'obtention de l'oxyde de zirconium,  $ZrO_2$  selon la réaction suivante :

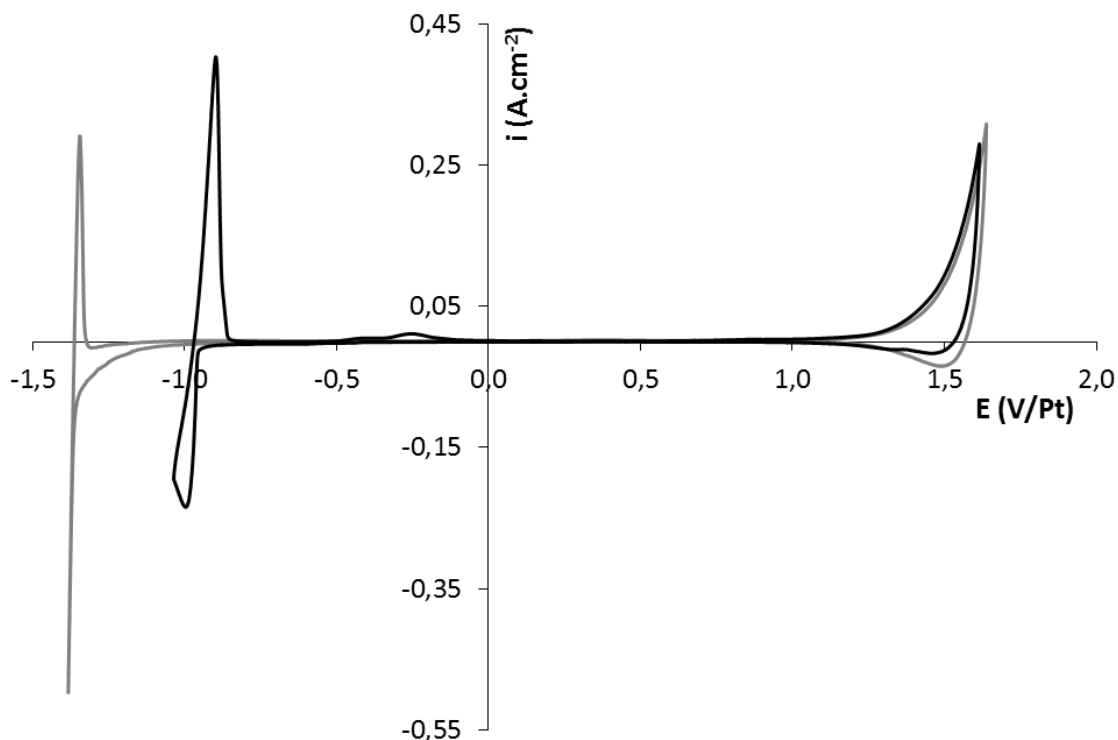


Ainsi, il est nécessaire de travailler dans des conditions où la concentration en oxyde dans le milieu est relativement faible afin d'éviter la formation de  $ZrO_2$  ( $pLi_2O > 11,7$ ) qui est insoluble dans LiF-NaF.

En conclusion, d'après le diagramme potentiel-oxoacidité, les ions zirconium (IV) se réduisent en zirconium métallique en une seule étape échangeant quatre électrons dans LiF-NaF présentant une faible teneur en oxyde.

### IV.1.2. Voltampérométrie cyclique

La Figure IV-2 représente les voltampérogrammes cycliques tracés à  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  sur électrode d'argent du solvant LiF-NaF (courbe grise) et celui du système LiF-NaF-ZrF<sub>4</sub> ( $m_0 = 0,06 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) (courbe noire) à  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ .

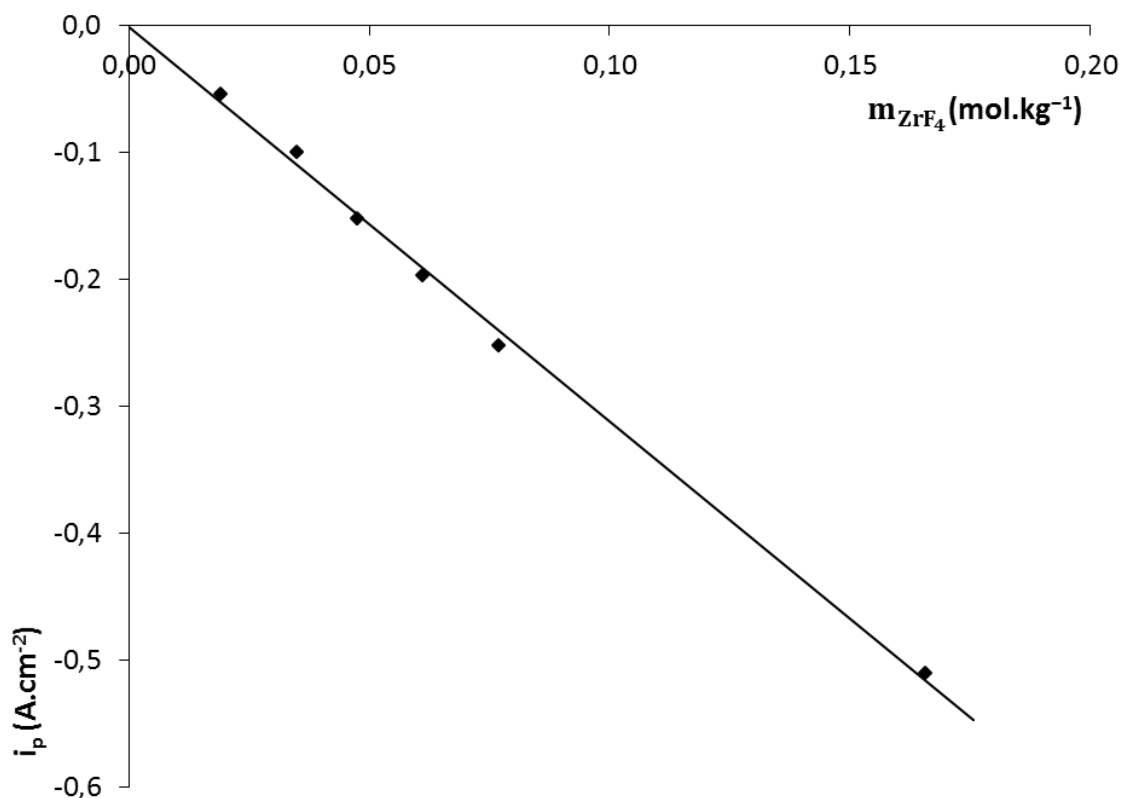


**Figure IV-2 : Voltampérogrammes cycliques du solvant (gris) et du système LiF-NaF-ZrF<sub>4</sub> ( $m_0 = 0,06 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) (noir) à  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  et  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ .**

**El. de travail : Ag ( $S = 0,36 \text{ cm}^2$ ) ; El. auxiliaire : carbone vitreux ; El. de référence : Pt**

L'introduction de l'ion Zr(IV) dans le milieu fluoré fait apparaître un seul pic de réduction, vers  $-0,99 \text{ V/Pt}$  et  $0,4 \text{ V/NaF}$ . L'écart de potentiel entre la réaction de réduction des ions Zr(IV) et celle du cation du solvant Na(I) est inférieur à celui obtenu lors de l'étude thermodynamique. Cette différence s'explique par l'hypothèse d'une solution idéale ( $\gamma = 1$ ) lors de l'étude thermodynamique. Le pic de réduction est associé à un pic de réoxydation, vers  $-0,9 \text{ V/Pt}$ , présentant une forme caractéristique de la dissolution d'un métal déposé lors du balayage cathodique (pic de stripping) [5].

La Figure IV-3 montre la variation de la densité de courant du pic cathodique avec la molalité en ions Zr(IV) dans le bain.



**Figure IV-3 : Relation linéaire entre la densité de courant du pic observée en voltampérométrie cyclique à 100 mV.s<sup>-1</sup> et la molalité dans le système LiF-NaF-ZrF<sub>4</sub> à 750 °C.**

*El. de travail : Ag ; El. auxiliaire : carbone vitreux ; El. de référence : Pt*

Cette variation linéaire confirme que ce pic peut être attribué à la réduction des ions Zr(IV), selon la relation suivante à 750 °C :

$$i_p(\text{A. cm}^{-2}) = -3,11m_{\text{ZrF}_4}(\text{mol. kg}^{-1}) \quad \text{Eq. IV-7}$$

Une étude de réversibilité de la réaction de réduction des ions Zr(IV) a été réalisée en examinant l'influence de la vitesse de balayage sur la densité de courant et le potentiel du pic cathodique comme illustrée dans la Figure IV-4 pour le système LiF-NaF-ZrF<sub>4</sub> ( $m_0 = 0,06 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) à 750 °C.

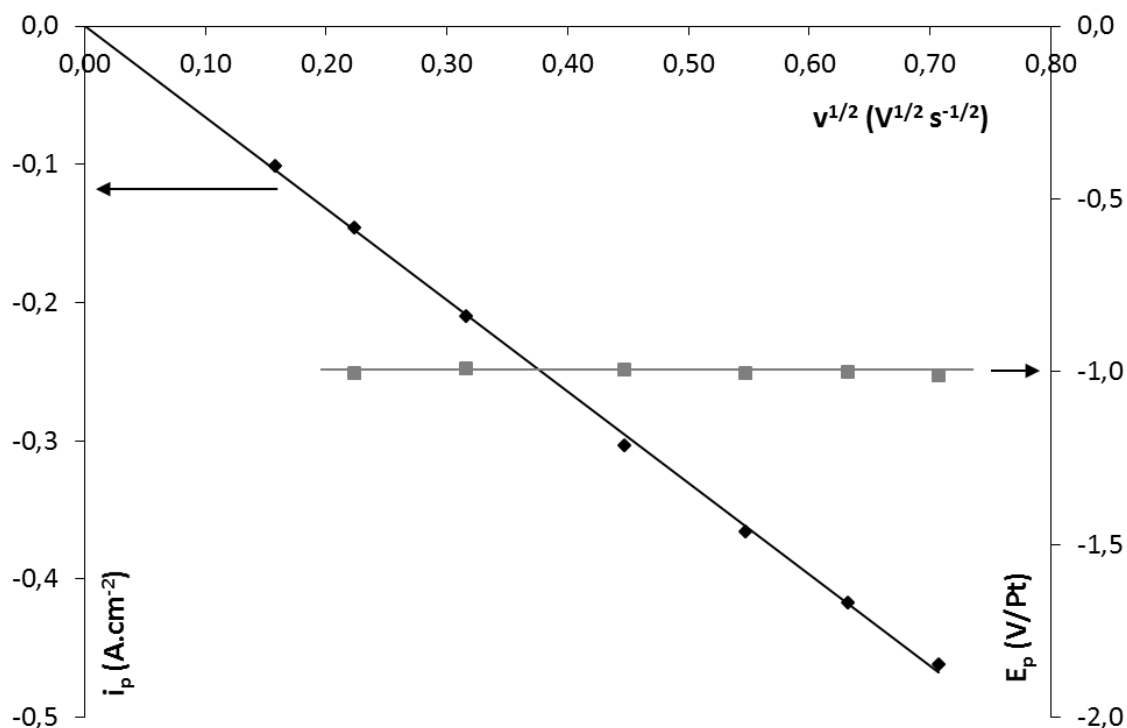


Figure IV-4 : Variation de la densité de courant du pic (losange) et du potentiel du pic (carré) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage dans le système  $\text{LiF-NaF-ZrF}_4$  ( $m_0 = 0,06 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) à  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ .

El. de travail :  $\text{Ag}$  ( $S = 0,36 \text{ cm}^2$ ) ; El. auxiliaire : carbone vitreux ; El. de référence :  $\text{Pt}$

La Figure IV-4 montre une indépendance du potentiel du pic cathodique vis-à-vis de la vitesse de balayage, ce qui est caractéristique d'un système quasi-réversible. De plus, dans le cas d'un système réversible ou quasi-réversible et d'une réaction conduisant à la formation d'une espèce insoluble, la densité de courant du pic peut être corrélée à la vitesse de balayage selon la relation de Berzins-Delahay [6] :

$$i_p = 0,6102 \times n\mathcal{F}C_i \left(\frac{n\mathcal{F}}{RT}\right)^{1/2} \mathcal{D}_i^{1/2} v^{1/2} \quad \text{Eq. IV-8}$$

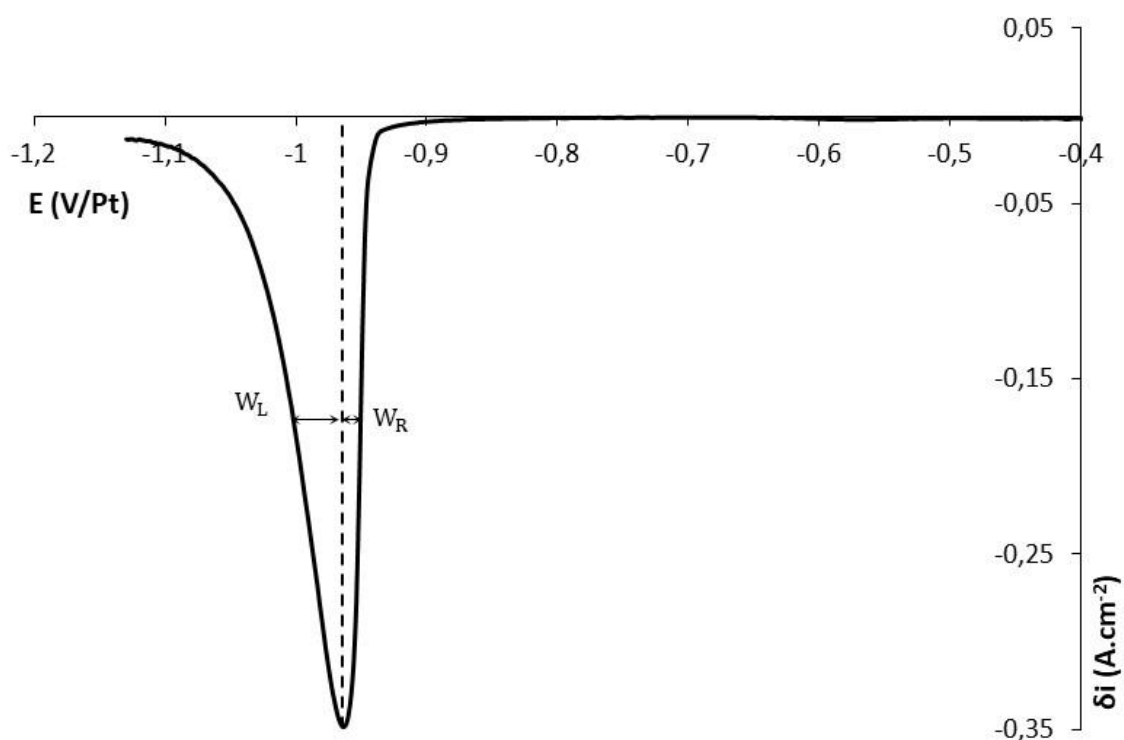
où  $i_p$  est la densité de courant du pic de diffusion ( $\text{A.cm}^{-2}$ ),  $C_i$  la concentration de l'espèce électroactive  $i$  ( $\text{mol.cm}^{-3}$ ),  $R$  la constante molaire des gaz parfaits ( $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ),  $T$  la température (K),  $\mathcal{D}_i$  le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive  $i$  ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ) et  $v$  la vitesse de balayage ( $\text{V.s}^{-1}$ ).

Une relation de linéarité entre la densité de courant du pic cathodique et la racine carrée de la vitesse de balayage est également observée sur la Figure IV-4, montrant que la réduction des ions  $\text{Zr(IV)}$  est limitée par la diffusion des ions  $\text{Zr(IV)}$  en solution. La pente de cette droite pour le système  $\text{LiF-NaF-ZrF}_4$  à  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  est :

$$\frac{i_p}{v^{1/2}} = -0,661 \pm 0,002 \text{ A} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{V}^{-1/2} \quad \text{Eq. IV-9}$$

### IV.1.3. Nombre d'électrons échangés

La technique utilisée pour déterminer le nombre d'électrons échangés est la voltampérométrie à vague carrée. Un voltampérogramme à vague carrée typique en réduction du système LiF-NaF-ZrF<sub>4</sub> ( $m_0 = 0,06 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) à 750 °C et à une fréquence de balayage de 16Hz est présenté dans la Figure IV-5.



**Figure IV-5 : Voltampérogramme à vague carrée en réduction du système LiF-NaF-ZrF<sub>4</sub> ( $m_0 = 0,06 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) à 16Hz et 750 °C.**

**El. de travail : Ag ( $S = 0,35 \text{ cm}^2$ ) ; El. auxiliaire : carbone vitreux ; El. de référence : Pt**

Le voltampérogramme présente un pic de réduction à environ  $-0,96 \text{ V/Pt}$ , correspondant au potentiel de demi-vague  $E_{p/2}$  du pic de réduction obtenu en voltampérométrie cyclique. La forme du pic de réduction est une gaussienne asymétrique, caractéristique d'un système soluble/insoluble [6]. La dissymétrie du pic est liée à l'irréversibilité due aux phénomènes de cristallisation, entraînant une surtension de nucléation et donc un retard de l'apparition du courant faradique [1, 6, 7].

La détermination de la largeur à mi-hauteur du pic  $W_{1/2}$  pour des systèmes réversibles permet d'obtenir le nombre d'électrons échangés selon la relation :

$$W_{1/2} = 3,52 \frac{RT}{n\mathcal{F}} \quad \text{Eq. IV-10}$$

L'équation IV-9 a été validée dans le domaine de fréquence compris entre 9 et 36 Hz où une relation de proportionnalité entre la densité de courant différentiel du pic et la racine carrée de la fréquence de balayage a été vérifiée comme le montre la Figure IV-6 [8]. Elle confirme également que le système étudié est quasi-réversible puisque le potentiel du pic est indépendant de la fréquence.

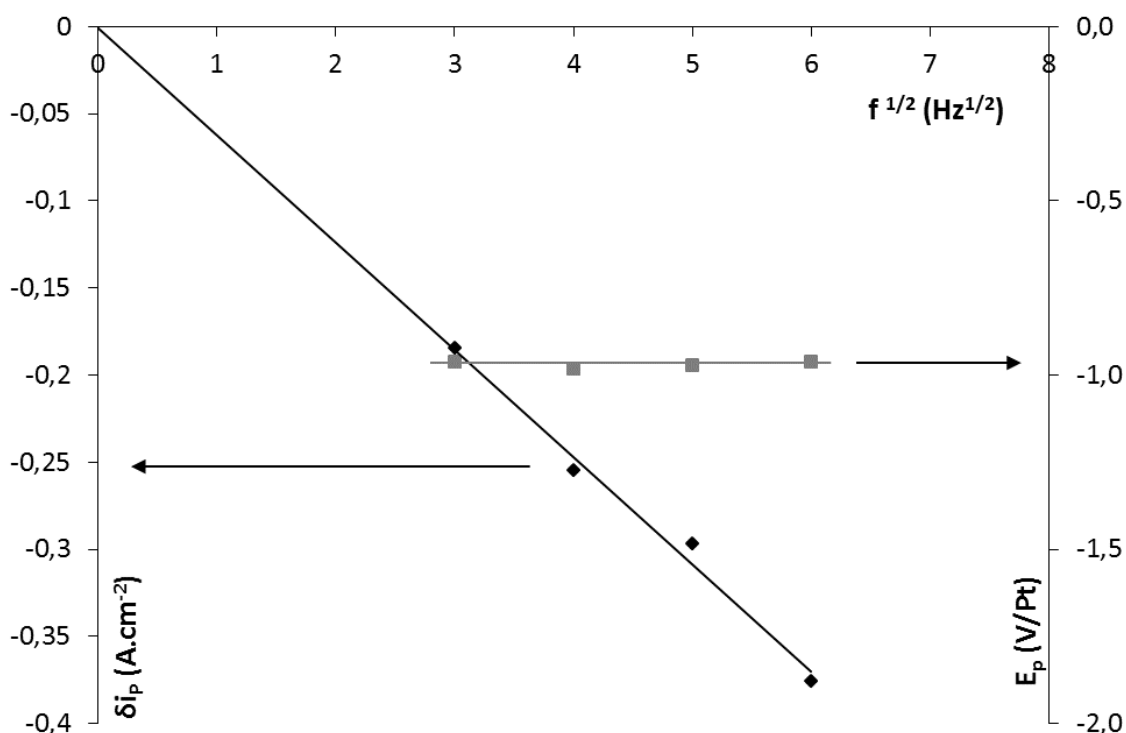


Figure IV-6 : Variation de la densité de courant différentiel du pic (losange) et du potentiel du pic (carré) en fonction de la racine carrée de la fréquence dans le système LiF-NaF-ZrF<sub>4</sub> ( $m_0 = 0,06 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) à 750 °C.

El. de travail : Ag ( $S = 0,35 \text{ cm}^2$ ) ; El. auxiliaire : carbone vitreux ; El. de référence : Pt

La largeur à mi-hauteur pour un pic dissymétrique est déterminée comme suggérée par Hamel *et al.* [6] en utilisant la partie de la courbe non affectée par le phénomène de cristallisation,  $W_L$  sur la Figure IV-5, soit un potentiel inférieur à celui du pic :

$$W_{1/2} = 2W_L \quad \text{Eq. IV-11}$$

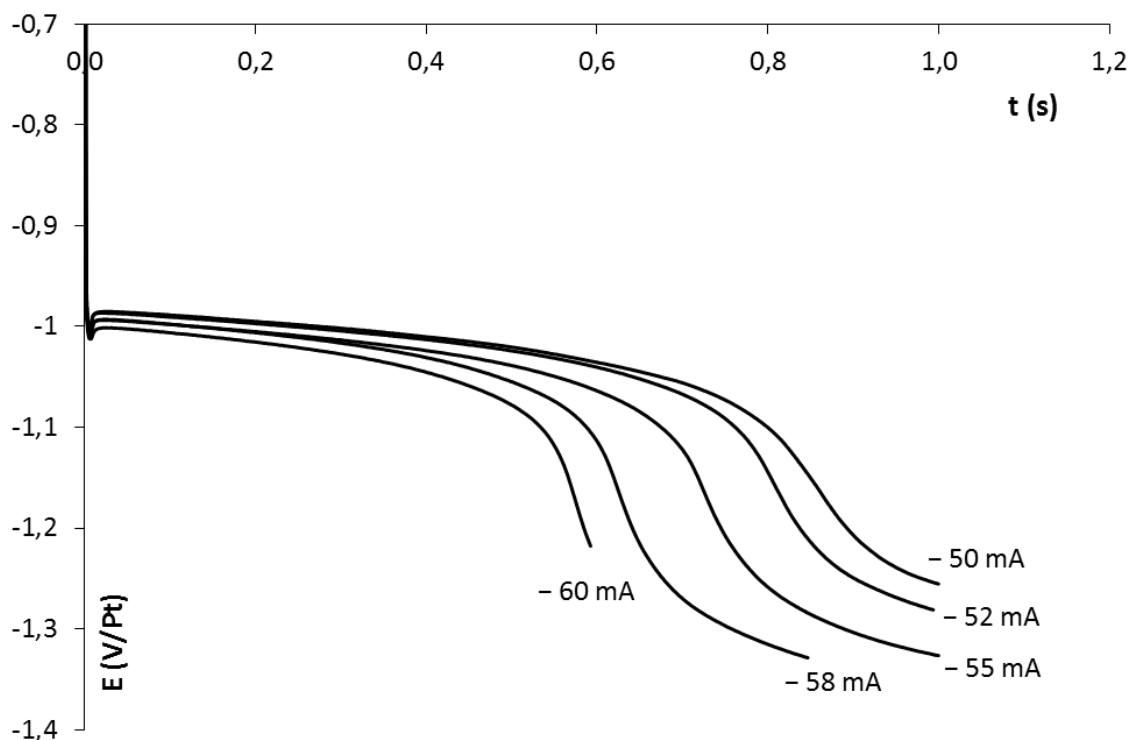
En couplant l'équation IV-10 et l'équation IV-11, le nombre d'électrons échangés a pu être déterminé et est égal à  $4,1 \pm 0,1$ . Ceci confirme que la réduction des ions Zr(IV) dans LiF-NaF s'effectue en une seule étape échangeant quatre électrons :





#### IV.1.4. Chronopotentiométrie

Afin de confirmer que la réduction électrochimique des ions zirconium (IV) est limitée par la diffusion des ions Zr(IV), une série de chronopotentiogrammes a été effectuée dans LiF-NaF-ZrF<sub>4</sub> ( $m_0 = 0,06 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) à 750 °C sur une électrode d'argent pour différentes intensités de courant imposées comme l'illustre la Figure IV-7



**Figure IV-7 : Chronopotentiogrammes du système LiF-NaF-ZrF<sub>4</sub> ( $m_0 = 0,06 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) tracés à différentes intensités de courant à 750 °C.**

*El. de travail : Ag ( $S = 0,30 \text{ cm}^2$ ) ; El. auxiliaire : carbone vitreux ; El. de référence : Pt*

Ces chronopotentiogrammes mettent en évidence un palier vers  $-0,99 \text{ V/Pt}$ . Cette valeur est en accord avec le potentiel de réduction des ions Zr(IV) observé par voltampérométrie cyclique. La loi de Sand reliant le temps de transition et l'intensité du courant est valable pour une réaction électrochimique quasi-réversible et limitée par le phénomène de diffusion :

$$\frac{I\tau^{1/2}}{C} = \frac{nFS}{2} (\pi D)^{1/2} = \text{constante} \quad \text{Eq. IV-13}$$

où  $I$  est l'intensité du courant (A),  $\tau$  le temps de transition (s), et  $S$  la surface de l'électrode ( $\text{cm}^2$ ).

La vérification de la loi de Sand a été réalisée comme le montre la Figure IV-8.

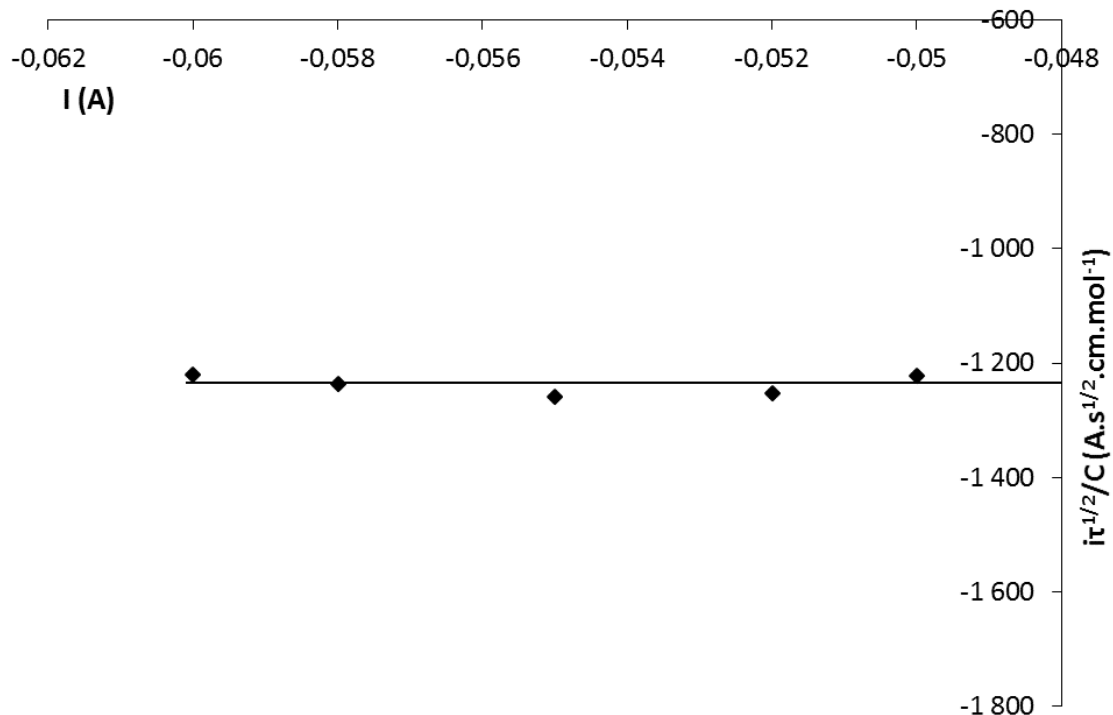


Figure IV-8 : Vérification de la loi de Sand dans le système LiF-NaF-ZrF<sub>4</sub> ( $m_0 = 0,06 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) à 750 °C.

El. de travail : Ag ( $S = 0,30 \text{ cm}^2$ ) ; El. auxiliaire : carbone vitreux ; El. de référence : Pt

Dans le cas du système LiF-NaF-ZrF<sub>4</sub> à 750 °C, la constante obtenue est :

$$\frac{i\tau^{1/2}}{C} = -(1,241 \pm 0,014) \cdot 10^3 \text{ A} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{cm} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{Eq. IV-14}$$

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par voltampérométrie cyclique et confirment que la réduction électrochimique des ions zirconium (IV) est limitée par la diffusion des ions Zr(IV) en solution.

Des chronopotentiométries inverses ont également été réalisées afin de de déterminer la nature du produit de la réaction étudiée en comparant les temps de transition anodique,  $\tau_{ox}$  et cathodique,  $\tau_{red}$  (Chapitre III, §. III.2.1.4). La Figure IV-9 illustre un chronopotentiogramme inverse obtenu dans le système LiF-NaF-ZrF<sub>4</sub> ( $m_0 = 0,06 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) à 750 °C et  $i = \pm 36 \text{ mA}$ .

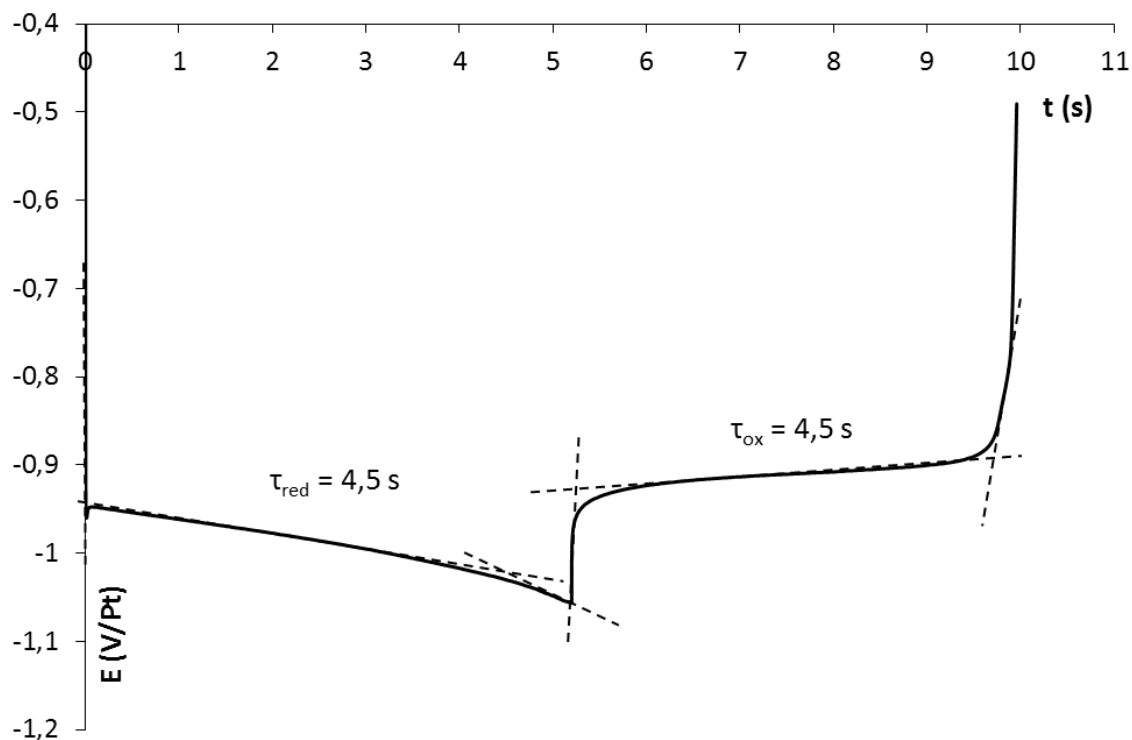


Figure IV-9 : Chronopotentiogramme inverse pour le système  $\text{LiF-NaF-ZrF}_4$  ( $m_0 = 0,06 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) à  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $i = \pm 36 \text{ mA}$ .

*El. de travail : Ag ( $S = 0,36 \text{ cm}^2$ ) ; El. auxiliaire : carbone vitreux ; El. de référence : Pt*

Les temps de transition en oxydation et en réduction sont identiques ce qui confirme la formation d'une phase solide à l'électrode lors de la polarisation cathodique, dans ce cas, du zirconium métal.

#### IV.1.5. Coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion peut être déterminé par deux techniques : la voltampérométrie cyclique et la chronopotentiométrie.

En utilisant les équations IV-8 et IV-9, le coefficient de diffusion des ions  $\text{Zr(IV)}$  peut être calculé :

$$D_{\text{Zr(IV)}} = (1,21 \pm 0,21) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \text{ à } 750 \text{ }^\circ\text{C} \quad \text{Eq. IV-15}$$

La valeur du coefficient de diffusion peut être également obtenue par chronopotentiométrie (équation IV-13) et l'équation IV-14. Le coefficient de diffusion ainsi déterminé est égal à :

$$D_{\text{Zr(IV)}} = (1,32 \pm 0,03) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \text{ à } 750 \text{ }^\circ\text{C} \quad \text{Eq. IV-16}$$

Ces valeurs obtenues sont du même ordre de grandeur que celles déterminées dans LiF-NaF par Groult *et al.* ( $1,19 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à  $694 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [2] et Xu *et al.* ( $1,13 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [9] et dans LiF-CaF<sub>2</sub> par Gibilaro *et al.* ( $6,8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à  $840 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [1].

Le coefficient de diffusion a été déterminé à différentes températures comprises entre 750 et 900 °C. La Figure IV-10 montre une relation linéaire entre le logarithme népérien du coefficient de diffusion et l'inverse de la température.

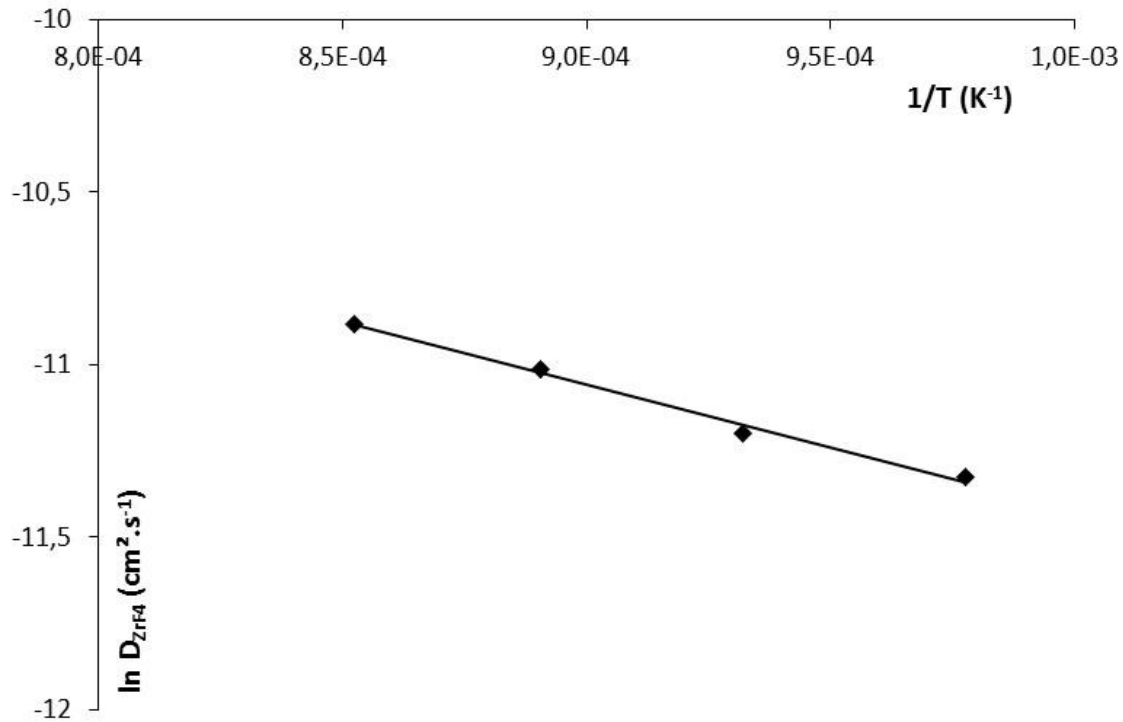


Figure IV-10 : Corrélation de type Arrhenius entre la température et le coefficient de diffusion

La variation du coefficient de diffusion des ions Zr(IV) en fonction de la température suit donc une loi de type Arrhenius :

$$D_{\text{Zr(IV)}} = D^\circ \times \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad \text{Eq. IV-17}$$

où  $D_{\text{Zr(IV)}}$  est le coefficient de diffusion des ions Zr(IV) ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $D^\circ$  le facteur pré-exponentiel ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) et  $E_A$  l'énergie d'activation ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

L'équation de la droite de la Figure IV-10 est :

$$\ln D_{\text{Zr(IV)}} = -7,77 - \frac{3649}{T} \quad \text{Eq. IV-18}$$

avec  $D_{\text{Zr(IV)}}$  en  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et T en K.

L'énergie d'activation a pu être déterminée à partir de la pente de l'équation IV-18 et vaut  $30,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Cette valeur est légèrement plus faible que celles observées dans la littérature :

76,2 kJ.mol<sup>-1</sup> par Groult *et al.* dans LiF-NaF [2] et 89,5 kJ.mol<sup>-1</sup> par Gibilaro *et al.* dans LiF-CaF<sub>2</sub> [1].

En conclusion, la réduction des ions zirconium (IV) en zirconium métal s'effectue en une seule étape échangeant quatre électrons. Elle est limitée par la diffusion des ions zirconium (IV) en solution. Après l'analyse du comportement électrochimique, l'étude du dépôt électrolytique de zirconium a été réalisée.

## IV.2. DÉPÔT DE ZIRCONIUM

L'étude du dépôt de zirconium a été réalisée en deux parties : la nucléation puis le dépôt. L'analyse de la nucléation correspondant à l'analyse des premiers instants de l'électrolyse a tout d'abord été effectuée. Elle fournit des informations sur les phénomènes se produisant durant la phase initiale de l'électrolyse et permet d'optimiser la stratégie de préparation des dépôts de zirconium. Ensuite, une étude de la croissance du dépôt a été réalisée et a permis de sélectionner les conditions opératoires d'électrodépôt.

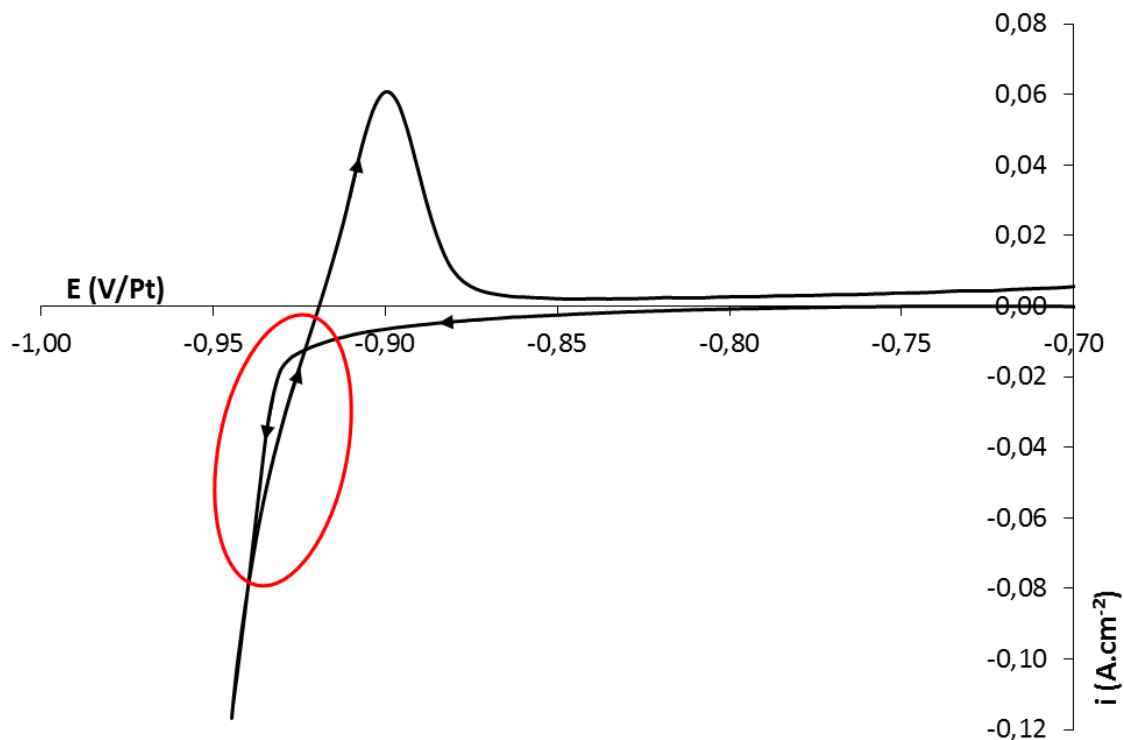
### IV.2.1. Phénomène de nucléation

L'étude du phénomène de nucléation du zirconium permet d'acquérir des informations sur la phase initiale d'une électrolyse. Ces informations sont importantes pour optimiser les conditions d'électrodépôt telles que la température, la concentration. Les phénomènes de nucléation du zirconium ont été étudiés en utilisant la voltampérométrie cyclique, la chronopotentiométrie, la voltampérométrie à vague carrée et la chronoampérométrie.

#### IV.2.1.1. Mise en évidence

##### IV.2.1.1.1. Voltampérométrie cyclique

La Figure IV-11 représente un voltampérogramme cyclique du système LiF-NaF-ZrF<sub>4</sub> ( $m_0 = 0,17 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) tracé à 100 mV.s<sup>-1</sup> et 710 °C sur une électrode d'argent.



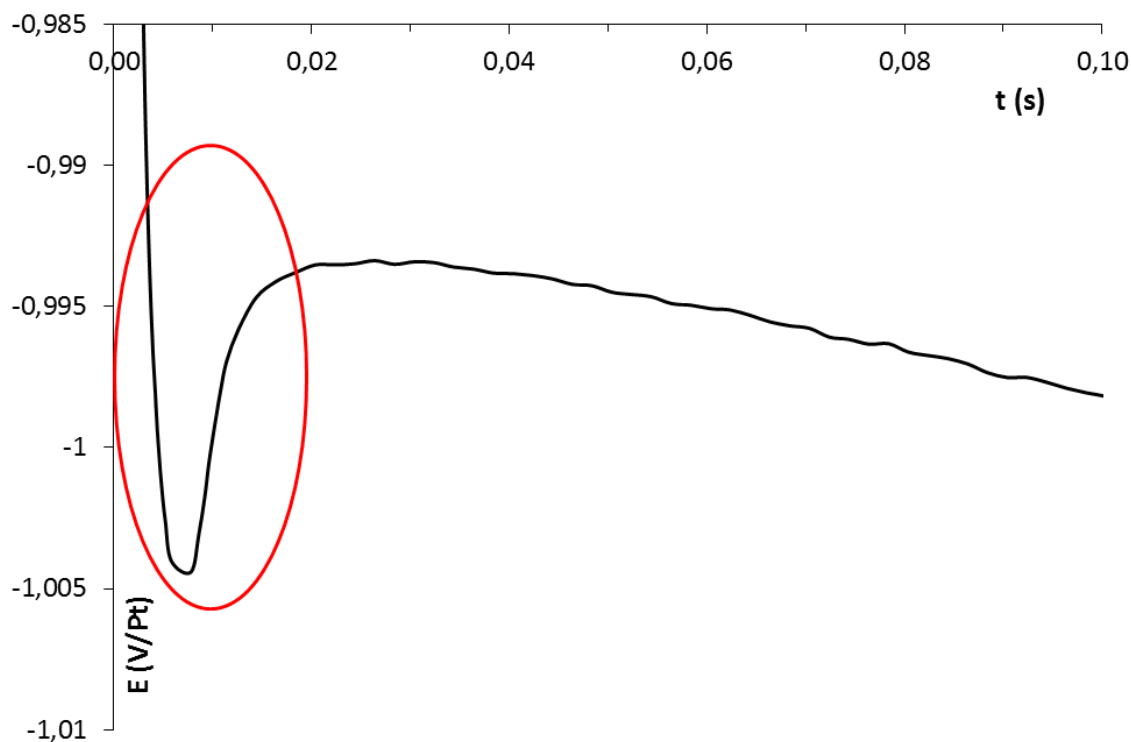
**Figure IV-11 : Voltampérogramme cyclique illustrant le phénomène de « cross over » pour le système  $\text{LiF-NaF-ZrF}_4$  ( $m_0 = 0,17 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) à  $100 \text{ mV.s}^{-1}$  et  $710 \text{ }^\circ\text{C}$ .**

***El. de travail : Ag ( $S = 0,36 \text{ cm}^2$ ) ; El. auxiliaire : carbone vitreux ; El. de référence : Pt***

Ce voltampérogramme présente un croisement du signal lors du balayage du potentiel en sens direct et indirect, appelé « cross over ». Sa présence est due à l'irréversibilité du phénomène de nucléation ayant lieu lors de la formation d'une phase métallique [9].

#### IV.2.1.1.2. Chronopotentiométrie

La Figure IV-12 représente un chronopotentiogramme obtenu sur une électrode d'argent dans  $\text{LiF-NaF-ZrF}_4$  ( $m_0 = 0,06 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) à  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  et à  $-60 \text{ mA}$ .



**Figure IV-12 : Chronopotentiogramme illustrant le phénomène de nucléation dans le système LiF-NaF-ZrF<sub>4</sub> ( $m_0 = 0,06 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) à  $-60 \text{ mA}$  et  $750^\circ\text{C}$ .**

**El. de travail : Ag ( $S = 0,30 \text{ cm}^2$ ) ; El. auxiliaire : carbone vitreux ; El. de référence : Pt**

Le pic observé au début de l'impulsion est lié au phénomène de nucléation [10–13], provenant d'une surtension nécessaire à la formation des premiers nucléi de zirconium.

#### IV.2.1.1.3. Voltampérométrie à vague carrée

La Figure IV-5 (§. IV.1.3), représentant un voltampérogramme à vague carrée en réduction du système LiF-NaF-ZrF<sub>4</sub> ( $m_0 = 0,06 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) à  $750^\circ\text{C}$  et à une fréquence de balayage de  $16\text{Hz}$ , montre un pic de réduction dissymétrique lié aux phénomènes irréversibles de cristallisation conduisant à une surtension de nucléation,  $\eta$  [1, 6, 7]. Cette dernière peut être évaluée en mesurant les deux demi-largeurs à mi-hauteur,  $W_L$  et  $W_R$  (cf. Figure IV-5) du pic cathodique [14] selon l'équation :

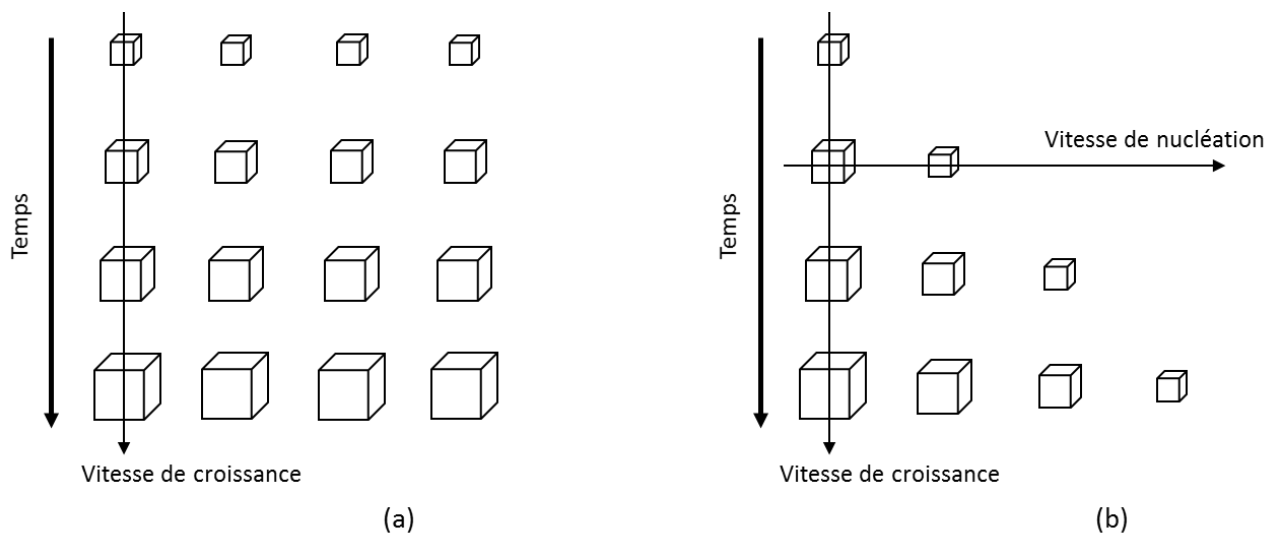
$$\eta = 2(W_L - W_R) \quad \text{Eq. IV-19}$$

Pour le zirconium, une surtension de  $50 \text{ mV}$  a été obtenue. Ce résultat est du même ordre de grandeur que la surtension de nucléation d'autres métaux déterminée par voltampérométrie à vague carrée [14] ou par chronopotentiométrie [10, 11].

### IV.2.1.2. Étude par chronoampérométrie

#### IV.2.1.2.1. Détermination du mode de nucléation

Il existe deux modes de nucléation : la nucléation instantanée et la nucléation progressive. La Figure IV-13 illustre l'évolution du dépôt pour une nucléation instantanée et progressive.

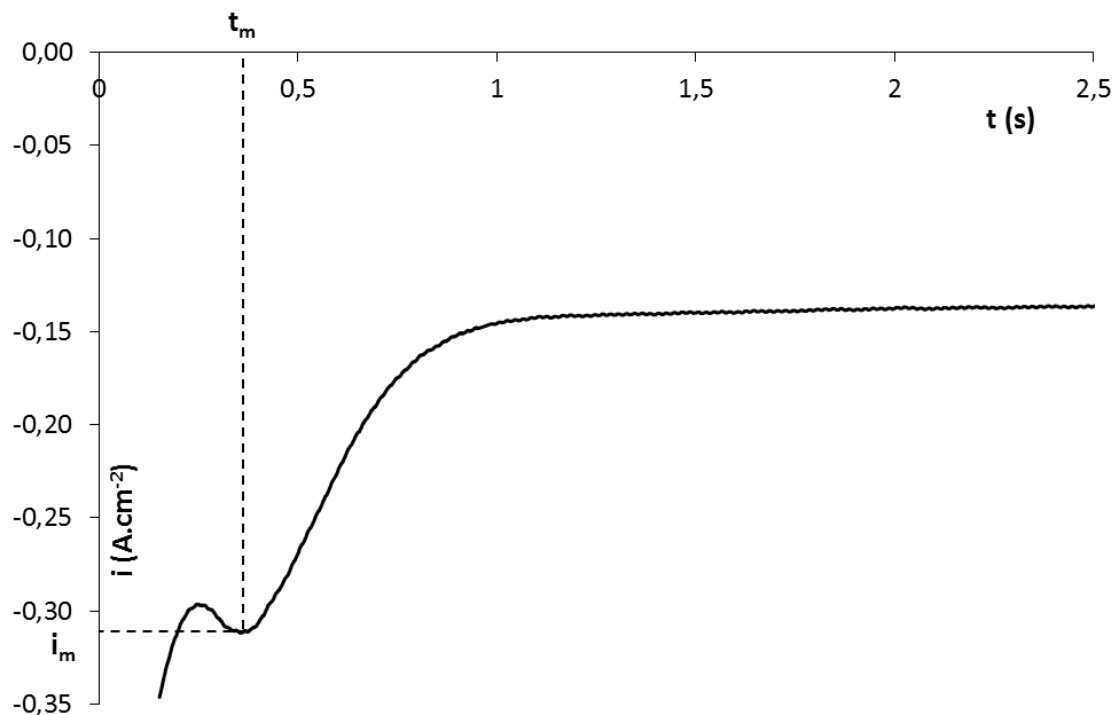


**Figure IV-13 : Schéma illustrant l'évolution du dépôt pour une nucléation instantanée (a) et progressive (b)**

Dans le cas de la nucléation instantanée, dès le début de l'électrolyse, les nucléi sont tous formés et croissent au cours du temps. La croissance globale des nucléi est donc contrôlée par la vitesse de croissance, qui représente l'évolution de la taille des nucléi dans le temps. À contrario, la nucléation progressive se caractérise par une formation continue de nucléi au cours du temps. La croissance globale des nucléi est alors contrôlée par deux vitesses : la vitesse de nucléation correspondant au nombre de nucléi formés en fonction du temps et la vitesse de croissance.

La chronoampérométrie permet de déterminer le mode de nucléation, le mode de croissance des cristaux et la géométrie des nucléi [9, 12, 15–18]. Une série de chronoampérogrammes sur électrode d'argent dans le système LiF-NaF-ZrF<sub>4</sub> ( $m_0 = 0,17 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) à différents potentiels imposés et températures a été effectuée. La Figure IV-14 montre un chronoampérogramme typique du système LiF-NaF-ZrF<sub>4</sub> ( $m_0 = 0,17 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) à 690 °C et en imposant un potentiel de  $-0,969 \text{ V/Pt}$ .





**Figure IV-14 : Chronoampérogramme à  $-0,969$  V/Pt dans le système  $\text{LiF-NaF-ZrF}_4$  ( $m_0 = 0,17$  mol.kg $^{-1}$ ) à  $690$  °C.**

*El. de travail : Ag ( $S = 0,31$  cm $^2$ ) ; El. auxiliaire : carbone vitreux ; El. de référence : Pt*

Ce chronoampérogramme se décompose en trois parties comme décrit dans le Chapitre III (§. III.2.1.5.1) où les coordonnées ( $t_m$ ;  $I_m$ ) peuvent être déterminées. Il a été observé qu'une augmentation du potentiel imposé conduisait à une diminution de  $t_m$  et une augmentation de  $I_m$ .

Dans la partie II des chronoampérogrammes (entre 0,27 et 0,38 s) dans le cas de la Figure IV-14, donc pour des temps très courts, l'intensité du courant suit une relation du type [15] :

$$i(t) = \alpha t^x \quad \text{Eq. IV-20}$$

où  $\alpha$  et  $x$  dépendent du mode de nucléation, de la géométrie des nucléi et du phénomène limitant la croissance des cristaux.

En considérant la formation de nucléi hémisphériques avec une croissance tri-dimensionnelle et limitée par la diffusion, le paramètre  $x$  est de  $1/2$  pour une nucléation instantanée et de  $3/2$  pour une nucléation progressive [19]. La Figure IV-15 illustre la variation de la densité de courant en fonction de  $t^{3/2}$ .

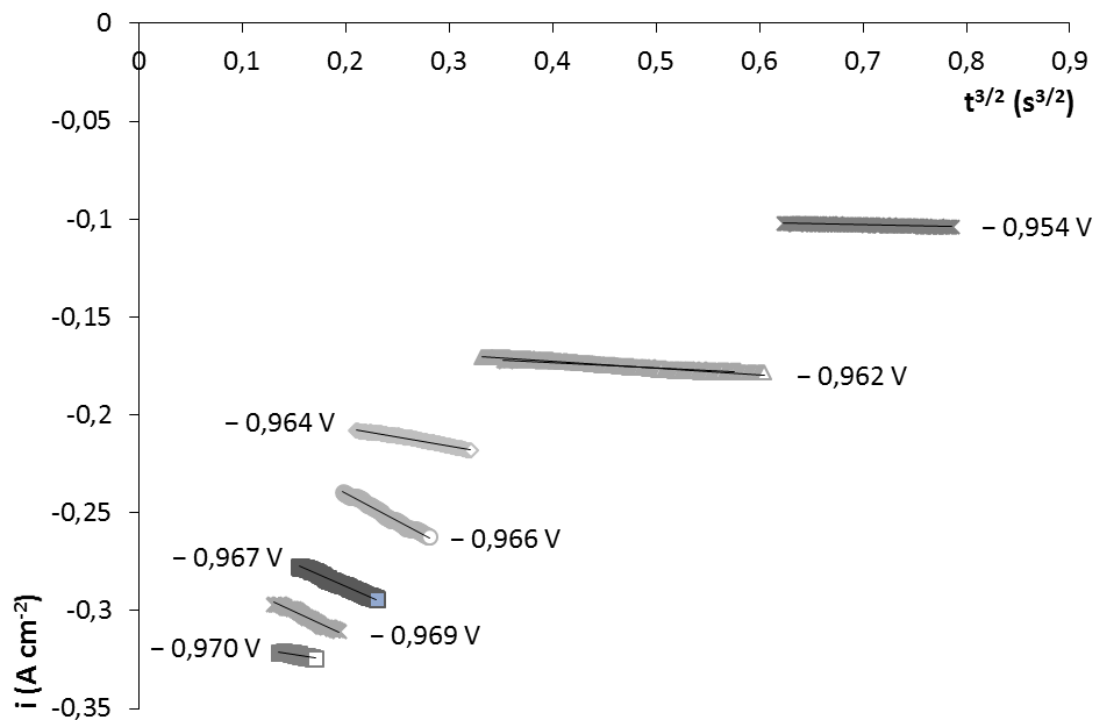


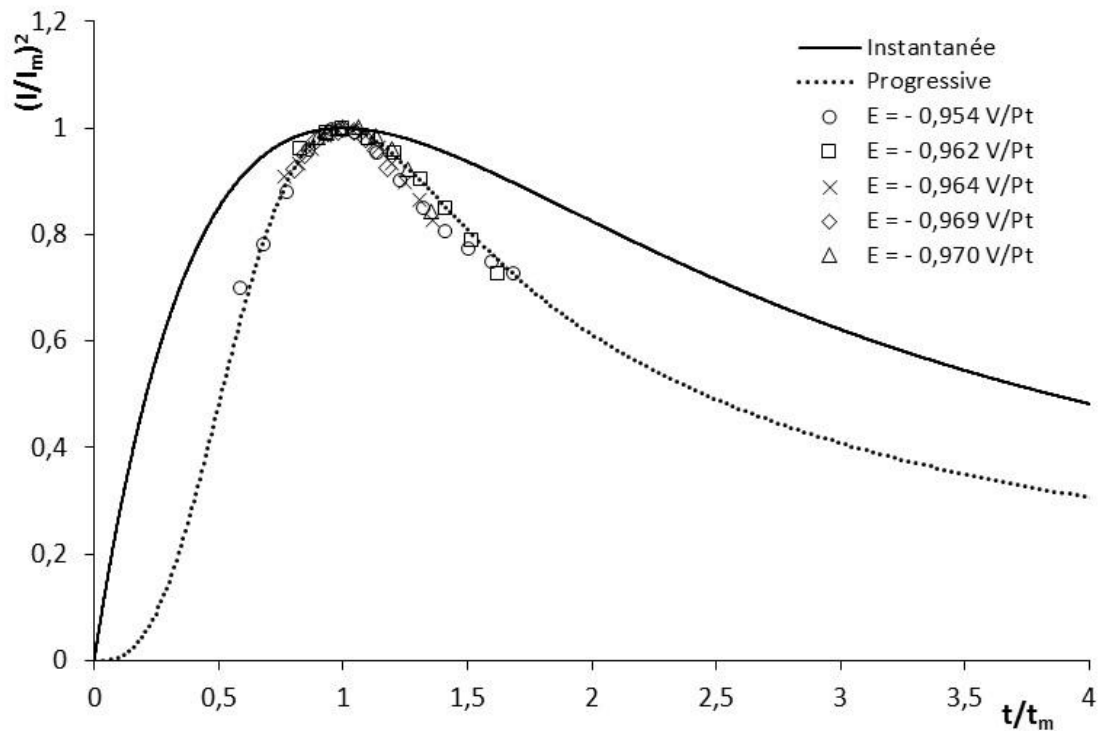
Figure IV-15 : Tracés de  $i = at^{3/2}$  en fonction du potentiel imposé

Une relation de proportionnalité est observée entre  $i$  et  $t^{3/2}$ . La nucléation du zirconium est donc supposée progressive et à trois dimensions. La croissance est quant à elle limitée par la diffusion du Zr(IV) en solution.

Afin de confirmer le mode de nucléation progressif, les données expérimentales sont comparées à des modèles théoriques adimensionnels élaborés par Scharifker *et al.* [15] dans le cas d'une nucléation tri-dimensionnelle dont la croissance est contrôlée par la diffusion. Ces modèles adimensionnels ont été établis à partir des coordonnées  $I_m$  et  $t_m$  du pic des chronoampérogrammes selon l'équation III-11 dans le cas de la nucléation instantanée et l'équation III-15 dans le cas de la nucléation progressive (Chapitre III, §. III.2.1.5). L'équation adimensionnelle pour une nucléation progressive est rappelée ci-dessous :

$$\left(\frac{I}{I_m}\right)^2 = \frac{1,2254}{t/t_m} \left\{ 1 - \exp \left[ -2,3367 \left(\frac{t}{t_m}\right)^2 \right] \right\}^2 \quad \text{Eq. IV-21}$$

La Figure IV-16 représente les courbes adimensionnelles expérimentales  $\left(\frac{I}{I_m}\right)^2 = f\left(\frac{t}{t_m}\right)$  obtenues à partir des chronoampérogrammes tracés sur électrode d'argent en imposant différents potentiels et les courbes adimensionnelles théoriques pour chaque type de nucléation.

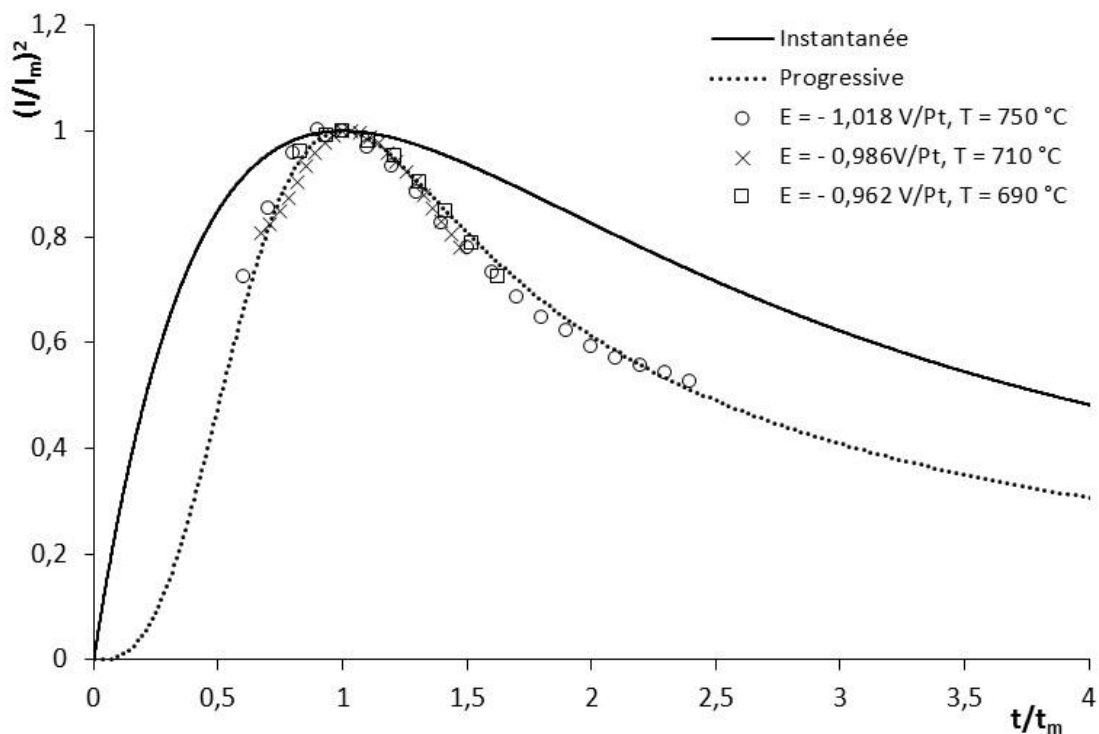


**Figure IV-16 : Comparaison des chronoampérogrammes tracés en adimensionnel avec les modèles théoriques pour différents potentiels imposés dans le système  $\text{LiF-NaF-ZrF}_4$  ( $m_0 = 0,17 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) à  $690 \text{ }^\circ\text{C}$ .**

*El. de travail : Ag ; El. auxiliaire : carbone vitreux ; El. de référence : Pt*

Ces résultats montrent que quel que soit le potentiel imposé, les données expérimentales se superposent au modèle théorique de la nucléation progressive, confirmant les résultats de la Figure IV-15.

La même méthodologie a été appliquée pour des chronoampérogrammes tracés à différentes températures (cf. Figure IV-17).



**Figure IV-17 : Comparaison des chronoampérogrammes tracés en adimensionnel avec les modèles théoriques pour différents potentiels imposés et températures dans le système  $\text{LiF-NaF-ZrF}_4$  ( $m_0 = 0,17 \text{ mol.kg}^{-1}$ ).**

***El. de travail : Ag ; El. auxiliaire : carbone vitreux ; El. de référence : Pt***

Les données expérimentales sont également confondues au modèle théorique de nucléation progressive, montrant que la température n'a pas d'influence sur le mode de nucléation.

En conclusion, la nucléation du zirconium est progressive quels que soient la température et le potentiel imposé. La croissance cristalline s'effectue dans les trois dimensions et est limitée par la diffusion des ions  $\text{Zr(IV)}$  en solution.

#### IV.2.1.2.2. Détermination de la vitesse de germination, $AN_0$

Dans le cas d'une nucléation progressive, il est possible de déterminer la vitesse de germination,  $AN_0$ , pour des temps d'électrolyse très courts et à différents potentiels en appliquant les équations III-16 et III-17 (Chapitre III, §. III.2.1.5). Les valeurs de la vitesse de germination obtenues à une température de  $690 \text{ °C}$  et une concentration en ions  $\text{Zr(IV)}$  de  $0,17 \text{ mol.kg}^{-1}$  sont rassemblées dans le Tableau IV-3.

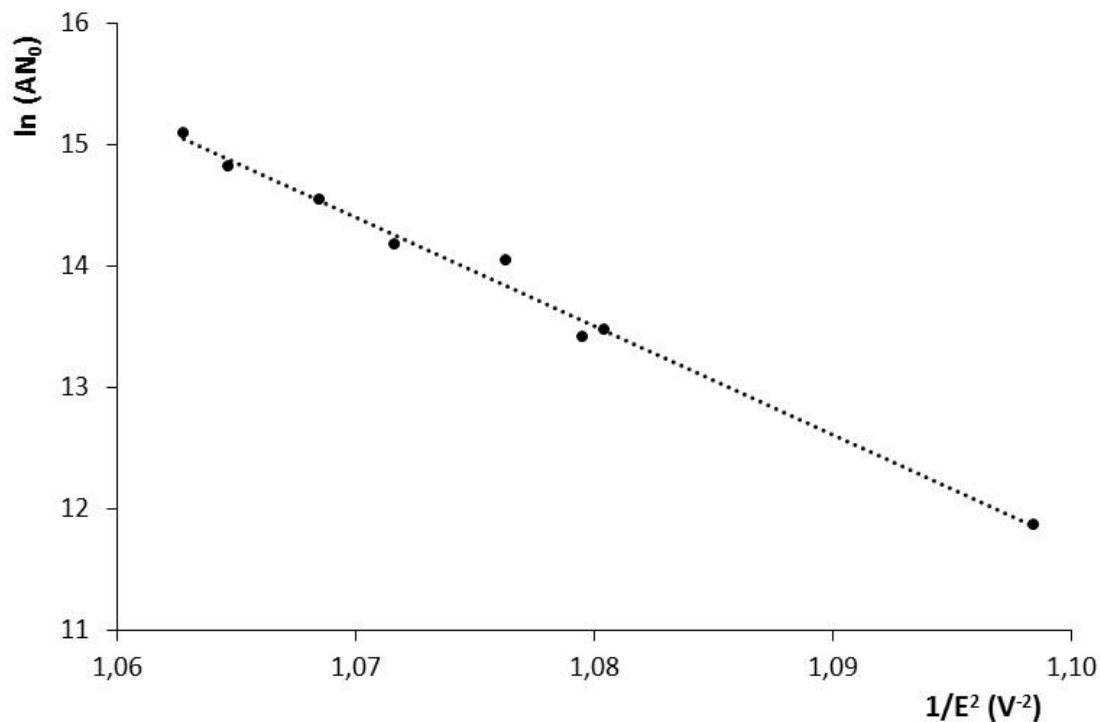
<b>E</b> (V/Pt)	<b>t<sub>m</sub></b> (s)	<b>i<sub>m</sub></b> (A.cm <sup>-2</sup> )	<b>10<sup>-5</sup> AN<sub>0</sub></b> (cm <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )
-0,954	1,55	-0,127	1,42
-0,962	0,693	-0,178	7,14
-0,962	0,716	-0,179	6,69
-0,964	0,520	-0,221	12,7
-0,966	0,487	-0,270	14,5
-0,967	0,405	-0,297	20,9
-0,969	0,355	-0,312	27,2
-0,970	0,309	-0,324	36,0

**Tableau IV-3 : Influence du potentiel imposé sur la vitesse de germination dans le système LiF-NaF-ZrF<sub>4</sub> (m<sub>0</sub> = 0,17 mol.kg<sup>-1</sup>) à 690 °C.**

*El. de travail : Ag ; El. auxiliaire : carbone vitreux ; El. de référence : Pt*

La vitesse de germination, et par conséquent le nombre de nucléi formés, augmente avec le potentiel imposé.

La Figure IV-18 montre qu'il existe une relation de linéarité entre le logarithme népérien de la vitesse de germination et l'inverse de la racine carrée du potentiel imposé dans LiF-NaF-ZrF<sub>4</sub> (m<sub>0</sub> = 0,17 mol.kg<sup>-1</sup>) à 690 °C.



**Figure IV-18 : Relation linéaire entre le logarithme de la vitesse de germination et l'inverse de la racine carrée du potentiel imposé dans le système LiF-NaF-ZrF<sub>4</sub> ( $m_0 = 0,17 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) à 690 °C**

Elle confirme les résultats théoriques attendus pour une nucléation tri-dimensionnelle, obtenus par Erdey-Gruz et Volmer [20], vérifiés par Chamelot *et al.* [16], Massot *et al.* [17, 21], Bieber *et al.* [18], respectivement sur l'étude de la nucléation du niobium, du carbone, du tantale et du silicium. L'équation de la droite de la Figure IV-18 est :

$$\ln(AN_0) = 110,1 - \frac{89,4}{E^2} \quad \text{Eq. IV-22}$$

#### IV.2.1.3. Conclusions

La nucléation du zirconium est progressive, ce qui se traduit par la formation de nouveaux cristaux tout au long de l'électrolyse, permettant d'envisager l'utilisation d'une électrolyse à courant continu pour la réalisation des dépôts. En raison de la compétition entre les vitesses de germination et de croissance, il a été montré par Massot *et al.* [17] qu'une vitesse de germination suffisamment élevée est nécessaire. Il est également préférable d'avoir une température et une concentration assez élevées. La surtension doit également être convenable tout en s'assurant de rester dans le régime d'activation lors des électrolyses afin de minimiser l'effet de la diffusion.

## IV.2.2. Étude des conditions de dépôt de zirconium

Cette partie consiste à étudier l'influence des paramètres opératoires sur la morphologie du dépôt afin de sélectionner les conditions optimales pour la récupération d'un dépôt de zirconium pur et adhérent à l'électrode.

### IV.2.2.1. Intensité limite de diffusion

L'intensité limite de diffusion de la réduction des ions zirconium (IV) est un paramètre clé lors de la réalisation d'un dépôt métallique en mode galvanostatique. Dans le cadre de ce travail, il a été posé comme convention de ne pas dépasser un tiers du courant limite de diffusion lors de la réalisation des dépôts de zirconium afin d'éviter la limitation de la réaction de dépôt par la diffusion et les réactions secondaires non désirées.

En général, l'intensité limite de diffusion est déterminée en réalisant les points de polarisation c'est-à-dire en mesurant la densité de courant lors de microélectrolyses effectuées à potentiel imposé. Les résultats ainsi obtenus sont comparés à un voltampérogramme linéaire réalisé pour une vitesse de balayage en potentiel de  $1 \text{ mV.s}^{-1}$ . Ces courbes sont représentées dans la Figure IV-19 pour le système  $\text{LiF-NaF-ZrF}_4$  ( $m_0 = 0,06 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) à  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ .

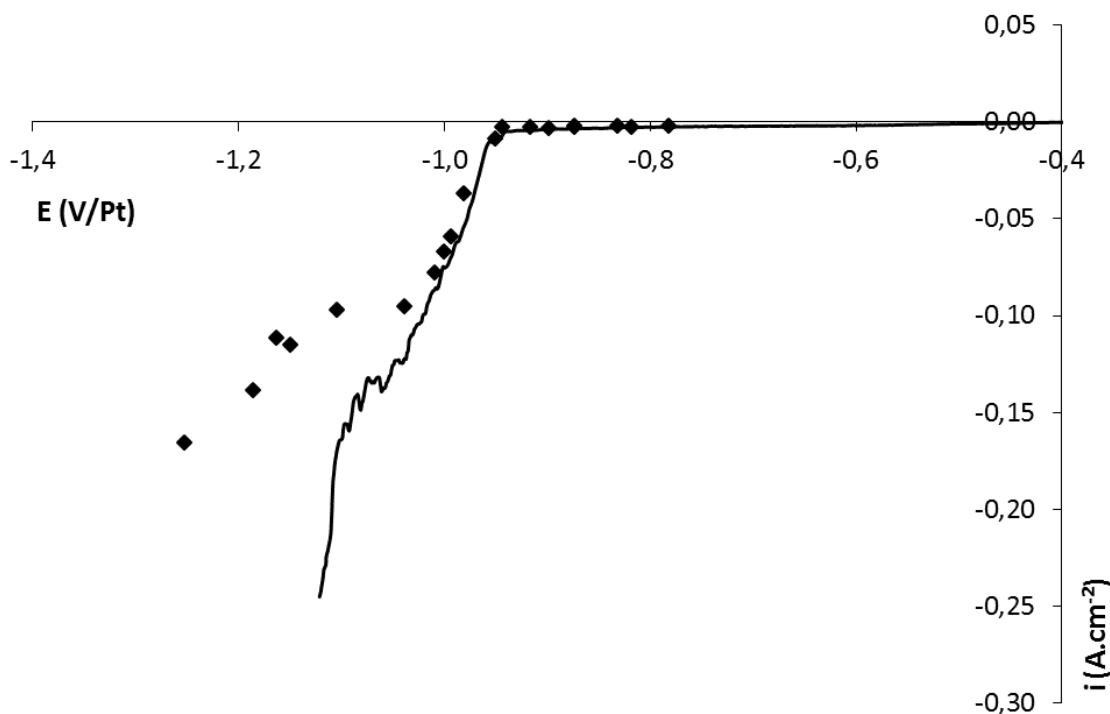


Figure IV-19 : Comparaison de la voltampérométrie linéaire à  $1 \text{ mV.s}^{-1}$  et des points de polarisation du système  $\text{LiF-NaF-ZrF}_4$  ( $m_0 = 0,06 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) à  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ .

El. de travail : Ag ( $S = 0,35 \text{ cm}^2$ ) ; El. auxiliaire : carbone vitreux ; El. de référence : Pt

La Figure IV-19 montre que la courbe obtenue par voltampérométrie linéaire en réduction à  $1 \text{ mV.s}^{-1}$  ne se superpose pas aux points de polarisation. La densité de courant limite de diffusion est surestimée en utilisant la technique de voltampérométrie linéaire à  $1 \text{ mV.s}^{-1}$  : l'état stationnaire n'est donc pas atteint. La densité de courant limite de diffusion a donc été déterminée à partir des points de polarisation sur la Figure IV-19 et vaut à  $750 \text{ °C}$  :

$$i_{\text{lim}} = - 1,58 \text{ A. cm}^{-2}. \text{ mol}^{-1}. \text{ kg} \quad \text{Eq. IV-23}$$

En s'appuyant sur la mesure du courant limite de diffusion, l'épaisseur de la couche limite de diffusion peut être obtenue grâce à l'expression suivante :

$$\delta = n\mathcal{F} \frac{D}{i_{\text{lim}}} C \quad \text{Eq. IV-24}$$

Le Tableau IV-4 rassemble les valeurs de l'épaisseur de la couche limite de diffusion du système LiF-NaF-ZrF<sub>4</sub> ( $m_0 = 0,17 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) en fonction de la température.

T (°C)	δ (μm)
750	45
800	41
850	39

**Tableau IV-4 : Influence de la température sur l'épaisseur de la couche limite de diffusion du milieu LiF-NaF-ZrF<sub>4</sub> ( $m_0 = 0,17 \text{ mol.kg}^{-1}$ )**

Comme attendu, l'épaisseur de la couche limite de diffusion diminue avec l'élévation de la température, en raison de la diminution de la viscosité du bain.

#### IV.2.2.2. Conditions opératoires et rendements faradiques

Pour chaque substrat (zirconium, carbone graphite et acier XC48), les dépôts ont été réalisés en fixant une quantité de métal déposé théorique qui dépend de l'intensité du courant imposée et de la durée de l'électrolyse, soit 200 mg. Les durées des électrolyses pour des intensités de courant données ont pu être déterminées à l'aide de la loi Faraday :

$$t = \frac{n\mathcal{F}m_{\text{th}}}{M \times I} \quad \text{Eq. IV-25}$$

avec  $m_{\text{th}}$ , la masse théorique déposée (g) et  $M$ , la masse molaire du métal déposé ( $\text{g.mol}^{-1}$ ).

Le Tableau IV-5 regroupe les densités de courant et les temps des électrolyses des dépôts effectués sur les différents substrats à  $750 \text{ °C}$ .



<b>i</b> ( $A.cm^{-2}$ )	<b>t</b>
- 0,035	5h13
- 0,11	2h44
- 0,17	1h03

**Tableau IV-5 : Conditions des électrolyses**

Après électrolyse, les cathodes sont recouvertes de sels comme le montre la Figure IV-20. Elles subissent donc un nettoyage aux ultrasons dans une solution d'eau ultra pure à température ambiante pour une durée comprise entre 17 h et 43 h. Les dépôts sont retirés du bain à ultrason lorsque la présence de sel n'est plus visible à l'œil nu.



**Figure IV-20 : Photo d'un dépôt de zirconium sur une cathode en zirconium (a) avant et (b) après nettoyage aux ultrasons**

Dans le cas du substrat en acier XC48, il a été constaté que le dépôt se détachait de l'électrode en raison d'une mauvaise adhérence de ce dernier, ce qui le rend peu intéressant pour cette étude. L'acier XC48 a donc été exclu des études de dépôt électrolytique du zirconium.

Des analyses ICP-AES ont ensuite été réalisées sur les dépôts de zirconium préalablement dissous dans une solution d'acide fluorhydrique 3 M et d'acide nitrique 3 M. Les éléments sodium, lithium et zirconium ont été dosés. Les masses brutes de ces éléments sont rassemblées dans le Tableau IV-6 pour les dépôts de zirconium réalisés à  $- 35 mA.cm^{-2}$  sur une cathode en graphite et en zirconium.

Matériau	Masse brute donnée par ICP-AES (mg)		
	Zr	Li	Na
Zr	218	0,26	1,72
Graphite	219	0,93	2,06

**Tableau IV-6 : Masses brutes de zirconium, lithium et sodium obtenues par analyse ICP-AES des dépôts de zirconium réalisés à  $-0,035 \text{ A.cm}^{-2}$  sur différents substrats**

Les analyses ICP-AES ont mis en évidence la présence de sodium et de lithium montrant la présence de sels résiduels dans les dépôts. Elles ont ainsi permis de déterminer l'efficacité du nettoyage aux ultrasons des cathodes :

$$\text{Efficacité} = \frac{(m_{\text{LiF-NaF-ZrF}_4})_{\text{ICP}}}{m_{\text{exp}} - m_{\text{th}}} \quad \text{Eq. IV-26}$$

avec  $m_{\text{exp}}$ , la masse expérimentale (g) et  $(m_{\text{LiF-NaF-ZrF}_4})_{\text{ICP}}$ , la masse de sel déterminée par les analyses ICP-AES (g) défini par l'expression suivante :

$$(m_{\text{LiF-NaF-ZrF}_4})_{\text{ICP}} = m_{\text{LiF-NaF}} \times \left( 1 + \frac{w_{\text{ZrF}_4}}{1 - w_{\text{ZrF}_4}} \right) \quad \text{Eq. IV-27}$$

avec  $m_{\text{LiF-NaF}}$ , la masse de LiF-NaF déterminée à partir des masses de sodium et de lithium obtenues par les analyses ICP-AES (g),  $w_{\text{ZrF}_4}$ , la fraction massique en fluorure de zirconium dans le milieu LiF-NaF-ZrF<sub>4</sub> obtenu à partir des analyses ICP-AES de prélèvements salins après les électrolyses.

L'efficacité des ultrasons pour l'élimination du sel recouvrant les cathodes est estimée à  $(87 \pm 6) \%$ , ce qui rend le milieu LiF-NaF attrayant pour la récupération de zirconium métallique. En prenant en compte la masse de sels dans les dépôts de zirconium, les rendements faradiques cathodiques,  $R_f$ , ont pu être estimés :

$$R_f = \frac{m_{\text{exp}} - (m_{\text{LiF-NaF-ZrF}_4})_{\text{ICP}}}{m_{\text{th}}} \quad \text{Eq. IV-28}$$

Les incertitudes des rendements faradiques ont été déterminées en tenant compte des incertitudes des analyses ICP-AES, des dilutions, des dissolutions et des pesées. Les valeurs des rendements faradiques cathodiques ainsi obtenues sont présentées dans le Tableau IV-7.

Matériau	$R_f$ (%)
Zr	$100 \pm 6 \%$
Graphite	$100 \pm 7 \%$

**Tableau IV-7 : Rendements faradiques des électrolyses à  $-0,035 \text{ A.cm}^{-2}$  pour différents substrats à  $750 \text{ }^\circ\text{C}$**

Les rendements faradiques obtenus sont de l'ordre de 100 % pour des cathodes en zirconium et graphite pour une densité de courant de  $-35 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Les rendements faradiques obtenus sont supérieurs à ceux fournis par Kiporous *et al.* [22] qui sont en moyenne de 25 % dans le système  $\text{LiF-NaF-ZrF}_4$  ( $0,31 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) à  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  pour des densités de courant comprises entre  $0,03$  et  $0,12 \text{ A.cm}^{-2}$ .

Il est également intéressant d'étudier la pureté du dépôt de zirconium et notamment la pollution en oxygène. Une analyse EDS d'un dépôt de zirconium sur une cathode en carbone graphite a donc été effectuée comme l'illustre la Figure IV-21.

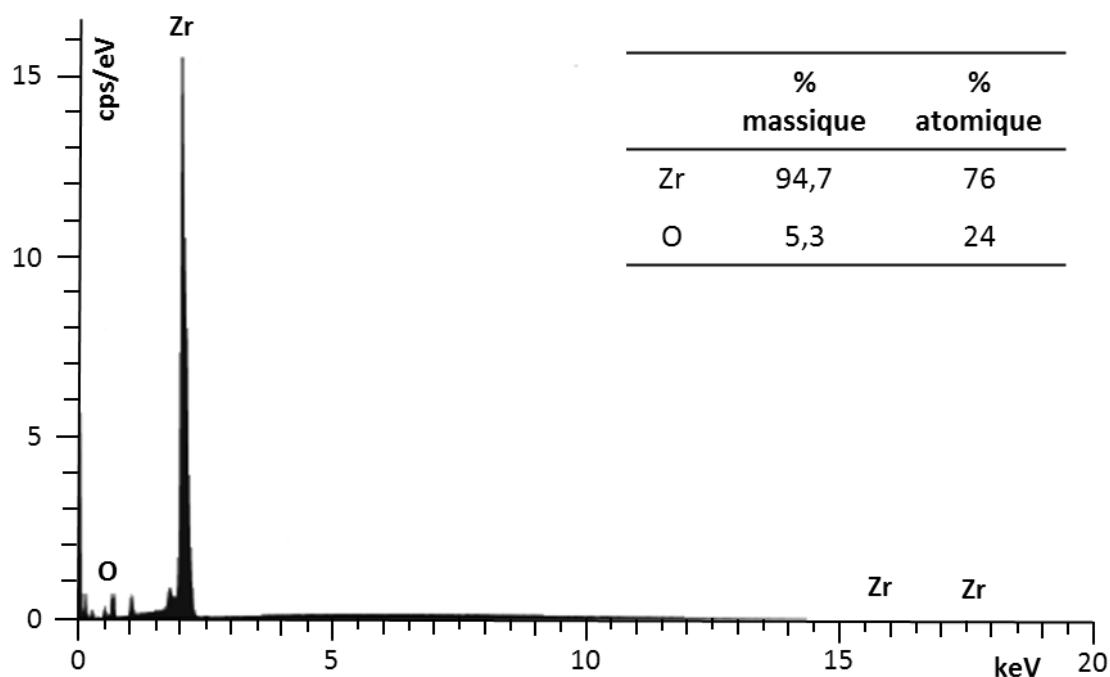


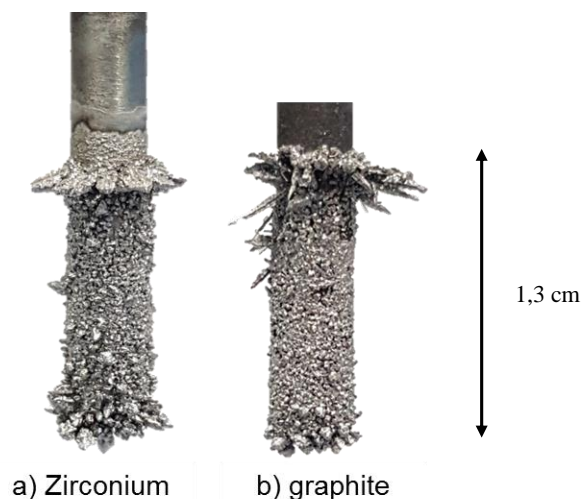
Figure IV-21 : Analyse EDS d'un dépôt de zirconium sur carbone graphite

L'analyse EDS montre la présence d'oxygène (24 % atomique) en plus du zirconium. Selon la bibliographie, la limite de solubilité de l'oxygène dans le zirconium métallique (phase  $\alpha$ ) est de l'ordre de 28 % atomique, soit approximativement la valeur trouvée dans notre échantillon [23, 24]. L'oxygène pourrait ainsi provenir de la mise en contact du dépôt avec l'atmosphère lors des analyses MEB.

### IV.2.2.3. Sélection des conditions opératoires

#### IV.2.2.3.1. Influence du substrat

La Figure IV-22 présente une photographie de dépôts de zirconium obtenus à une densité de courant de  $-35 \text{ mA.cm}^{-2}$  dans le milieu  $\text{LiF-NaF-ZrF}_4$  ( $m_0 = 1,96 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) à  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  sur des barreaux cylindriques en zirconium et en graphite.

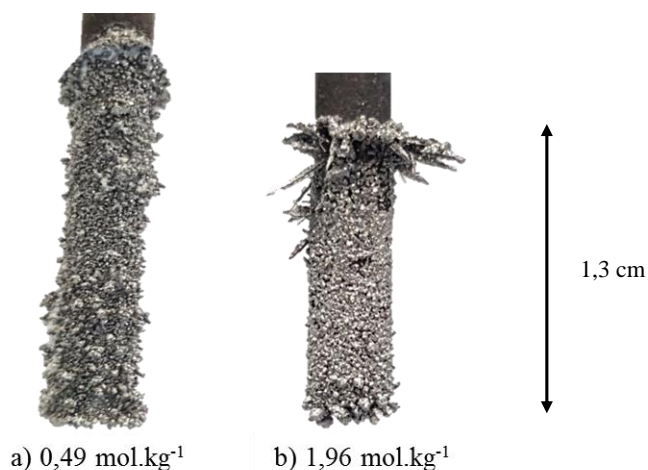


**Figure IV-22 : Photographies de dépôts de zirconium sur différents substrats à  $-0,035 \text{ A.cm}^{-2}$  pendant environ 5 heures dans  $\text{LiF-NaF-ZrF}_4$  ( $m_0 = 1,96 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) à  $750 \text{ }^\circ\text{C}$**

On peut voir sur ces images que le substrat n'entraîne pas de différence significative sur la densité et la compacité du dépôt. En revanche, le coût du zirconium est plus élevé que celui du carbone graphite. Le substrat ainsi sélectionné pour la suite des expérimentations est donc le carbone graphite.

#### IV.2.2.3.2. Influence de la concentration

Des dépôts de zirconium obtenus sur carbone graphite avec une densité de courant égale à  $-35 \text{ mA.cm}^{-2}$  dans le milieu  $\text{LiF-NaF-ZrF}_4$  à  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  et pour des molalités en  $\text{ZrF}_4$  comprises entre  $0,49$  et  $1,96 \text{ mol.kg}^{-1}$  sont présentés dans la Figure IV-23.



**Figure IV-23 : Photographies de dépôt de zirconium sur carbone graphite à  $-0,035 \text{ A.cm}^{-2}$  à  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  dans  $\text{LiF-NaF-ZrF}_4$  à différentes molalités en  $\text{ZrF}_4$**

La morphologie du dépôt est influencée par la variation de la concentration en  $ZrF_4$  en solution. En effet, une élévation de la concentration semble entraîner une diminution de la rugosité du dépôt. Cette observation est également en accord avec l'étude de nucléation puisqu'une élévation de la concentration conduit à une augmentation du nombre de nucléi formés et donc à une meilleure compacité. L'augmentation de la concentration présente donc un atout dans le contexte de cette étude en permettant d'augmenter la quantité déposée tout en diminuant la rugosité du dépôt. Elle permet également d'avoir une intensité limite de diffusion plus importante et donc de réduire l'effet du phénomène de diffusion.

#### IV.2.2.3.3. Influence de la densité de courant

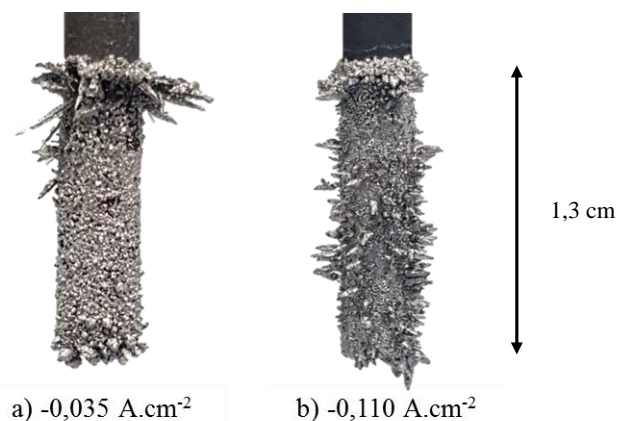
Des électrolyses ont été réalisées pour des densités de courant comprises entre  $-35 \text{ mA.cm}^{-2}$  et  $-220 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Les rendements faradiques ont été déterminés pour différentes densités de courant avec la méthodologie décrite précédemment (§. IV.2.2.2) et les valeurs sont rassemblées dans le Tableau IV-8.

$i$ ( $A.cm^{-2}$ )	$\frac{i}{i_{lim}}$	$R_f$ (%)
-0,035	1 %	$100 \pm 7 \%$
-0,11	4 %	$100 \pm 7 \%$
-0,17	6 %	$100 \pm 8 \%$

**Tableau IV-8 : Rendements faradiques des électrolyses sur une cathode en graphite à différentes densités de courant à 750 °C**

Les rendements faradiques ainsi obtenus sont de l'ordre de 100 % pour des densités de courant inférieures ou égales à  $-170 \text{ mA.cm}^{-2}$ . En revanche, les rendements sont plus faibles pour des densités de courant supérieures à  $-170 \text{ mA.cm}^{-2}$ , en raison d'une mauvaise adhérence des dépôts de zirconium à l'électrode.

La Figure IV-24 présente une photographie de dépôts de zirconium effectués pour des densités de courant comprises entre  $-35 \text{ mA.cm}^{-2}$  et  $-110 \text{ mA.cm}^{-2}$  dans le milieu  $LiF-NaF-ZrF_4$  ( $m_0 = 1,96 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) à 750 °C sur carbone graphite.



**Figure IV-24 : Photographies de dépôts de zirconium sur carbone graphite à deux densités de courant dans  $\text{LiF-NaF-ZrF}_4$  ( $m_0 = 1,96 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) à  $750 \text{ }^\circ\text{C}$**

La Figure IV-24 montre une forte influence de la densité de courant sur la morphologie du dépôt. En effet, pour des faibles densités de courant ( $-35 \text{ mA.cm}^{-2}$ ), le dépôt est moins dendritique qu'à densité de courant plus élevée ( $-110 \text{ mA.cm}^{-2}$ ). De plus, l'effet de la densité de courant par rapport à l'effet de la concentration est plus important sur la morphologie du dépôt de zirconium. L'augmentation de la densité de courant entraîne donc une augmentation de la rugosité du dépôt de zirconium. Cette observation, en accord avec l'étude du phénomène de nucléation du zirconium (§. IV.2.1.2), a déjà été mise en évidence sur le silicium métal et le niobium par exemple en milieux de sels fondus [10, 25].

Dans le cadre du recyclage du zirconium, l'objectif est de récupérer le zirconium déposé à la cathode. Il est donc préférable d'obtenir un dépôt adhérent et divisé (dendritique). Dans ces conditions, il est donc plus judicieux d'effectuer des dépôts de zirconium en utilisant des densités de courant compris entre  $-0,10$  et  $-0,17 \text{ A.cm}^{-2}$ .

#### IV.2.2.3.4. Influence de la quantité déposée

Après avoir sélectionné la température ( $750 \text{ }^\circ\text{C}$ ), la concentration ( $1,96 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) et le substrat (graphite), il est intéressant de voir l'influence de la quantité de matière déposée sur l'adhérence et la rugosité du dépôt de zirconium.

La Figure IV-25 illustre l'aspect macroscopique des dépôts de zirconium réalisés pour des quantités d'électricité croissantes correspondant à des masses de zirconium déposées théoriques de 0,2, 0,4 et 0,6 g. Ces dépôts ont été obtenus pour une densité de courant constante tout en faisant varier la durée des électrolyses.



*Figure IV-25 : Photographies de dépôts de zirconium sur carbone graphite pour différentes quantités d'électricité dans  $\text{LiF-NaF-ZrF}_4$  ( $m_0 = 1,96 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) à  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  pour une densité de courant constante de  $-0,10 \text{ A.cm}^{-2}$*

La Figure IV-25 montre une bonne adhérence du dépôt sur carbone graphite quelle que soit la charge imposée et met en évidence un dépôt de plus en plus dendritique avec l'augmentation de la quantité de matière déposée. La quantité de matière déposée amplifie donc l'effet du phénomène limitant de l'électrodéposition du zirconium, qui est la diffusion des ions  $\text{Zr(IV)}$  en solution. Cependant, les rendements faradiques sont de l'ordre de 100 % quelle que soit la charge imposée.

### IV.3. CONCLUSIONS

Le comportement électrochimique du zirconium a été étudié sur une électrode d'argent dans  $\text{LiF-NaF}$  pour des températures comprises entre  $750$  et  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ . Cette étude a montré que la réduction des ions  $\text{Zr(IV)}$  en zirconium métallique s'effectue en une seule étape échangeant quatre électrons et est limitée par la diffusion des ions  $\text{Zr(IV)}$  en solution. Les valeurs du coefficient de diffusion des ions  $\text{Zr(IV)}$  ont été déterminées à différentes températures et suivent une relation de type Arrhenius.

Le mécanisme de cristallisation du zirconium a ensuite été étudié dans  $\text{LiF-NaF}$  pour des températures comprises entre  $690$  et  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  sur une électrode d'argent. L'étude des premiers instants du dépôt a montré que la nucléation du zirconium est progressive quelles que soient la température et le potentiel imposé. Cela implique que les nucléi sont formés continuellement au cours de l'électrolyse et présentent donc des tailles différentes. L'étude a également montré une croissance des cristaux hémisphérique et tri-dimensionnelle avec une limitation par la diffusion des ions  $\text{Zr(IV)}$ .

La caractérisation des dépôts de zirconium a été étudiée en effectuant des électrolyses sur différents matériaux (acier XC48, graphite et zirconium) dans le milieu  $\text{LiF-NaF}$  dont la molalité en

ZrF<sub>4</sub> variait entre 0,49 et 1,96 mol.kg<sup>-1</sup> et en imposant des densités de courant comprises entre - 35 mA.cm<sup>-2</sup> et - 220 mA.cm<sup>-2</sup>. L'étude des différents substrats a permis de conclure que le carbone graphite semble le plus adapté pour un dépôt dense et adhérent. L'influence de la densité de courant et de la concentration sur la morphologie du dépôt ont permis de confirmer les conclusions obtenues lors de l'étude du phénomène de nucléation. En effet, une augmentation de la densité de courant et/ou de la concentration entraînait une augmentation du nombre de nucléi formés. L'étude de l'électrocristallisation du zirconium a également permis de déterminer les conditions optimales dans le cadre du recyclage du zirconium qui sont l'application de densités de courant comprise entre - 100 mA.cm<sup>-2</sup> et - 170 mA.cm<sup>-2</sup>, afin d'obtenir des dépôts adhérents et dendritiques, et une concentration en ZrF<sub>4</sub> dans le milieu élevée de l'ordre de 1,96 mol.kg<sup>-1</sup>. Dans ces conditions, des rendements faradiques de l'ordre de 100 % ont été obtenus.

En tenant compte des conditions optimales citées précédemment pour l'électrocristallisation du zirconium, la suite concerne le recyclage de l'anode de Zircaloy-4.



## BIBLIOGRAPHIE

1. Gibilaro M, Massot L, Chamelot P, et al (2013) Investigation of Zr(IV) in LiF–CaF<sub>2</sub> : Stability with oxide ions and electroreduction pathway on inert and reactive electrodes. *Electrochimica Acta* 95:185–191
2. Groult H, Barhoun A, Ghallali HE, et al (2008) Study of the Electrochemical Reduction of Zr<sup>4+</sup> Ions in Molten Alkali Fluorides. *J Electrochem Soc* 155:E19–E25
3. Xu L, Xiao Y, Xu Q, et al (2017) Electrochemical studies on the redox behavior of zirconium in the LiF–NaF eutectic melt. *J Nucl Mater* 488:295–301. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.03.028>
4. Xu L, Xiao Y, Xu Q, et al (2016) Electrochemical behavior of zirconium in molten LiF–KF–ZrF<sub>4</sub> at 600 °C. *RSC Adv* 6:84472–84479
5. Hamel C, Chamelot P, Taxil P (2004) Neodymium(III) cathodic processes in molten fluorides. *Electrochimica Acta* 49:4467–4476. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.05.003>
6. Hamel C, Chamelot P, Laplace A, et al (2007) Reduction process of uranium(IV) and uranium(III) in molten fluorides. *Electrochimica Acta* 52:3995–4003
7. Hamel C, Chamelot P, Taxil P (2004) Neodymium(III) cathodic processes in molten fluorides. *Electrochimica Acta* 49:4467–4476
8. Chamelot P, Taxil P, Lafage B (1994) Voltammetric Studies of Tantalum Electrodeposition Baths. *Electrochimica Acta* 39:2571–2575
9. Legrand L, Tranchant A, Messina R (1994) Electrodeposition Studies of Aluminum on Tungsten Electrode from DMSO<sub>2</sub> Electrolytes Determination of Al<sup>III</sup> Species Diffusion Coefficients. *J Electrochem Soc* 141:378–382
10. Chamelot P (1994) Le dépôt électrolytique de niobium dans les sels fondus : électrocristallisation ; contrôle et conduite de procédé par les techniques électrochimiques impulsives. Université Paul Sabatier - Toulouse III
11. Massot L (2002) Elaboration de carbure de tantale par voie électrolytique en milieux fluorurés alcalins fondus. Université Paul Sabatier - Toulouse III
12. Gunawardena G, Hills G, Montenegro I, Scharifker B (1982) Electrochemical Nucleation - Part I General Considerations. *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem* 138:225–239

13. Hills GJ, Schiffrin DJ, Thompson J (1974) Electrochemical nucleation from molten salts—I. Diffusion controlled electrodeposition of silver from alkali molten nitrates. *Electrochimica Acta* 19:657–670
14. Nourry C, Massot L, Chamelot P, Taxil P (2008) Data acquisition in thermodynamic and electrochemical reduction in a Gd(III)/Gd system in LiF–CaF<sub>2</sub> media. *Electrochimica Acta* 53:2650–2655
15. Scharifker B, Hills G (1983) Theoretical and Experimental Studies of Multiple Nucleation. *Electrochimica Acta* 28:879–889
16. Chamelot P, Lafage B, Taxil P (1996) Studies of Niobium Electrocrystallization Phenomena in Molten Fluorides. *J Electrochem Soc* 143:1570–1576
17. Massot L, Chamelot P, Palau P, Taxil P (2005) Electrocrystallisation of tantalum in molten fluoride media. *Electrochimica Acta* 50:5408–5413
18. Bieber AL, Massot L, Gibilaro M, et al (2012) Silicon electrodeposition in molten fluorides. *Electrochimica Acta* 62:282–289
19. Allongue P, Souteyrand E (1990) Metal electrodeposition on semiconductors: Part I. Comparison with glassy carbon in the case of platinum deposition. *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem* 286:217–237
20. Erdey-Grúz T, Volmer M (1931) Zur Frage der elektrolytischen Metallüberspannung. *Z Für Phys Chem* 157A:165–181
21. Massot L, Chamelot P, Bouyer F, Taxil P (2003) Studies of carbon nucleation phenomena in molten alkaline fluoride media. *Electrochimica Acta* 48:465–471
22. Kipouros GJ, Flengas SN (1985) Electrorefining of zirconium metal in alkali chloride and alkali fluoride fused electrolytes. *J Electrochem Soc* 132:1087–1098
23. Okamoto H (2007) O-Zr (Oxygen-Zirconium). *J Phase Equilibria Diffus* 28:498–498. <https://doi.org/10.1007/s11669-007-9154-2>
24. Toffolon C (2000) Etude métallurgique et calculs des diagrammes de phases des alliages base zirconium du système : Zr-Nb-Fe-(O,Sn). Thèse de doctorat, Université Paris 6
25. Bieber A-L (2011) Dépôt électrolytique et électroraffinage du silicium en milieux de fluorures fondus. Université Toulouse 3 - Paul Sabatier



## **Chapitre V :**

# **Électroraffinage du zirconium en fluorures fondus**



## Sommaire

<b>CHAPITRE V : ÉLECTRORAFFINAGE DU ZIRCONIUM EN FLUORURES FONDUS.</b>	<b>143</b>
<b>V.1. Principe de l'électroraffinage .....</b>	<b>144</b>
<b>V.2. Approche thermodynamique de l'électroraffinage .....</b>	<b>145</b>
<b>V.3. Comportement anodique expérimental de certains éléments présents dans le Zircaloy-4 .....</b>	<b>146</b>
<b>V.4. Electroraffinage du zirconium à partir d'anode en Zircaloy-4 .....</b>	<b>147</b>
V.4.1. Caractérisation du matériau initial.....	148
V.4.2. Électroraffinage et rendements faradiques .....	149
V.4.2.1. Définitions.....	149
V.4.2.2. Observation macroscopique de l'anode après électroraffinage .....	151
V.4.2.3. Rendements faradiques .....	152
V.4.3. Analyse de l'anode .....	153
V.4.3.1. Mécanisme d'oxydation de l'anode .....	153
V.4.3.2. Comportement des éléments présents dans le Zircaloy-4 .....	155
V.4.4. Analyse du mélange salin.....	158
V.4.5. Analyse de la pureté du dépôt cathodique .....	160
<b>V.5. Conclusions.....</b>	<b>162</b>



# Chapitre V :

## Électroraffinage du zirconium en fluorures fondus

Le Chapitre I a permis d'identifier les éléments présents dans les gaines en Zircaloy-4 irradiées qui sont soit :

- les éléments constitutifs du Zircaloy-4 (O, Cr, Fe et Sn),
- des produits d'activation (C, Co, Ni, Nb et Mo),
- des produits de fission (H, Kr, Sr (+Y), Cs (+Ba), Sm et Eu),
- des actinides (U, Pu, Am et Cm).

Pour établir une stratégie d'électroraffinage du zirconium présent dans le Zircaloy-4, une étude thermodynamique a été effectuée afin de prédire le comportement anodique de ces éléments lors des électrolyses et a été comparée à une étude expérimentale des éléments du Zircaloy-4 irradié dans le milieu LiF-NaF par voltampérométrie linéaire.

Les conditions expérimentales pour l'électroraffinage du zirconium ont été choisies à partir des résultats obtenus dans le Chapitre IV. En effet, l'étude du dépôt de zirconium a permis de montrer qu'il était préférable d'utiliser une cathode en graphite et d'imposer une densité de courant entre  $-0,10$  et  $-0,17 \text{ A.cm}^{-2}$  avec une concentration en fluorure de zirconium élevée, de l'ordre de  $2 \text{ mol.kg}^{-1}$  et une température de  $750 \text{ °C}$ . L'étude de l'électroraffinage du zirconium comprend le comportement de l'anode en Zircaloy-4 non irradiée en utilisant différentes techniques analytiques et le mécanisme d'oxydation de l'anode en Zircaloy-4. Les analyses ICP-AES ont quant à elles mis en évidence le comportement des éléments présents dans le Zircaloy-4 en plus faibles proportions (Sn, Fe et Cr) tant au niveau de l'anode que de la cathode et du mélange salin. La dernière partie de ce chapitre est donc consacrée aux résultats d'électroraffinage du zirconium.

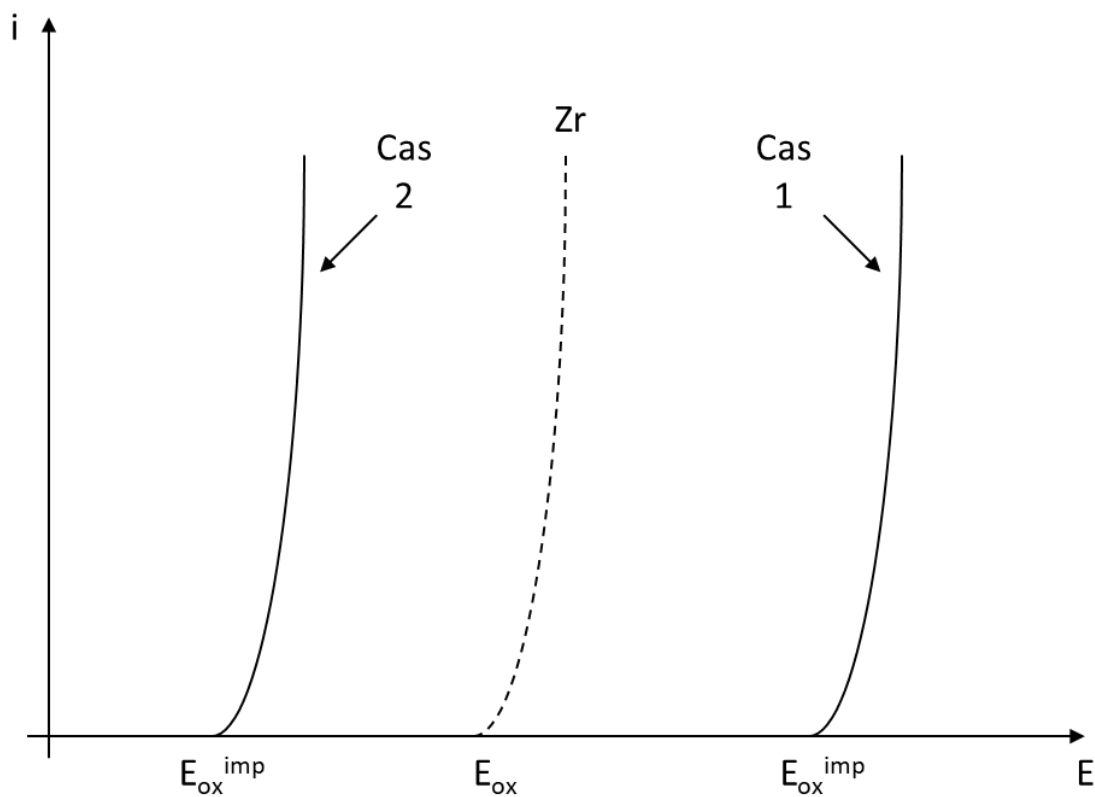


## V.1. PRINCIPE DE L'ÉLECTRORAFFINAGE

Dans le procédé d'électroraffinage, la cathode peut être composée soit :

- d'un matériau inerte ne formant pas d'alliage avec l'élément à raffiner (Zr),
- d'un matériau réactif formant une couche d'accroche ce qui permet d'améliorer l'adhérence du dépôt.

L'anode en Zircaloy-4 est quant à elle constituée principalement de zirconium, ainsi que d'autres éléments à séparer de ce dernier. Plusieurs types de comportement anodique peuvent être envisagés et sont représentés dans la Figure V-1.



*Figure V-1 : Comparaison des comportements anodiques des éléments*

Cas 1 : Lorsque le potentiel d'oxydation des impuretés est supérieur au potentiel de l'élément à électroraffiner,  $E_{ox}^{imp} > E_{ox}$ , les impuretés ne sont pas oxydées et restent sous leur forme métallique à l'anode, et ne peuvent donc pas se réduire à la cathode avec le zirconium. La sélectivité du raffinage est donc assurée par l'oxydation en contrôlant le potentiel.

Cas 2 : Lorsque le potentiel d'oxydation des impuretés est inférieur au potentiel d'oxydation du zirconium,  $E_{ox}^{imp} < E_{ox}$ , les impuretés vont être mises en solution avec le zirconium. La sélectivité est assurée en contrôlant le potentiel à la cathode lors du dépôt de zirconium.

Cas 3 : Lorsque le potentiel d'oxydation des impuretés est très proche du potentiel d'oxydation du zirconium,  $E_{\text{ox}}^{\text{imp}} \approx E_{\text{ox}}$ , les impuretés vont s'oxyder et se réduire avec le zirconium. Dans ce cas de figure, les impuretés ne pourront donc pas être séparées du zirconium.

## V.2. APPROCHE THERMODYNAMIQUE DE L'ÉLECTRORAFFINAGE

Une étude thermodynamique a été préalablement effectuée dans l'objectif de prédire le comportement électrochimique des impuretés contenues dans le Zircaloy-4 irradié en comparant leurs potentiels d'oxydation à celui du zirconium.

La construction d'une telle échelle de potentiels s'effectue au moyen du logiciel HSC Chemistry conduisant à l'obtention des potentiels standards des couples d'oxydo-réduction considérés (Chapitre IV, §. IV.1.1). Le potentiel de Nernst de l'élément R considéré présent dans le Zircaloy-4 est donné par l'équation [1, 2] :

$$E_{\text{R}^{n+}/\text{Zircaloy-4}} = E_{\text{R}^{n+}/\text{R}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left[ \frac{a_{\text{R}^{n+}}}{a_{\text{R}} \text{ dans Zircaloy-4}} \right] \quad \text{Eq. V-1}$$

où  $E_{\text{R}^{n+}/\text{Zircaloy-4}}$  est le potentiel d'équilibre du système  $\text{R}^{n+}/\text{Zircaloy-4}$  ( $\text{V}/(\text{F}_{2(\text{g})}/\text{F}^-)$ ),  $E_{\text{R}^{n+}/\text{R}}^0$  le potentiel standard du système  $\text{R}^{n+}/\text{R}$  ( $\text{V}/(\text{F}_{2(\text{g})}/\text{F}^-)$ ),  $a_{\text{R}}$  dans Zircaloy-4 l'activité de R dans le Zircaloy-4 et  $a_{\text{R}^{n+}}$  l'activité de  $\text{R}^{n+}$  dans la solution.

Par convention dans les diagrammes de Pourbaix, l'activité de  $\text{R}^{n+}$  est fixée à  $1,0 \times 10^{-6}$ . Une exception est faite pour l'activité de Zr(IV) qui est prise égale à 0,06, correspondant à la fraction molaire en ions Zr(IV) dans le milieu lors de l'étude sur les dépôts de zirconium (Chapitre IV, §.IV.2.2.3). L'activité de R dans l'alliage est approximée à sa fraction molaire dont la valeur a été déterminée par la modélisation CALCOQ réalisée au Chapitre I (§. I.2.2). La Figure V-2 représente l'échelle de potentiels de Nernst ainsi obtenue à 750 °C pour les différents éléments considérés.

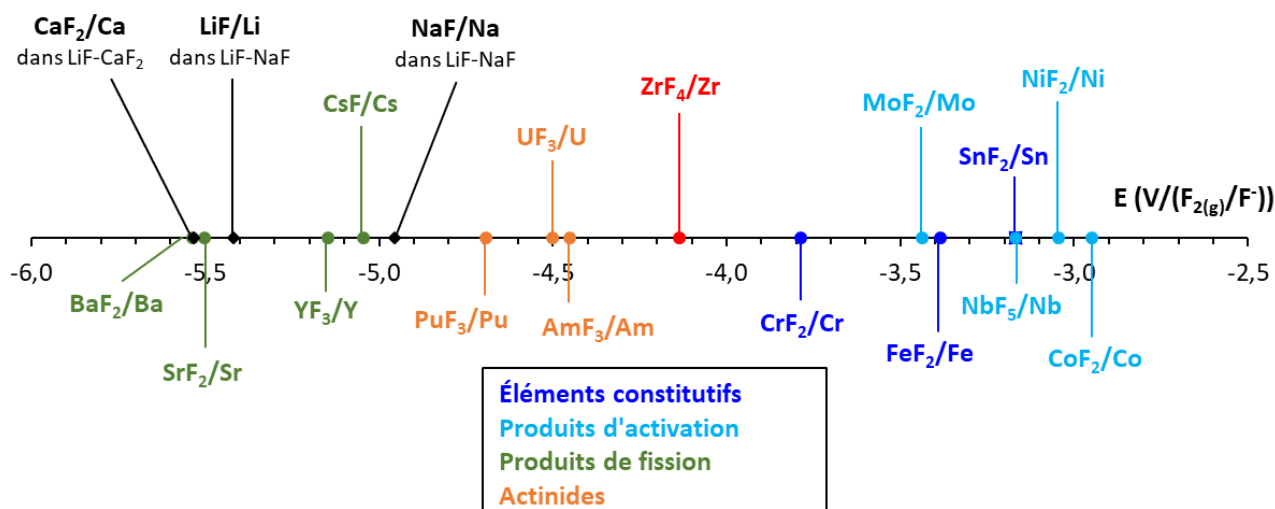
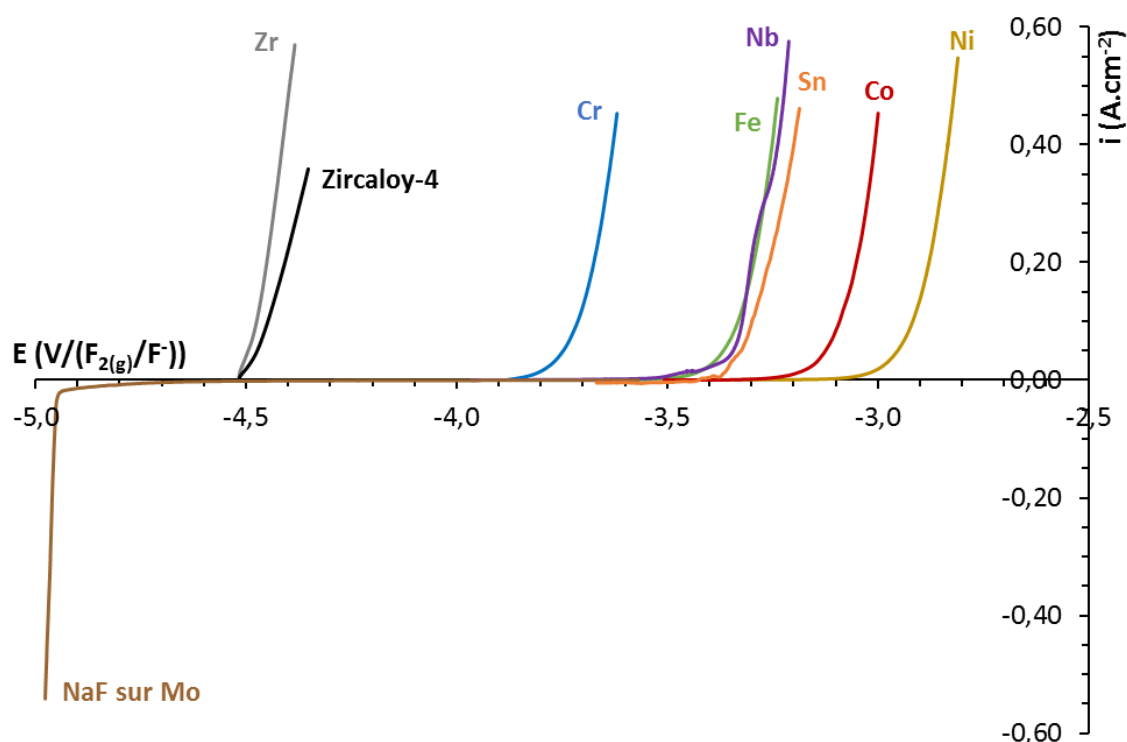


Figure V-2 : Échelle de potentiels de Nernst d'oxydo-réduction à 750 °C des éléments contenus dans les gaines irradiées

La Figure V-2 montre que les éléments constitutifs du Zircaloy-4 (Sn, Fe et Cr) et les produits d'activation (Co, Ni, Nb et Mo) s'oxydent à un potentiel plus élevé que celui du zirconium. Ainsi, du point de vue de l'électroraffinage, ces éléments devraient rester sous leur forme métallique à l'anode. À l'inverse, les actinides (U, Pu, Am) et les produits de fission (Sr, Y, Cs, Ba, Sm et Eu) ont un potentiel d'oxydation inférieur à celui du zirconium. Ils vont donc s'oxyder avec le zirconium. La séparation entre ces éléments et le zirconium s'effectuera à la cathode lors du dépôt du zirconium. Cette étude thermodynamique permet également de prédire les éléments susceptibles de limiter la récupération du zirconium par électroraffinage. En effet, pour l'oxydation, l'élément le plus impactant est le chrome, alors que pour le dépôt, les éléments pouvant impacter la récupération de zirconium pur sont principalement les actinides (U, Pu et Am).

### V.3. COMPORTEMENT ANODIQUE EXPÉRIMENTAL DE CERTAINS ÉLÉMENTS PRÉSENTS DANS LE ZIRCALOY-4

Parmi ces éléments, Fe, Cr, Nb, Sn, Co et Ni ont été sélectionnés en excluant les éléments radioactifs tels que les actinides. Des voltampérométries linéaires en oxydation ont été tracées pour ces six éléments à 10 mV.s<sup>-1</sup> dans le milieu LiF-NaF à 750 °C comme l'illustre la Figure V-3.



*Figure V-3 : Comparaison des voltampérogrammes linéaires de l'oxydation de différents métaux purs représentant des éléments contenus dans le Zircaloy-4 irradié à  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  dans  $\text{LiF}\text{-NaF}$  à  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  (Sn issu de la référence [3]).*

*El. auxiliaire : carbone vitreux ; El. de référence : Pt*

L'oxydation de ces éléments s'effectue à un potentiel supérieur à celui du zirconium, ce qui est en accord avec l'étude thermodynamique précédente. Ils resteront donc à l'anode sous leur forme métallique lors du procédé d'électroraffinage. De plus, les potentiels d'oxydation du zirconium et du Zircaloy-4 sont très proches ce qui est cohérent puisque le Zircaloy-4 est composé d'environ 97,8 % molaire de zirconium. La Figure V-3 montre également que le chrome est le plus proche du zirconium avec un écart de potentiel de 0,78 V. Cet écart est suffisamment important pour permettre une séparation efficace par électroraffinage. Dans ce cas de figure, la sélectivité est donc assurée par l'oxydation.

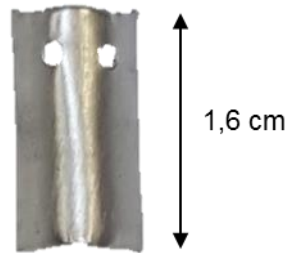
#### **V.4. ELECTRORAFFINAGE DU ZIRCONIUM À PARTIR D'ANODE EN ZIRCALOY-4**

Des études d'électroraffinage du zirconium avec des anodes en Zircaloy-4 non irradiées ont été réalisées. L'objectif principal de ces expériences est de comprendre le comportement

électrochimique de ce matériau et le devenir des éléments présents en très faible quantité (Sn, Fe et Cr).

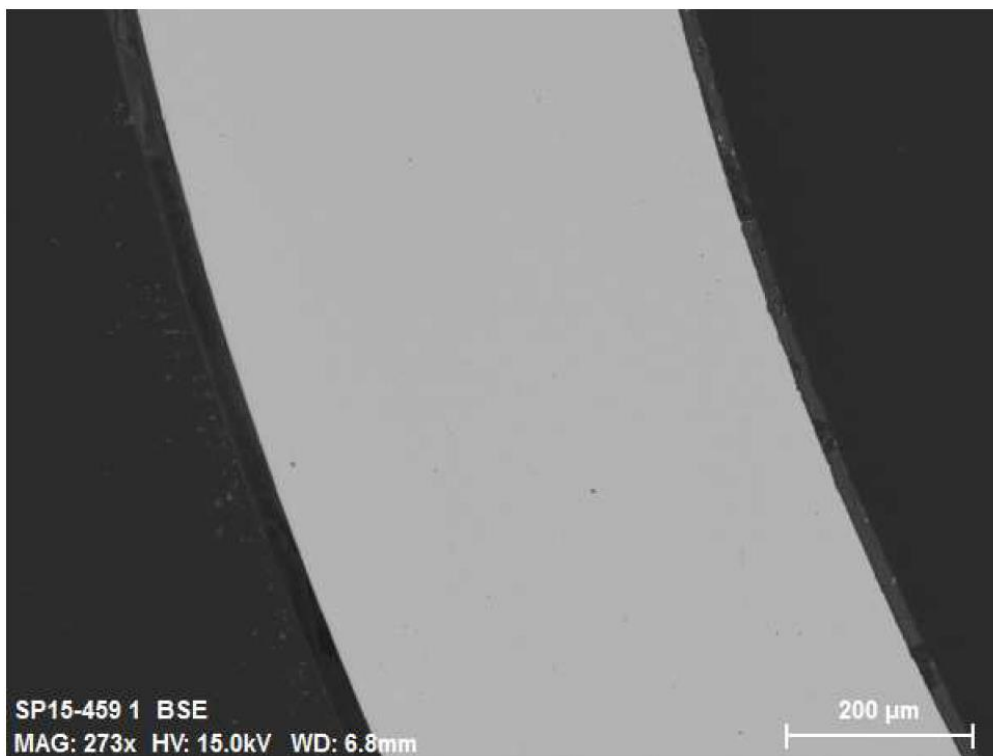
#### V.4.1. Caractérisation du matériau initial

Avant de procéder aux électrolyses d'électroraffinage, il est nécessaire de caractériser le lot de gaines en Zircaloy-4 employé lors de cette étude. La Figure V-4 montre une photographie d'une plaque de Zircaloy-4.



*Figure V-4 : Plaque de Zircaloy-4*

Une analyse MEB d'une coupe polie de cette même plaque a été réalisée (cf. Figure V-5) montrant un matériau monphasique.



*Figure V-5 : Observation MEB en coupe d'une gaine en Zircaloy-4*

La caractérisation de ces gaines a été réalisée à l'aide de deux techniques d'analyse : l'analyse EDS et l'analyse ICP-AES. Les deux techniques d'analyse ont donné les mêmes résultats qui sont présentés dans le Tableau V-1 et comparés aux spécifications du Zircaloy-4 [4].

Éléments	X <sub>spécification</sub> (%mol)	X <sub>analyse</sub> (%mol)
Zr	97,37 – 98,06 %	97,94 ± 0,17%
Sn	0,92 – 1,30 %	1,06 ± 0,16%
Fe	0,29 – 0,39 %	< 0,18 ± 0,01%
Cr	0,12 – 0,23 %	< 0,19 ± 0,01%
O	0,51 – 0,91 %	< 0,62 ± 0,01%

*Tableau V-1 : Composition atomique d'une gaine en Zircaloy-4 analysée par EDS et par ICP-AES et comparée aux spécifications [4]*

La composition du Zircaloy-4 étudié est bien conforme aux spécifications.

## V.4.2. Électroraffinage et rendements faradiques

### V.4.2.1. Définitions

Des électrolyses galvanostatiques ont été réalisées pour différents avancements de dissolution anodique, définis par :

$$\text{Avancement} = \frac{\Delta m}{m_{\text{Zr immergé}}} \quad \text{Eq. V-2}$$

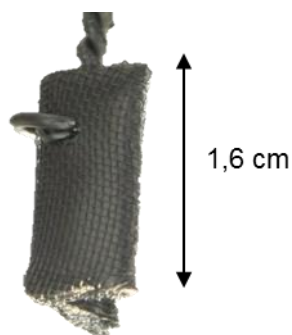
où  $\Delta m$  est la masse de zirconium oxydé (g) et  $m_{\text{Zr immergé}}$  la masse immergée de zirconium présent dans le Zircaloy-4 (g).

L'avancement permet de calculer la charge  $Q$ , et donc le temps d'électrolyse pour une densité de courant imposée. Le Tableau V-2 regroupe les paramètres de ces différentes électrolyses.

Avancement théorique	Q (C)	t (h)	i <sub>c</sub> (A.cm <sup>-2</sup> )
20 %	675	0,8	- 0,17
30 %	1001	1,2	- 0,16
40 %	1525	1,9	- 0,17
50 %	1717	2,1	- 0,17
67 %	2383	2,9	- 0,16
74 %	2479	3,1	- 0,17
83 %	2779	3,4	- 0,17
90 %	2933	3,6	- 0,22

**Tableau V-2 : Conditions opératoires des électroraffinages d'anode en Zircaloy-4 réalisés sur carbone graphite dans LiF-NaF-ZrF<sub>4</sub> (m<sub>0</sub> = 1,96 mol.kg<sup>-1</sup>) à 750 °C**

Pour de forts avancements de dissolution anodique (supérieurs à 65 %), la plaque est maintenue dans une grille de molybdène d'espace nominal 0,44 mm comme illustré dans la Figure V-6 afin de limiter la fragilité du matériau qui conduisait à la perte systématique des plaques en l'absence de grille.



**Figure V-6 : Photographie de la plaque Zircaloy-4 pour des électroraffinages dont l'avancement est supérieur à 65 %**

Lors des électroraffinages, les potentiels anodiques et cathodiques sont enregistrés au cours du temps afin de suivre l'évolution de la différence de potentiel,  $\Delta E$ , définie par la relation :

$$\Delta E = E_a - E_c \quad \text{Eq. V-3}$$

où  $E_a$  est le potentiel anodique (V/Pt) et  $E_c$  le potentiel cathodique (V/Pt).

La Figure V-7 montre l'évolution des potentiels anodique et cathodique, ainsi que la différence de potentiel dans le cas d'un électroraffinage avec un avancement de dissolution anodique théorique de 74 %.

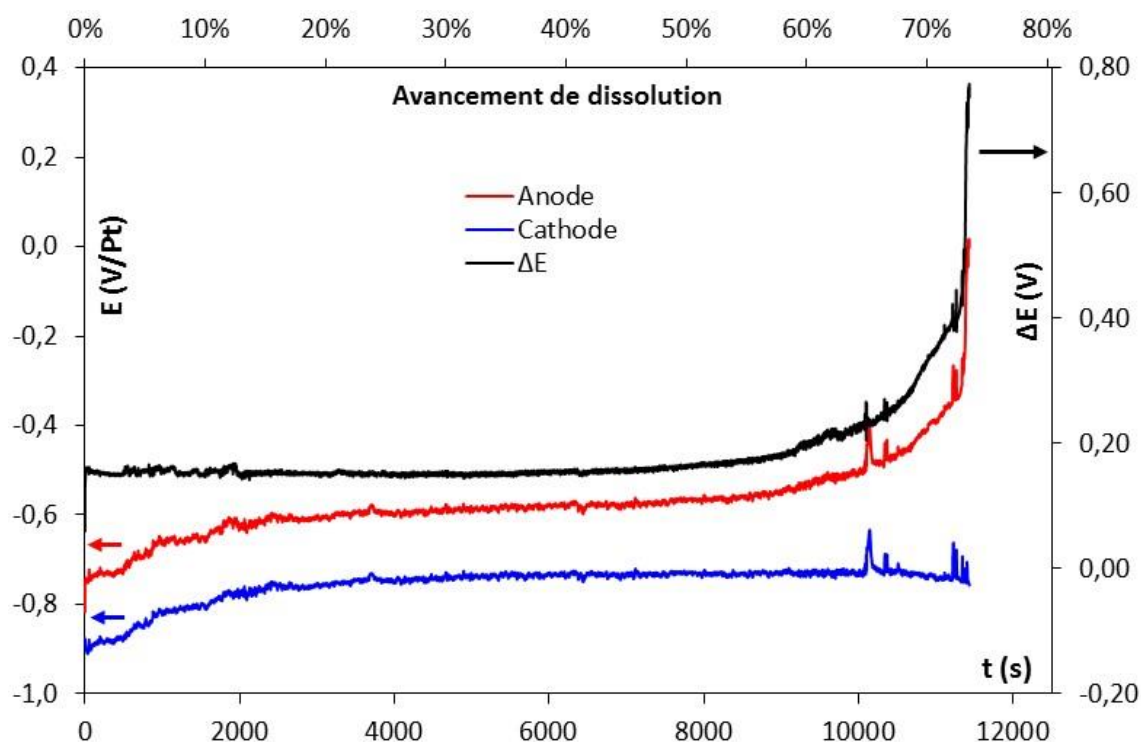


Figure V-7 : Évolution des potentiels anodique et cathodique et du  $\Delta E$  au cours de l'électroraffinage à  $-0,15 \text{ A.cm}^{-2}$  pendant 3,1 h (avancement de dissolution anodique théorique de 74 %) dans  $\text{LiF-NaF-ZrF}_4$  ( $m_0 = 1,96 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) à  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ .

*El. de travail : carbone graphite ; El. auxiliaire : Zircaloy-4 ; El. de référence : Pt*

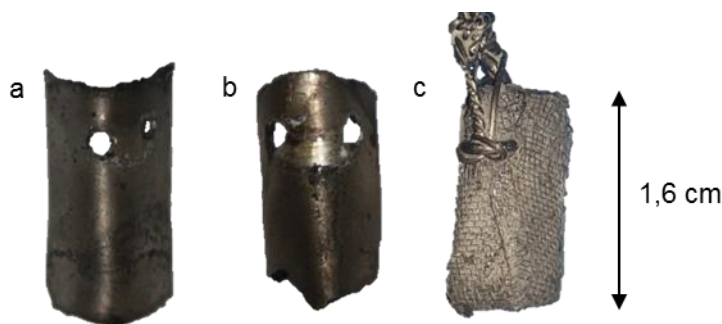
Durant la première heure de l'électrolyse, une dérive des potentiels anodiques et cathodiques est constatée, alors que la différence de potentiel reste constante à 0,15 V. Cette dérive est attribuée à la variation du potentiel de l'électrode de référence en platine qui dépend de la quantité d'oxyde dans le milieu (Chapitre III, équation III-1). Cette différence de potentiel est nettement inférieure à celle entre la réduction des ions zirconium (IV) et l'oxydation du chrome (Figure V-2 et Figure V-3). Les réactions électrochimiques anodiques et cathodiques correspondent donc respectivement à l'oxydation du zirconium contenu dans le Zircaloy-4 et à la réduction des ions  $\text{Zr(IV)}$  en  $\text{Zr}$ .

Pour des avancements supérieurs à environ 65 %, il a été observé une augmentation significative de la différence de potentiel. Cette augmentation est due à la dérive du potentiel anodique, correspondant au potentiel d'oxydation des autres éléments présents dans le Zircaloy-4.

#### V.4.2.2. Observation macroscopique de l'anode après électroraffinage

À l'issue des électroraffinages, les anodes en Zircaloy-4 sont présentées dans la Figure V-8.





**Figure V-8 : Photographies d'une anode en Zircaloy-4 après un électroraffinage dans  $\text{LiF-NaF-ZrF}_4$  ( $m_0 = 1,96 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) à  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  (a) pendant  $0,8 \text{ h}$  à  $-0,17 \text{ A.cm}^{-2}$  (avancement théorique de 20 %) et (b) pendant  $2,1 \text{ h}$  à  $-0,17 \text{ A.cm}^{-2}$  (avancement théorique de 50 %) et (c) pendant  $3,8 \text{ h}$  à  $-0,15 \text{ A.cm}^{-2}$  (avancement théorique de 90 %)**

Les photographies montrent que les anodes après électroraffinage présentent une couleur plus sombre et terne par rapport à sa couleur initiale.

#### V.4.2.3. Rendements faradiques

Des analyses ICP-AES ont été réalisées sur les dépôts et les anodes à l'issue des électroraffinages. Les échantillons ont été dissous dans une solution d'acide fluorhydrique (3 M) et d'acide nitrique (3 M). Les analyses ICP-AES ont permis de doser les éléments présents dans le Zircaloy-4 (Zr, Sn, Fe et Cr) et les éléments du solvant (Na et Li). À l'aide de ces analyses, les rendements faradiques cathodiques et anodiques ont pu être déterminés comme détaillé dans le Chapitre IV (§. IV.2.2). Les valeurs des rendements anodique et cathodique et de l'avancement théorique et réel pour divers électroraffinages sont regroupées dans le Tableau V-3.

<b>Q (C)</b>	<b>Avancement théorique</b>	<b>Avancement réel</b>	<b>R<sub>f</sub>, anodique (± 2 %)</b>	<b>R<sub>f</sub>, cathodique (± 7 %)</b>
675	20 %	19 %	97 %	100 %
1001	30 %	29 %	98 %	-
1525	40 %	39 %	98 %	91 %
1717	50 %	49 %	98 %	100 %
2479	74 %	-	-	100 %
2779	83 %	-	-	90 %
2933	90 %	82 %	91 %	-

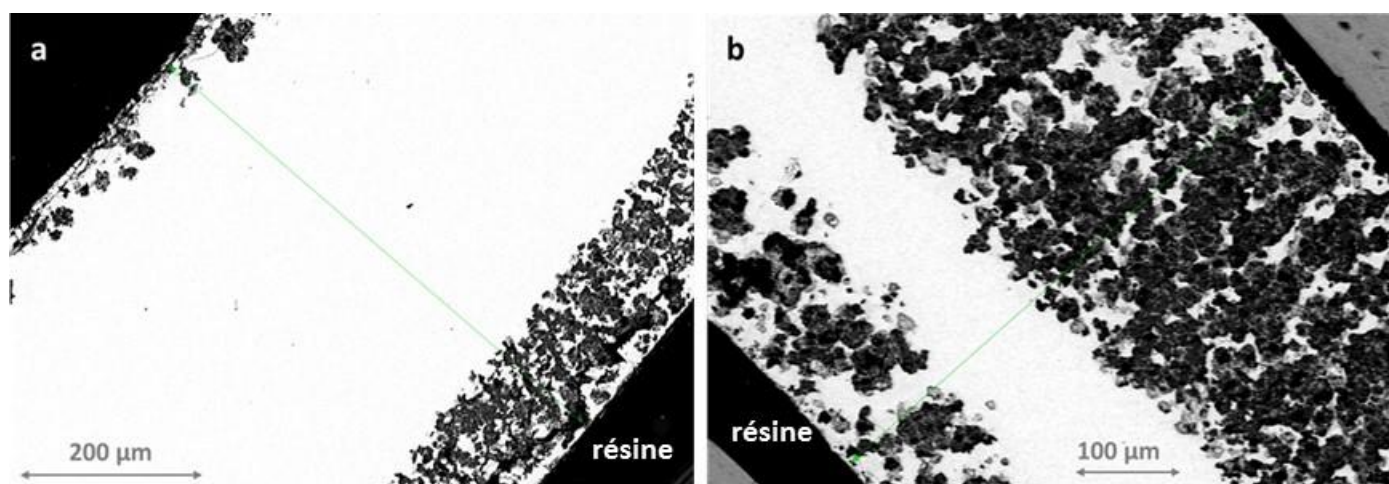
**Tableau V-3 : Rendements anodiques et cathodiques obtenus lors des électroraffinages effectués dans le milieu  $\text{LiF-NaF-ZrF}_4$  ( $m_0 = 1,96 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) à  $750 \text{ }^\circ\text{C}$**

Le rendement faradique anodique moyen est d'environ  $(96 \pm 2) \%$  pour l'oxydation des anodes en Zircaloy-4 et de l'ordre de  $(100 \pm 7) \%$  pour le dépôt de zirconium sur une électrode en carbone graphite, ce qui est cohérent avec les valeurs précédemment obtenues lors de l'étude effectuée sur les dépôts de zirconium dans le Chapitre IV (§. IV.2.2).

### V.4.3. Analyse de l'anode

#### V.4.3.1. Mécanisme d'oxydation de l'anode

Dans l'objectif de comprendre le mécanisme d'oxydation, des micrographies électroniques à balayage ont été réalisées sur des coupes polies d'anodes en Zircaloy-4 obtenues après électroraffinage. La Figure V-9 illustre deux micrographies d'anodes en Zircaloy-4 obtenues après un électroraffinage de 1,1 h à  $-0,21 \text{ A.cm}^{-2}$  (avancement théorique de 30 %) et un autre de 2,7 h à  $-0,19 \text{ A.cm}^{-2}$  (avancement théorique de 74 %).

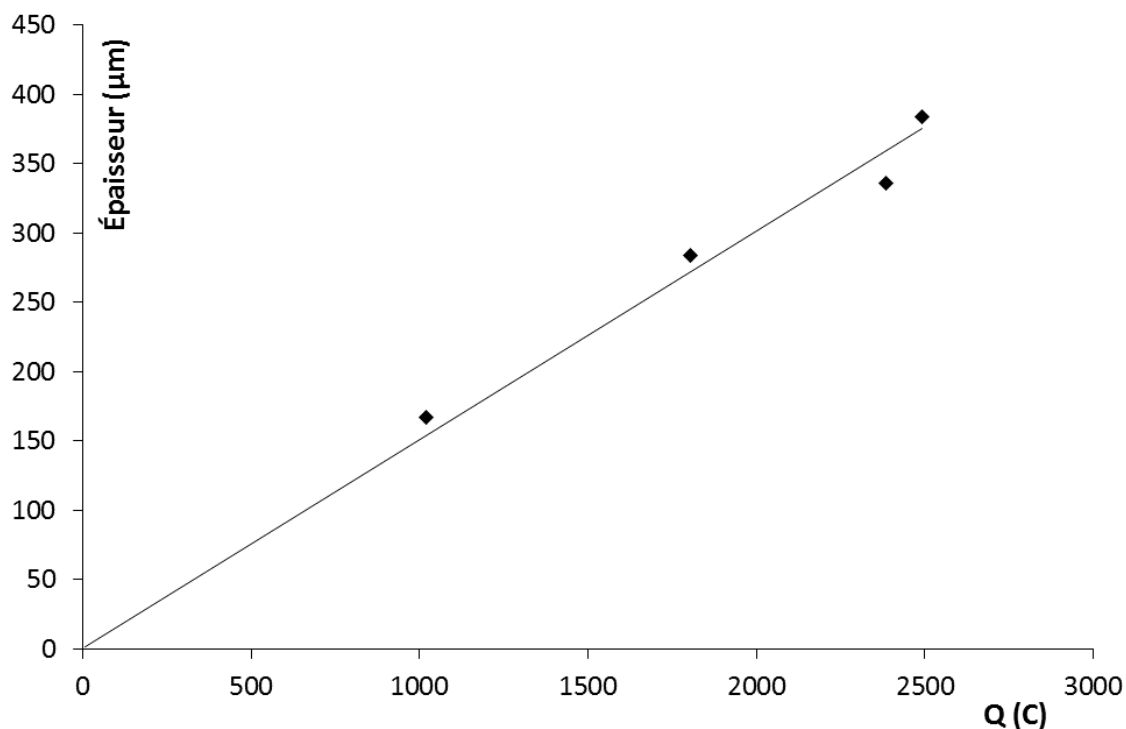


**Figure V-9 : Observation MEB en coupe horizontale de l'anode en Zircaloy-4 après électroraffinage dans  $\text{LiF-NaF-ZrF}_4$  ( $m_0 = 1,96 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) à  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  : (a) pendant 1,1 h à  $-0,21 \text{ A.cm}^{-2}$  (avancement théorique de 30 %) et (b) pendant 2,7 h à  $-0,19 \text{ A.cm}^{-2}$  (avancement théorique de 74 %)**

Ces micrographies mettent en évidence deux zones distinctes :

- une zone claire, qui correspond au cœur du matériau, qui n'a pas été attaquée lors de l'électrolyse,
- une zone plus sombre, qui correspond à la couche de dégradation de l'anode, qui est présente sur les deux interfaces de la plaque. Les épaisseurs sont cependant différentes en raison de la configuration du montage : l'interface de la couche dégradée la plus épaisse est celle qui se trouvait face à la cathode et la moins épaisse y était opposée.

La Figure V-10 représente la variation de l'épaisseur totale de la couche dégradée en fonction de la charge, Q.



*Figure V-10 : Variation de l'épaisseur dégradée en fonction de la charge*

Comme attendu, une variation linéaire entre l'épaisseur dégradée et la quantité de courant est observée en accord avec la loi de Faraday :

$$e = \frac{M}{n\mathcal{F}\rho S} Q \quad \text{Eq. V-4}$$

où  $e$  est l'épaisseur dégradée (cm),  $M$  la masse molaire du métal déposé ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  $n$  le nombre d'électrons échangés,  $\mathcal{F}$  la constante de Faraday ( $\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  $\rho$  la masse volumique du métal déposé ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ),  $S$  la surface immergée ( $\text{cm}^2$ ) et  $Q$  la charge (C).

Les teneurs en zirconium, étain, fer et chrome ont été déterminées par EDS en fonction de la distance à partir de l'interface Zircaloy/milieu salin. La Figure V-11 montre les résultats obtenus après un électroraffinage de 1,1 h à  $-0,21 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  dans le milieu  $\text{LiF-NaF-ZrF}_4$  ( $m_0 = 1,96 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) à  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ .

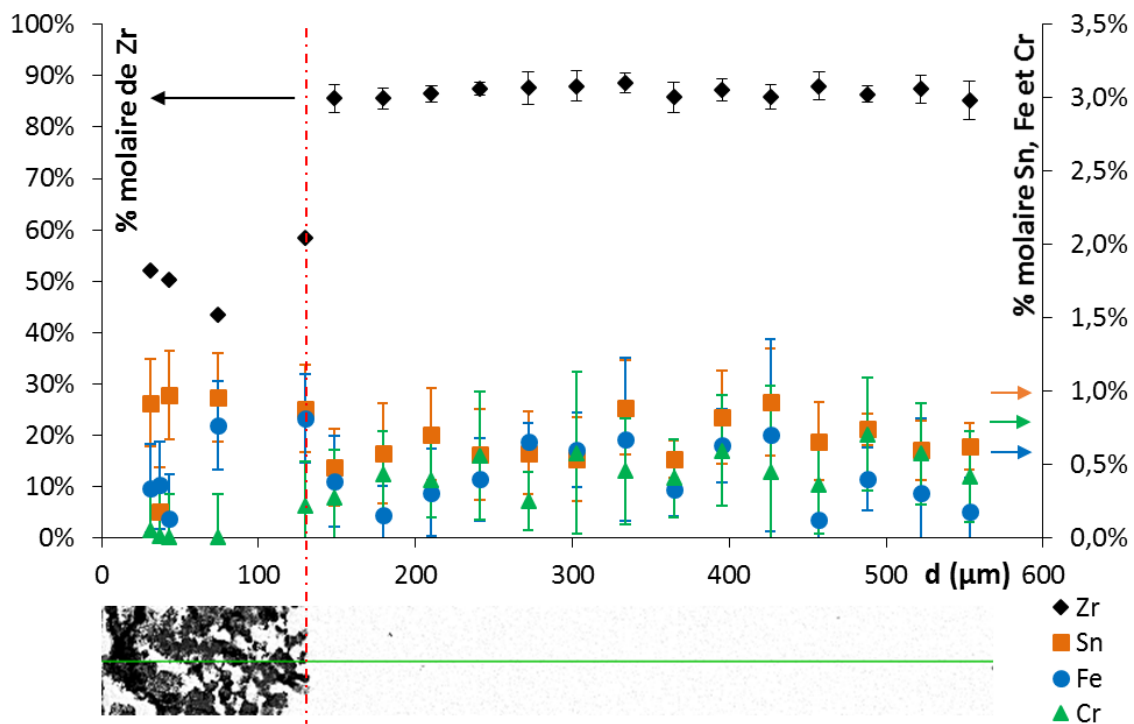


Figure V-11 : Profil de concentration en zirconium, étain, fer et chrome dans l'épaisseur de l'anode en Zircaloy-4 après un électroraffinage dans  $\text{LiF-NaF-ZrF}_4$  ( $m_0 = 1,96 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) à  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant  $1,1 \text{ h}$  à  $-0,21 \text{ A.cm}^{-2}$  ( $Q = 1018 \text{ C}$ ) ; insert : observation MEB de l'anode en Zircaloy-4 après cet électroraffinage et localisation de la ligne de profil d'analyse

La Figure V-11 montre que la teneur en zirconium dans la couche dégradée est inférieure à 50 % molaire alors qu'au cœur du matériau, elle est d'environ 87 % molaire. Ces analyses montrent donc un front de dissolution du zirconium progressant vers le cœur du matériau. En revanche, les teneurs en étain, fer et chrome dans la couche de dégradation et au cœur du matériau sont comprises entre 0 et 1 % molaire. Elles ne présentent cependant pas de variations significatives. Il n'est pas possible de conclure sur le comportement des éléments Sn, Fe et Cr à l'aide de l'analyse MEB-EDS en raison de leurs faibles teneurs.

#### V.4.3.2. Comportement des éléments présents dans le Zircaloy-4

Dans l'objectif d'étudier le comportement du Sn, Fe et Cr du Zircaloy-4 en fonction du taux d'avancement, des analyses ICP-AES ont été réalisées. Les pourcentages massiques en zirconium, étain, fer et chrome ont été déterminés pour chaque anode en Zircaloy :

$$w_i = \frac{m_i}{m_{\text{Zircaloy-4}}^0} \quad \text{Eq. V-5}$$

où  $w_i$  est la fraction massique en l'espèce  $i$ ,  $m_i$  la masse de l'espèce  $i$  (g) et  $m_{\text{Zircaloy-4}}^0$  la masse initiale de l'anode en Zircaloy-4 (g).

La Figure V-12 représente les fractions massiques en zirconium, étain, fer et chrome en fonction de l'avancement de dissolution anodique théorique après électroraffinage dans  $\text{LiF-NaF-ZrF}_4$  ( $m_0 = 1,96 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) à  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  et pour une densité de courant anodique de  $0,05 \text{ A.cm}^{-2}$ . Les compositions massiques en étain, fer et chrome du Zircaloy-4 sont également représentées par les trames de fond de couleur respectivement orange, bleue et verte.

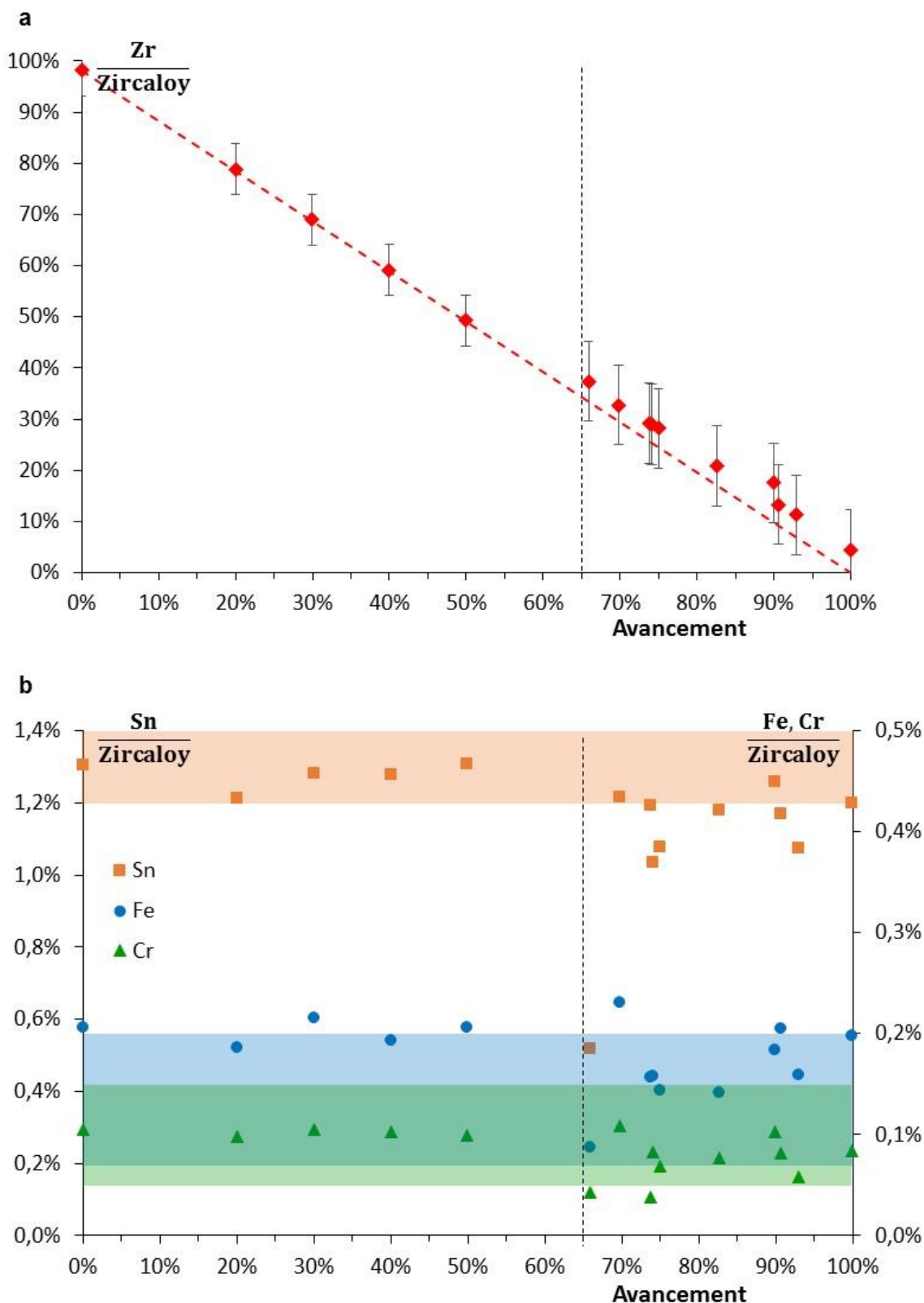


Figure V-12 : Fractions massiques des éléments présents dans les anodes en Zircaloy-4 (a) Zr et (b) Sn, Fe et Cr pour différents avancements de dissolution anodique théorique après des électroraffinages dans  $\text{LiF-NaF-ZrF}_4$  ( $m_0 = 1,96 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) à  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  et pour une densité de courant anodique de  $0,05 \text{ A.cm}^{-2}$

La droite en pointillé rouge représente la variation théorique de la fraction massique en zirconium dans les anodes en Zircaloy-4 (équation V-2). La fraction massique expérimentale en zirconium (losange rouge) diminue linéairement avec l'augmentation de l'avancement de dissolution théorique en suivant la droite théorique, tout en s'en écartant légèrement à partir de 65 % d'avancement. Cette variation montre donc l'oxydation du zirconium lors de l'électroraffinage, en accord avec les analyses MEB évoquées précédemment. La Figure V-12b met en évidence deux comportements différents des éléments constitutifs du Zircaloy-4 (Sn, Fe et Cr) délimités par un avancement de dissolution anodique égal à 65 % en accord avec les observations effectuées sur les courbes d'électroraffinage (§. V.4.2.1). Pour des faibles avancements de dissolution, inférieurs à 65 %, les fractions massiques en étain, fer et chrome sont en accord avec la composition du Zircaloy-4 obtenue lors de la caractérisation du matériau (§. V.4.1). Ces éléments ne sont donc pas oxydés, en accord avec l'étude thermodynamique. En conclusion, une oxydation sélective du zirconium est observée pour des avancements de dissolution anodique inférieurs à 65 %.

En revanche, pour des avancements supérieurs à 65 %, la fraction en étain dans l'anode est inférieure à celle obtenue lors de la caractérisation du matériau, qui est de 0,99 % (§. V.4.1). Dans le cas du fer et du chrome, une légère diminution de leur fraction massique est observée par rapport à celles obtenues lors de la caractérisation du matériau, qui sont respectivement de 0,33 % et 0,18 % (§. V.4.1).

En conclusion, d'après les analyses des anodes, un avancement limite a été mis en évidence et est égal à 65 % avant d'observer une diminution de la quantité de Sn, Fe et Cr à l'anode. En tenant compte de cette limite, il a été déterminé la fraction massique de zirconium non retraitée à l'anode :

$$w_{\text{Zr non retraité}} = w_{\text{Zr}} * (1 - \text{avancement}) \quad \text{Eq. V-6}$$

où  $w_{\text{Zr non retraité}}$  est la fraction massique de zirconium non retraitée à l'anode et  $w_{\text{Zr}}$  la fraction massique en zirconium dans le Zircaloy-4.

34 % massique du zirconium à l'anode ne seront pas traités dans les conditions expérimentales utilisées. Dans l'objectif de confirmer l'oxydation des autres éléments, il est intéressant d'analyser le mélange salin et la cathode.

#### V.4.4. Analyse du mélange salin

Lors des analyses ICP-AES des anodes, il a été constaté une diminution de la quantité d'étain, de fer et de chrome pour des avancements supérieurs à 65 %. Deux hypothèses peuvent justifier cette diminution :

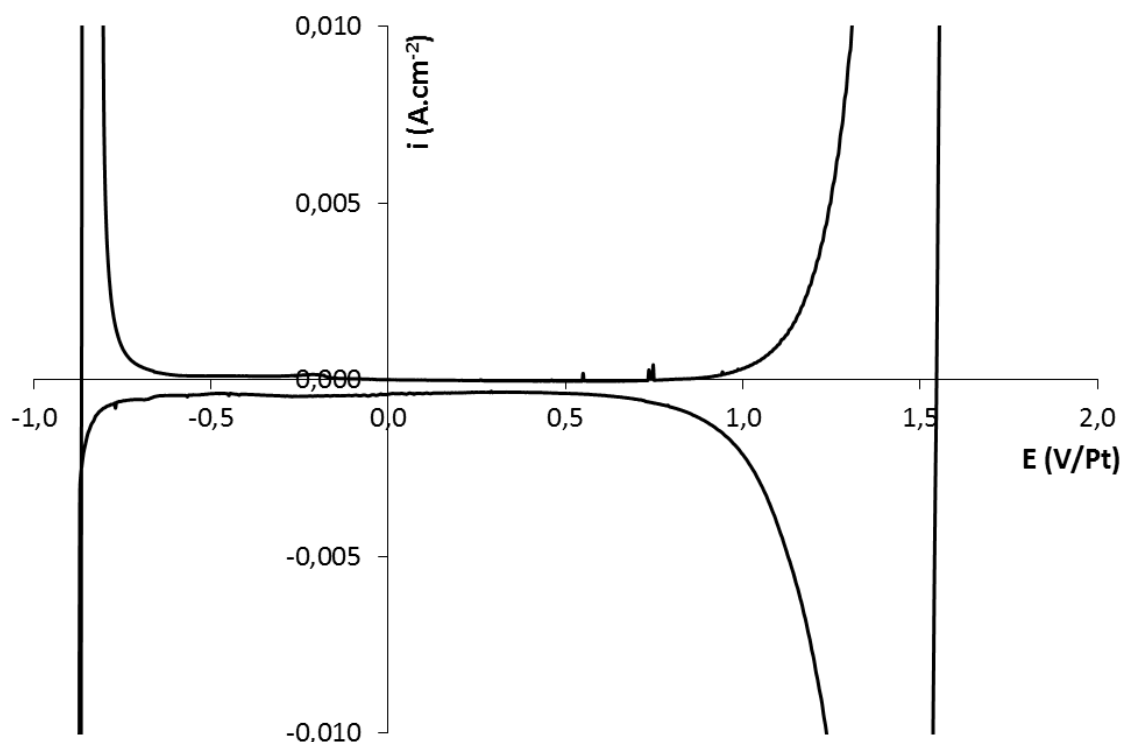
- la première hypothèse est la mise en solution de ces éléments sous leur forme ionique lors du procédé d'électroraffinage,

- la deuxième hypothèse consiste en une perte de ces éléments sous leur forme métallique ou oxyde lors de l'électroraffinage puisqu'ils représentent seulement 1,5 % molaire de l'alliage.

Deux moyens ont été mis en œuvre pour suivre une éventuelle accumulation des éléments présents dans les gaines en Zircaloy-4 non irradiées (Sn, Fe et Cr) dans le milieu de fluorures fondus :

- le tracé de voltampérogrammes cycliques sur une électrode d'argent à  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  afin d'estimer rapidement in situ la pollution,
- l'analyse ICP-AES de prélèvements salins réalisés avant et après chaque électroraffinage.

La Figure V-13 représente un voltampérogramme typique du système  $\text{LiF-NaF-ZrF}_4$  ( $m_0 = 1,96 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) à  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  et  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  sur une électrode d'argent.



**Figure V-13 : Zoom d'un voltampérogramme cyclique du système  $\text{LiF-NaF-ZrF}_4$  ( $m_0 = 1,96 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) à  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  et  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  après un électroraffinage à  $-0,16 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  pendant 3,3 heures.**

**El. de travail : Ag ( $S = 0,33 \text{ cm}^2$ ) ; El. auxiliaire : carbone vitreux ; El. de référence : Pt**

Ce voltampérogramme est délimité par l'oxydation de l'argent vers 1,1 V/Pt et la réduction des ions Zr(IV) en zirconium métallique vers  $-0,85 \text{ V/Pt}$ . Les couples d'oxydo-réduction de ces éléments ne sont pas visibles sur les voltampérogrammes cycliques à  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  du système  $\text{LiF-NaF-ZrF}_4$  ( $m_0 = 1,96 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) à  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ces éléments ne sont donc pas présents sous une forme électroactive ou sont présents en quantités non-significatives dans le milieu.



Des prélèvements salins ont également été réalisés avant et après chaque électroraffinage et analysés par ICP-AES après une dissolution dans une solution d'acide nitrique 0,5 M chauffée à 60 °C. La concentration en étain, en fer et en chrome dans le milieu après chaque électroraffinage est inférieure à la limite de détection des analyses ICP-AES correspondant à 0,001 % massique (soit 1,32 mg dans 100 g de LiF-NaF-ZrF<sub>4</sub>). Ces éléments ne sont donc pas sous leur forme ionique dans le milieu mais se retrouvent au fond du bain. Pour vérifier cette hypothèse, des analyses ICP-AES d'échantillons du fond du bain après plusieurs électroraffinages ont été réalisées, et sont présentées dans le Tableau V-4.

<b>Échantillon</b>	<b>m<sub>échantillon</sub></b> (mg)	<b>W<sub>Sn</sub></b> (% massique)	<b>W<sub>Fe</sub></b> (% massique)	<b>W<sub>Cr</sub></b> (% massique)
1	517,1	0,24	0,06	0,02
2	572,7	0,15	0,03	0,01

**Tableau V-4 : Analyses ICP-AES d'échantillons du fond de bain après plusieurs électroraffinages**

Les analyses ICP-AES du fond du bain montre la présence d'étain, de fer et de chrome. Ils sont donc bien localisés au fond du bain. Ils pourraient s'y trouver soit :

- sous leur forme métallique suite à leur détachement de l'anode en raison de leur faible quantité dans l'alliage,
- sous la forme de précipité d'oxydes.

#### **V.4.5. Analyse de la pureté du dépôt cathodique**

Dans l'objectif de déterminer la pureté du zirconium déposé, les dépôts de zirconium ont été analysés. Une photographie d'un dépôt de zirconium obtenu après un électroraffinage à  $-0,14 \text{ A.cm}^{-2}$  pendant 3,2 heures dans LiF-NaF-ZrF<sub>4</sub> ( $m_0 = 1,96 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) à 750°C est montrée dans la Figure V-14.



**Figure V-14 : Photographie d'un dépôt de zirconium obtenu sur une cathode en graphite après un électroraffinage à  $-0,14 \text{ A.cm}^{-2}$  pendant 3,2 heures (avancement théorique de 83 %) dans  $\text{LiF-NaF-ZrF}_4$  ( $m_0 = 1,96 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) à  $750^\circ\text{C}$**

Le dépôt de zirconium obtenu à une densité de courant de  $-0,14 \text{ A.cm}^{-2}$  présente un aspect dendritique en accord avec le Chapitre IV (§. IV.2.2.3). Le Tableau V-5 présente une analyse EDS de ce dépôt.

% atomique				
Zr	Sn	Fe	Cr	O
74,5 %	< 0,1 %	< 0,1 %	< 0,1 %	25,5 %

**Tableau V-5 : Analyse EDS d'un dépôt de zirconium sur carbone graphite après un électroraffinage à  $-0,14 \text{ A.cm}^{-2}$  pendant 3,2 heures (avancement théorique de 83 %) dans  $\text{LiF-NaF-ZrF}_4$  ( $m_0 = 1,96 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) à  $750^\circ\text{C}$**

Les éléments constitutifs du Zircaloy-4 (Sn, Fe et Cr) n'ont pas été détectés lors de l'analyse EDS ce qui signifie que leur quantité est inférieure à la limite de détection (0,1 % atomique). Ces résultats ont été confirmés par les analyses ICP-AES des dépôts après leur dissolution.

Dans le cas de l'électroraffinage du zirconium présent dans les gaines de Zircaloy-4, la sélectivité s'effectue donc au niveau de l'anode puisque les éléments tels que l'étain, le fer et le chrome ne sont pas mis en solution sous leur forme ionique et ne peuvent donc pas être présents dans le dépôt comme l'ont confirmé les analyses.

De plus, à l'aide des analyses ICP-AES, une pureté minimale du dépôt de zirconium vis-à-vis des éléments métalliques a pu être déterminée en tenant compte de la limite de détection. La pureté du dépôt est définie par la relation suivante :

$$\text{Pureté} = \frac{m_{\text{Zr}}}{m_{\text{Zr}} + m_{\text{Sn}} + m_{\text{Fe}} + m_{\text{Cr}}} \quad \text{Eq. V-7}$$

où  $m_{\text{Zr}}$ ,  $m_{\text{Sn}}$ ,  $m_{\text{Fe}}$  et  $m_{\text{Cr}}$  sont respectivement les masses de zirconium, d'étain, de fer et de chrome (g). La pureté minimale moyenne du dépôt de zirconium vis-à-vis de ces éléments métalliques est de  $(99,98 \pm 0,01) \%$ . Cependant, cette pureté ne tient pas compte de la présence d'oxygène dans le zirconium métallique.

## V.5. CONCLUSIONS

L'étude thermodynamique réalisée sur l'oxydation des éléments présents dans les gaines en Zircaloy-4 irradiées a montré que :

- les éléments constitutifs du Zircaloy-4 non irradié et les produits d'activation s'oxydent après le zirconium. Ils ne sont donc pas oxydés lors de l'électroraffinage du zirconium.
- les produits de fission et les actinides s'oxydent quant à eux avant le zirconium, ils sont donc oxydés lors du procédé d'électroraffinage.

Elle a également permis d'identifier les éléments susceptibles d'impacter la récupération du zirconium, qui sont le chrome et les actinides (U, Pu et Am).

L'étude de l'oxydation de métaux purs a permis de conforter les observations faites lors de l'étude thermodynamique sur le comportement des éléments constitutifs du Zircaloy-4 non irradié et de certains produits d'activation.

La microscopie électronique à balayage a été utilisée afin de comprendre le mécanisme d'oxydation du Zircaloy-4 non irradié. Il a été montré que le zirconium s'oxydait sélectivement à l'interface Zircaloy/mélange salin en progressant vers le cœur du matériau.

Le comportement des éléments constitutifs du Zircaloy-4 a également été étudié à l'aide d'analyses MEB-EDS et ICP-AES. Dans les conditions expérimentales de l'étude, une valeur limite de l'avancement de dissolution anodique a été déterminée et est de 65 % avant la diminution des quantités de Sn, Fe et Cr des anodes. L'analyse du mélange salin a permis de conclure que ces éléments sont localisés au fond du bain. Les analyses des cathodes pour des avancements supérieurs à 65 % ont montré l'obtention de dépôts de zirconium pur. L'avancement limite de 65 % est donc lié à une limite physique de l'anode en raison de l'augmentation de sa fragilité lors de l'électroraffinage qui conduit à la perte de matière des éléments présents en faibles quantités : Sn, Fe et Cr.

## BIBLIOGRAPHIE

1. Gibilaro M (2008) Co-réduction électrochimique de l'aluminium et des lanthanides en milieu fluorures fondus: application au traitement pyrochimique des effluents nucléaires. Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier
2. Gibilaro M, Massot L, Chamelot P, et al (2009) Electrochemical extraction of europium from molten fluoride media. *Electrochimica Acta* 55:281–287. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.08.052>
3. Gibilaro M, Bolmont S, Massot L, et al (2014) On the use of liquid metals as cathode in molten fluorides. *J Electroanal Chem* 726:84–90
4. Tricot R (1994) Zirconium et hafnium. *Tech Ing*



# **Conclusion générale et perspectives**



## Conclusion générale et perspectives

L'objectif de cette thèse est d'étudier les potentialités d'un recyclage du zirconium contenu dans les gaines de Zircaloy des combustibles nucléaires usés, par électroraffinage en milieu sel fondu. Les gaines de Zircaloy-4 sont composées d'environ 98 % massique de zirconium. Actuellement, elles sont destinées au stockage géologique profond en raison de leur contamination en radioéléments qui provient de leur séjour en réacteur, ou du procédé de traitement de l'usine de La Hague. Cette contamination conduit à classer les gaines en déchet de moyenne activité à vie longue (activité :  $10^6$  –  $10^9$  Bq/g, période > 31 ans suivant les normes de l'ANDRA/ASN).

Dans un premier temps, une étude bibliographique a été réalisée sur la caractérisation des gaines de Zircaloy-4 irradiées en sortie de l'étape de dissolution de l'usine de traitement de La Hague. Elle a permis d'identifier les radiocontaminants présents dans ces gaines. Une extrapolation a ensuite été réalisée par une simulation du vieillissement des gaines à l'aide de l'outil de calculs « CALCOQ ». Il s'agissait d'estimer l'inventaire des radioéléments présents dans les gaines après un temps de refroidissement de 30 ans. Ce choix de 30 ans est motivé par une décroissance significative de la radioactivité et l'élimination des isotopes à vie courte. Les éléments, qui doivent être séparés du zirconium, ont été identifiés à l'aide des deux critères suivants :

- une radioactivité supérieure ou égale à  $5.10^5$  Bq.g<sub>structure</sub><sup>-1</sup> afin que le produit final puisse être déclassé dans la catégorie de faible activité à vie longue,
- une fraction molaire supérieure ou égale à 0,1 % dans l'objectif d'obtenir un produit ayant une pureté minimale de 99,9 %.

Les éléments ainsi identifiés sont :

- des produits d'activation qui sont présents dans l'ensemble du matériau : C, O, Cr, Fe, Ni, Co, Nb, Mo et Sn,
- des produits de fission situés sur une dizaine de micromètres de la face interne de la gaine : H, Sr (+ Y), Nb, Mo, Sn et Cs (+Ba),
- les actinides situés sur les premiers micromètres de la face interne de la gaine : U, Pu, Am et Cm.

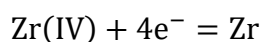


L'élimination de la totalité de ces éléments permettrait de diminuer la radioactivité de trois ordres de grandeur et d'obtenir une pureté du produit final de l'ordre de 99,9 %.

Dans la continuité de ces études, il serait intéressant d'effectuer une simulation d'une reprise des coques directement en sortie du dissolvant de l'usine de traitement des combustibles nucléaires irradiés de La Hague, c'est-à-dire pour un temps de refroidissement de 8 ans. Des éléments supplémentaires vont être identifiés en raison de leur radioactivité, par exemple Pm et Sb. La radioactivité des éléments présents dans les gaines est plus grande à 8 ans de refroidissement qu'à 30 ans, entraînant un facteur de décontamination plus important.

En raison de la nature et de la localisation des éléments identifiés, des techniques ont été développées soit dans l'objectif de décontaminer les gaines en alliage de zirconium, soit pour récupérer le zirconium contenu dans ces gaines. L'étude bibliographique de l'ensemble de ces techniques a permis d'identifier deux procédés présentant un fort potentiel pour le traitement des gaines, qui sont : la chloration à haute température et l'électroraffinage en milieux de sels fondus. L'état de l'art sur l'électroraffinage a mis en évidence plusieurs milieux possibles pour réaliser ce procédé : les chlorures et les fluorures. Les études du comportement électrochimique des ions zirconium (IV) dans les milieux chlorures ont montré la présence d'une réaction de médiamutation liée à la stabilité de différents degrés d'oxydation du zirconium dans ces milieux : Zr(IV), Zr(II), Zr(I) et Zr(0). Cette réaction exclut donc ces milieux pour réaliser l'électroraffinage. Une réaction parasite entre le fluorure de potassium et le zirconium a été mise en évidence dans les milieux fluorures. Ainsi les milieux fluorures dépourvus de KF semblent les plus adaptés puisqu'ils permettent d'éviter la présence de réactions parasites et d'obtenir des dépôts de Zr cohérents. Cette thèse a donc été consacrée à l'étude de l'électroraffinage en milieux de fluorures fondus, en particulier dans le mélange LiF-NaF.

L'étude du mécanisme de réduction des ions zirconium (IV) dans le milieu LiF-NaF a tout d'abord été réalisée à l'aide des techniques électroanalytiques telles que la voltampérométrie cyclique, la voltampérométrie à vague carrée et la chronopotentiométrie. Elle a permis de conclure à un mécanisme en une seule étape quasi-réversible, limitée par la diffusion des ions Zr(IV) en solution et échangeant quatre électrons :



Ceci permet d'éviter la présence de réactions de médiamutation comme c'est le cas dans les milieux chlorures.

Après avoir analysé le comportement électrochimique des ions zirconium (IV) dans le milieu LiF-NaF, une étude du dépôt de zirconium a été réalisée. Elle a consisté à s'intéresser à deux étapes :

- la formation des premiers cristaux de zirconium correspondant au phénomène de nucléation,
- la croissance de ces cristaux.

Les premiers instants du dépôt ont été analysés par chronoampérométrie dans LiF-NaF pour des températures comprises entre 690 et 750 °C sur une électrode d'argent. Cela a montré que les premiers cristaux de zirconium se forment selon un mode de nucléation progressive. Les nucléi sont donc formés en continu au cours de l'électrolyse et présentent donc des tailles différentes. Leur croissance est hémisphérique et tri-dimensionnelle avec une limitation par la diffusion des ions zirconium (IV). De plus, une élévation du potentiel engendre une augmentation de la vitesse de germination,  $AN_0$ . Cette étude a permis de montrer qu'une vitesse de germination suffisamment élevée est nécessaire et qu'il est également préférable d'avoir une température et une concentration assez élevées, soit 750 °C et 1,96 mol.kg<sup>-1</sup> pour la réalisation des dépôts.

L'étude des dépôts de zirconium réalisés sur différents substrats cathodique (zirconium, carbone graphite et acier XC48) a permis de conclure que le graphite est un matériau adéquat pour l'obtention de dépôt adhérent, dans nos conditions expérimentales. Après avoir sélectionné le matériau cathodique, l'influence de la densité de courant et de la concentration des ions Zr(IV) a été étudiée, en particulier sur la morphologie du dépôt. Les observations sont en adéquation avec les conclusions obtenues lors de l'analyse du phénomène de nucléation et ont permis d'optimiser les conditions opératoires de l'électroraffinage :

- application d'une densité de courant comprise entre - 0,10 et - 0,17 A.cm<sup>-2</sup>,
- concentration en ZrF<sub>4</sub> élevée dans le sel, égale à 1,96 mol.kg<sup>-1</sup>.

Ces conditions ont permis l'obtention de dépôts adhérents et dendritiques avec un rendement faradique à la cathode de l'ordre de 100 % dans nos conditions expérimentales.

Toutefois, pour des densités de courant plus importantes, les rendements faradiques obtenus sont plus faibles en raison d'une mauvaise adhérence des dépôts à l'électrode. Il serait donc intéressant d'étudier l'influence de la densité de courant sur l'adhérence des dépôts. Une analyse plus approfondie de la concentration en ZrF<sub>4</sub> pourrait être effectuée. Elle permettrait de déterminer la concentration minimale permettant de répondre aux attentes du procédé c'est-à-dire l'obtention d'un dépôt de zirconium pur, adhérent et dendritique. Cette analyse pourrait également conduire à une réévaluation de la densité de courant étant donné qu'elle dépend de la concentration en ZrF<sub>4</sub>.

La dernière partie du travail de thèse était dédiée à l'étude expérimentale d'électroraffinage de tronçons de Zircaloy-4 non irradiés. Le but de cette partie était de comprendre le comportement électrochimique de ce matériau et le devenir des éléments présents en très faible quantité (Sn, Fe et Cr). Une approche thermodynamique a tout d'abord été réalisée dans le but de construire une échelle de potentiel d'oxydo-réduction des différents constituants présents dans une gaine irradiée. Cette échelle permet une première identification des couples électrochimiques les plus proches du couple Zr(IV)/Zr(0) qui sont susceptibles de limiter les performances de l'électroraffinage :

- en oxydation avec le couple Cr(II)/Cr, dans le cas où il s'oxyderait et se réduirait à la cathode avec le zirconium,
- en réduction avec les actinides, qui pourraient se coréduire avec Zr.

Des expériences d'électroraffinage du zirconium contenu dans le Zircaloy ont été réalisées pour des avancements de dissolution croissants de l'anode. L'objectif était de déterminer le comportement des éléments constituant le Zircaloy-4 : Fe, Sn et Cr. En première constatation, les rendements faradiques cathodiques et anodiques obtenus sont respectivement d'environ  $(100 \pm 7) \%$  et  $(96 \pm 2) \%$ , ce qui est en accord avec l'absence de réactions secondaires et confirme le choix des fluorures fondus. Au cours de ces électroraffinages, il a été mis en évidence une dissolution sélective du zirconium et un avancement limite de dissolution égal à 65 %. Au-delà de cette valeur, une diminution de la quantité d'étain de fer et de chrome a été observée. Des dépôts de zirconium pur ont été obtenus pour des avancements supérieurs à cette limite. Ces éléments présents peuvent s'accumuler au fond du bain sous une forme électroinactive. Le raffinage du zirconium présent dans le Zircaloy-4 non irradié semble donc possible pour des avancements inférieurs à 65 % en raison d'une limite physique de l'anode. Afin d'améliorer cet avancement limite, il serait intéressant d'effectuer des expériences d'électroraffinages en modifiant la configuration de l'anode pour pallier ces pertes de matière.

En perspective, il serait intéressant d'étudier l'influence des oxydes sur les performances du procédé d'électroraffinage en raison de l'affinité entre le zirconium et l'oxygène. Il peut être introduit dans le procédé par le biais des tronçons de gaines irradiées. En effet, ces derniers présentent une couche d'oxydes à leur surface. L'introduction d'oxygène pourrait avoir un impact sur la concentration en  $ZrF_4$  en la diminuant. Elle pourrait être limitée par la mise en place d'un procédé de décapage par exemple.

L'étude de l'électroraffinage du zirconium contenu dans le Zircaloy-4 a été réalisée sur des anodes en Zircaloy non-irradié. Il serait intéressant d'effectuer des essais soit sur des tronçons de Zircaloy-4 irradié, soit sur un simulant. La simulation de gaines irradiées pourrait consister soit par l'ajout de

simulant de produits de fission ou d'actinides directement dans le mélange salin, soit par la réalisation par fusion d'anode de Zircaloy dopé en éléments (Ni, Co, Eu, ...). Ces essais permettraient de s'assurer de l'efficacité, de l'intérêt du raffinage du zirconium contenu dans les gaines irradiées et seraient indispensable pour valider ce procédé.

Un premier dimensionnement du procédé est proposé à partir des données expérimentales obtenues au cours de cette thèse. Il a été estimé que douze électrolyseurs d'environ 3 kA et d'une capacité de 0,7 m<sup>3</sup> étaient nécessaires pour retraiter la production annuelle de gaines de Zircaloy irradiées, soit 273 tonnes par an. Cette première estimation pourra être réévaluée après avoir optimisé les différents paramètres cités précédemment tels que la concentration en ZrF<sub>4</sub>, la densité de courant, l'avancement limite de dissolution anodique...

Il serait également intéressant d'effectuer une étude du vieillissement du procédé afin de cibler les facteurs qui pourrait conduire à l'arrêt du procédé. Les facteurs à considérer pour cette étude sont :

- l'oxydation de radioéléments lors de l'électroraffinage des gaines irradiées. Cette oxydation conduit à l'accumulation de ces éléments dans le milieu salin. Celle-ci pourrait engendrer une modification des potentiels d'oxydo-réduction, une augmentation de la radioactivité du milieu et un changement des propriétés physico-chimiques du mélange salin.
- la concentration en ions zirconium (IV) qui diminuerait au cours de l'électroraffinage de gaines irradiées en raison de l'oxydation d'éléments dont le potentiel est inférieur à celui du zirconium et de la pollution en oxydes dans le milieu, liée à l'introduction de tronçons de gaines irradiées présentant une couche d'oxydes à leurs interfaces.

Enfin, une analyse du traitement et du conditionnement des déchets ultimes tels que le sel, les résidus d'anode, ... pourrait être réalisée.



# Potentialities of zirconium recycling by reprocessing of spent Zircaloy claddings by electrorefining, in molten salt

## Summary:

---

Zircaloy-4 is an alloy mainly composed of zirconium (~ 98%wt.) constituting the cladding of nuclear assemblies. Currently, used Zircaloy claddings are intended for deep geological storage due to their contamination by radioelements from the nuclear reaction and the reprocessing process. They are classified as long-lived intermediate-level waste according to ANDRA recommendations (radioactivity:  $10^6$  -  $10^9$  Bq/g, periods > 31 years), as they represent 25%wt. of the assembly inventory. Zirconium recycling thus could present an economic interest, either to upgrade the zirconium by remanufacturing sheaths (with the constraint imposed by the residual presence of  $^{93}\text{Zr}$ ), or to downgrade the cladding wastes into low activity waste.

This thesis aims to study the potential routes for the recycling of zirconium contained in spent Zircaloy sheaths, and more precisely electrorefining in molten fluorides.

The study of Zircaloy sheath composition of spent nuclear fuel was first carried out to identify the radioelements present in used claddings. These elements are either activation products (Cr, Fe, Ni, Co, Sn, etc.), or fission products (H, Sr (+ Y), Cs (+ Ba), Eu, etc.), or actinides (U, Pu, Am and Cm).

An electrochemical study of the zirconium (IV) ions was carried out in LiF-NaF at 750 °C to determine its reduction mechanisms into metallic zirconium. Then, a nucleation / growth study was performed to optimize the operating conditions (ie nature of the cathode, concentration of  $\text{ZrF}_4$ , current density applied, etc.), to obtain an adherent metal zirconium deposit on inert solid cathode.

The last part of this work was focused on the electrorefining of "fresh" Zircaloy sections, i.e. before its stay in the reactor. Particular attention was paid to the behavior of the alloy constituents (Fe, Cr and Sn), during the electrolysis process.

This work proposes a first scenario for the reprocessing of spent fuel claddings.

## Keywords:

---

Nuclear spent fuel – Molten salts – Zirconium – Electrorefining – Zircaloy cladding

# Étude de voies potentielles pour le recyclage du zirconium des gaines en Zircaloy des combustibles nucléaires usés

**Delphine QUARANTA**

Directeurs de thèse : Laurent MASSOT

Mathieu GIBILARO

Thèse soutenue le 10 avril 2019

Université Toulouse III - Paul Sabatier, Toulouse

## Résumé :

---

Le Zircaloy-4 est un alliage à base de zirconium (~ 98 % massique) constituant le gainage des assemblages nucléaires. Actuellement, les gaines de Zircaloy irradiées sont destinées au stockage géologique profond en raison de leur contamination en radioéléments (contamination issue du séjour en réacteur ainsi que du procédé de traitement). Elles sont classées en déchet de moyenne activité à vie longue suivant les recommandations de l'ANDRA (radioactivité :  $10^6 - 10^9$  Bq/g, périodes > 31 ans). Les gaines de Zircaloy irradiées représentent une part importante de l'inventaire des assemblages, ~ 25 % en masse. Le recyclage du zirconium contenu dans les gaines pourrait donc présenter un intérêt économique, soit dans le but de revaloriser le zirconium par refabrication de gaines (avec la contrainte imposée par la présence résiduelle de  $^{93}\text{Zr}$ ), soit à minima pour déclasser le déchet coque en faible activité.

Ce travail de thèse a pour objectif d'étudier les voies potentielles pour le recyclage du zirconium contenu dans les gaines de Zircaloy irradiées, et plus précisément l'électroraffinage en milieu de fluorures fondus.

L'étude de la composition des gaines de Zircaloy des combustibles nucléaires usés a tout d'abord été réalisée afin d'identifier les radiocontaminants présents dans les gaines irradiées. Ces éléments sont soit des produits d'activation (Cr, Fe, Ni, Co, Sn, ...), soit des produits de fission (H, Sr (+ Y), Cs (+Ba), Eu, ...) et les actinides (U, Pu, Am et Cm).

Une étude électrochimique des ions zirconium (IV) a ensuite été réalisée dans le milieu LiF-NaF. Elle a permis d'en déterminer les mécanismes de réduction en zirconium métallique. Puis, une étude classique de nucléation/croissance a également permis d'optimiser les conditions opératoires (i.e. nature de la cathode, concentration de  $\text{ZrF}_4$  dans le sel, densité de courant appliquée...) pour l'obtention d'un dépôt de zirconium métallique adhérent sur cathode solide inerte.

La dernière partie de ce travail s'est focalisée sur l'électroraffinage de tronçons de Zircaloy "frais", soit avant passage dans le réacteur. Une attention particulière a été portée sur le comportement des constituants d'alliage (Fe, Cr et Sn) vis-à-vis de l'avancement de dissolution de l'anode. Bien que les électroraffinages se soient portés sur un matériau non radioactif, la combinaison des approches thermodynamique et expérimentale a permis de proposer un premier dimensionnement du cœur de procédé.

L'ensemble de ce travail permet d'avancer un premier scénario pour le traitement des gaines de combustibles usés.

## Mots clés :

---

Combustibles nucléaires usés – Sels fondus – Zirconium – Électroraffinage – Gains de Zircaloy

## Spécialité : Génie des procédés et environnement

---

Laboratoire de Génie Chimique UMR 5503

Université Toulouse III - Paul Sabatier

118 route de Narbonne

31062 TOULOUSE Cedex 9