



HAL
open science

Rôle de l'acide nitreux sur la dissolution des oxydes à base d'uranium (IV) : Mécanisme et suivi operando de l'interface solide/solution

Thomas Dalger

► **To cite this version:**

Thomas Dalger. Rôle de l'acide nitreux sur la dissolution des oxydes à base d'uranium (IV) : Mécanisme et suivi operando de l'interface solide/solution. Autre. Université Montpellier, 2019. Français. NNT : 2019MONT122 . tel-02939580

HAL Id: tel-02939580

<https://theses.hal.science/tel-02939580v1>

Submitted on 15 Sep 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 POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En Chimie Séparative Matériaux et Procédés

École doctorale : Sciences Chimiques Balard N°459

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

Rôle de l'acide nitreux sur la dissolution des oxydes mixtes à base d'uranium IV : mécanisme et suivi *operando* de l'interface solide/solution

Présentée par Thomas DALGER

Le 5 décembre 2019

Sous la direction de Nicolas DACHEUX
et Philippe MOISY

Devant le jury composé de

Claire LE NAOUR, Chargée de Recherche CNRS, IPN Orsay

Michel VILASI, Professeur, Université Nancy-Lorraine, IJL

Christophe DEN AUWER, Professeur, Université de Nice Sophia Antipolis, ICN

Sophie LALLEMAN, Ingénieure, CEA Marcoule

Nicolas DACHEUX, Professeur, Université de Montpellier, ICSM

Laurent CLAPAREDE, Maître de Conférences, Université de Montpellier, ICSM

Philippe MOISY, Directeur de Recherche, CEA Marcoule

Stéphanie SZENKNECT, Ingénieure, CEA Marcoule, ICSM

Rapporteur

Rapporteur

Président du jury

Examineur

Co-Directeur de thèse

Co-encadrant de thèse

Co-Directeur de thèse, Invité

Co-encadrant de thèse, Invitée



UNIVERSITÉ
DE MONTPELLIER

Remerciements

Cette partie constitue généralement la dernière écrite mais la première lue. J'y attache une importance particulière puisqu'elle joue le rôle de conclusion personnelle sur l'ensemble de ce travail qui a duré 3 ans.

Je souhaite dans un premier temps remercier mes deux codirecteurs de thèse, Nicolas Dacheux et Philippe Moisy. Je vous remercie pour votre confiance et pour m'avoir donné cette opportunité. Philippe, travailler avec toi depuis mon premier stage de Master I sur Atalante aura été une expérience extrêmement enrichissante, je te remercie pour toutes les discussions passionnées et de m'avoir permis de profiter de ton savoir scientifique impressionnant. Nicolas, je vous remercie pour tout ce que vous avez fait pour moi, depuis le début avec le projet tutoré de Licence 3 jusqu'à la fin de cette thèse. J'ai beaucoup appris sous votre direction, sur la chimie bien sûr mais surtout sur moi-même. Merci à vous deux pour ces 3 années de thèse ainsi que les stages, le master et la licence.

Ensuite vient le tour de mes deux encadrants, Laurent Claparède et Stéphanie Szenknect. Merci tout d'abord d'avoir supporté mon petit côté « verre à moitié vide » et de m'avoir montré qu'un optimisme à toute épreuve était parfois la plus simple des solutions à bien des problèmes, un état d'esprit que j'appliquerais désormais grâce à vous. Plus sérieusement, merci pour votre temps, votre simplicité et votre gentillesse au cours de ces 3 ans. J'ai beaucoup apprécié travailler avec vous et j'en garderais un excellent souvenir

Enfin pour compléter le tableau du LIME, je veux remercier chaleureusement les deux autres permanents du laboratoire, Nicolas Clavier et Adel Mesbah, pour leur bonne humeur quotidienne et m'avoir largement aidé sur la partie synthèse de mon travail. Nicolas je te remercie également de m'avoir accueilli dans ton bureau au cours de la dernière année et pour toute nos discussions sur le frittage mais aussi et surtout tout le reste, pour ta disponibilité et ton regard avisé sur bien des sujets. Adel je te remercie pour ton aide sur les caractérisations de mes matériaux, ton avis tranché sur la dissolution et surtout pour ton humour décapant, indissociable de la vie du LIME.

J'adresse mes plus sincères remerciements au docteur Claire Le Naour et au professeur Michel Vilasi pour avoir accepté de rapporter ce travail de thèse. J'adresse également mes remerciements au docteur Sophie Lalleman et au professeur Christophe Den Auwer pour avoir fait partie de mon jury de thèse. Leurs remarques pertinentes et critiques constructives ainsi que la discussion qui a suivi la soutenance ont sans nul doute permis d'améliorer la qualité de ce rapport et d'envisager des perspectives intéressantes à la suite de cette étude.

Je souhaite également remercier les personnes qui ont pu m'apporter une aide précieuse concernant diverses techniques d'analyse ou de caractérisations. Je pense à Béatrice Baus-Lagarde pour son aide, sa patience et son indulgence à mon égard vis-à-vis de l'utilisation de l'ICP-AES. Je t'ai beaucoup sollicité et tu as toujours été disponible pour m'aider à régler les petits soucis (parfois à cause de moi) avec ta gentillesse. Je pense également à Renaud Podor pour son expertise concernant le MEBE, son aide pour les suivis *operando*, les reconstructions 3D. Les résultats de microscopie présentés dans ce travail n'aurait jamais atteint la même qualité sans toi. Merci pour tout Renaud, travailler avec toi a tout simplement été un immense plaisir, bien que relativement beaucoup trop tôt pour moi. Surtout, je garderais en mémoire ton humour très personnel à 7h du matin devant le microscope et qui permet d'atténuer la difficulté du réveil. Et pour finir, je veux remercier Franck Carminati et Renaud Varon, les « Mac Gyver »

de l'ICSM qui m'ont sorti de problèmes techniques plus d'une fois toujours avec la bonne humeur et l'humour que tous les gens qui passent par l'ICSM leur connaissent désormais.

J'ai eu la chance et le plaisir au cours de cette thèse d'encadrer ou de co-encadrer plusieurs stagiaires. Je remercie Romain Cambon pour son travail minutieux sur la synthèse de différents matériaux, Malvina Massonnet, stagiaire irréprochable, devenue brillante thésarde par la suite, pour sa collaboration pour la préparation des poudres $(U,Ce)O_2$. Merci pour tout ton travail mais surtout pour ta gentillesse quotidienne, je te souhaite une très belle fin de thèse. Et enfin le petit Ilyes Mahti, qui a eu la lourde tâche de s'occuper des dernières manips de cette thèse mais surtout de me supporter pendant la rédaction ce qui n'est pas forcément chose aisée. Merci pour ton investissement, ton sérieux et ta bonne humeur, un doctorant de 3^{ème} année n'aurait pas pu avoir meilleur stagiaire.

Je remercie également tous les doctorants passés par le bureau des thésards du LIME (et un peu du LHYS), les brillants docteurs : Théo (pour la natation matinale), Yanis, Bertrand, Guillaume, Paul, Victor (Poupogne) et les futurs brillants docteurs : Solène (ma collègue préf), Jérém, Danwen, Thibault (Kash-maró) et Malvina. J'associe également à ces remerciements ceux qui ont fait partie de la vie du labo au cours de ces 3 ans, les post-docs Alvaro, Ilyes et Ruwaid ainsi que Régis et Morgan « Zuzu », sur qui je pourrais écrire un chapitre entier avec ses « unidades ». Merci également à Justine, ma covoitureuse de l'extrême, pour ta sociabilité matinale, les runs et tout le reste. J'élargis aussi ces remerciements aux doctorants, post-docs, stagiaires et CDD de l'ICSM et du CEA Marcoule que j'ai côtoyé pendant 3 ans, ainsi qu'à l'Aisther pour tout ce qu'ils organisent. Merci pour les fous rires, les photomontages, les pique-niques improvisés, les Mont Ventoux, avec les chevilles fragiles, aux soirées halloween, aux papass' à la coloc de Tresques, Paniscoule, les Olympiades ...

J'aurais quand même un petit mot pour tic et tac, mes compagnons de trek (c'est faux) de l'étage Baptiste et Nicolas. Baptiste, pas merci pour Paniscoule, ni pour le vol de la finale de Rocket League mais merci pour tout le reste. Nico, mon ami depuis bientôt 10 ans, qui se retrouve à faire une thèse à un étage d'écart de moi merci pour tout sauf pour les photos du jour de ma soutenance mais c'est à charge de revanche ! (A ces remerciements je dois associer Thibault et Zuzu, pour les soirées raclettes/tacos/World Cup/Délirium) Merci également à Louis-André et Guillaume nos compagnons de l'IUT Saint Jérôme pour cette amitié qui perdure depuis ces années mémorables. Merci à vous 3 d'avoir toujours été là.

Enfin, sur une note tout à fait extra-professionnelle, je souhaite remercier mes amis et mes proches, (notamment ceux de Collias/Uzès) d'avoir toujours été les meilleurs et les plus pénibles des potes : Camille, Valentin & Coline, Frank, Vincent, Lounis, Nelly, Max, Rodi, Cécile ainsi que Salomé & Zou. Je remercie également mes coéquipiers que ce soit du Rugby Club Uzétien ou du Rugby Club des Angles Gard Rhodanien pour tous ces moments vécus sur les terrains (quand je n'étais pas blessé) mais surtout en dehors. Je pense aux « frérots sans euros » Ben, Camille, Julien, Lilian et Raf et aux Anglois Raf (encore), Valentin, Ben, Edouard, Tanguy, Ludo, Dim, Lucho et tous les autres. Je veux également remercier Alain, Christian, Olivier et Bruno pour les Angles et Frank, Jerem (mon père adoptif), Laurent et Séb (mon second père adoptif) pour Uzès pour avoir toujours été compréhensifs et indulgents avec moi et pour être des présidents dévoués, des coachs incroyables mais surtout des personnes adorables.

Pour terminer, mes derniers mots iront à ma famille. Tout d'abord à mes parents, merci d'avoir toujours été là pour moi et de m'avoir constamment poussé à réussir. A mon petit frère

et à ma petite sœur Clément et Romane, merci d'être vous, je suis extrêmement fier des jeunes adultes que vous êtes en train de devenir. Je remercie également tout mes petits cousins et vos parents pour m'avoir toujours soutenu, je suis très fier d'être l'ainé de cette petite bande. Julitia, merci à toi et tes parents pour tout ce que tu (vous) as fait pour moi, même si tu le sais déjà. Et pour finir, je veux remercier mes grands-parents, sans qui je ne serais pas la moitié de la personne que je suis aujourd'hui. Merci pour tout.

Ainsi se termine cette partie personnelle mais nécessaire. Pour ceux qui se lanceraient dans la poursuite de la lecture de ce manuscrit, je vous souhaite une bonne lecture et un bon courage.

Sommaire

Table des matières

Introduction générale 2

Chapitre I. Synthèse et caractérisations des composés modèles... 10

I. Introduction..... 12

II. Etat de l'art..... 12

II.1. Méthodes de synthèse des oxydes mixtes à base d'actinides..... 12

II.1.1. Méthodes développées par réactions en phase solide (voie sèche)..... 12

II.1.2. Méthodes de préparation par voie humide 13

II.2. Précurseurs oxaliques : structure et caractéristiques..... 15

II.3. Traitement thermique des précurseurs 16

II.4. Description des oxydes mixtes..... 19

II.5. Rappels théoriques concernant le frittage des échantillons 21

III. Synthèse des composés modèles $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$ et $\text{U}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ 23

III.1. Synthèse et caractérisation des précurseurs oxaliques..... 23

III.2. Conversion des précurseurs et caractérisations des oxydes mixtes 26

IV. Mise en forme et frittage des oxydes mixtes..... 31

IV.1. Protocole expérimental utilisé pour la densification des composés modèles..... 31

IV.2. Caractérisation structurale et microstructurale des échantillons frittés..... 32

IV.3. Détermination de la surface spécifique 35

V. Bilan du Chapitre I 39

Chapitre II. Etat de l'art et description des méthodes

expérimentales protocoles expérimentaux 46

I. Introduction..... 48

II. Approche macroscopique de la dissolution 48

II.1. Formalisme utilisé..... 48

II.1.1. Description générale et grandeurs d'intérêts..... 48

II.1.2. Normalisation par la surface réactive 53

II.1.3. Congruence de la dissolution 53

II.2. Etat de l'art : dissolution des pôles purs 53

II.2.1. Dissolution du dioxyde d'uranium.....	54
II.2.2. Dissolution du dioxyde de thorium.....	59
II.2.3. Dissolution du dioxyde de cérium	61
II.3. Dissolution des solutions solides d'oxydes à base d'actinides	63
II.3.1. Dissolution des solutions solides $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$	63
II.3.2. Dissolution des solutions solides $\text{U}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$	64
III. Définition des protocoles expérimentaux de dissolution.....	65
III.1. Protocole de dissolution statique	66
III.2. Protocole de dissolution dynamique.....	67
III.2.1. Principe.....	67
III.2.2. Précautions préalables	68
III.3. Suivi microscopique operando de la dissolution	72
III.3.1. Etat de l'art	72
III.3.2. Matériel & Méthode	73
III.3.3. Validation du protocole vis-à-vis des corrélations entre les résultats macroscopiques et les observations microscopiques « approche macro-micro ».....	77
III.3.4. Utilisation des reconstructions 3D et carte de hauteurs.....	78
IV. Equilibres en milieu nitrique.....	81
IV.1. Bilan des espèces azotées en solution et équilibres chimiques	81
IV.2. Développement d'une méthode de dosage de l'acide nitreux en conditions expérimentales.....	84
IV.3. Etude de la stabilité des solutions de HNO_2	87
V. Bilan du Chapitre II.....	90

Chapitre III. Etude multiparamétrique de la dissolution des composés $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$ **98**

I. Introduction.....	100
II. Etude multiparamétrique de la dissolution des solutions solides $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$	100
II.1. Influence des phénomènes redox en milieu nitrique.....	101
II.2. Influence des ions nitrates.....	108
II.3. Influence de la concentration en acide nitreux.....	112

II.3.1. Ajout d'un agent antinitreux	113
II.3.2. Ajout de HNO ₂	116
II.4. Influence de la composition chimique de l'échantillon	121
II.5. Établissement des lois de vitesses.....	123
III. Suivi de la dissolution à l'échelle microscopique.....	132
III.1. Suivi operando de la dissolution par Microscopie Electronique à Balayage en mode Environnemental	132
III.1.1. Approche macroscopique	132
III.1.2. Approche microscopique.....	134
III.2. Données quantitatives extraites	136
IV. Bilan du chapitre III.....	141

**Chapitre IV. Etude multiparamétrique de la dissolution des
composés U_xCe_{1-x}O₂** **148**

I. Introduction.....	150
II. Etude multiparamétrique de la dissolution des solutions solides U_{0,75}Ce_{0,25}O₂ en milieu nitrique	151
II.1. Influence de l'acide nitrique	151
II.1.1. Description générale de la dissolution	151
II.1.2. Etude du régime non-catalysé.....	154
II.1.3. Comparaison avec le système Th _{0,25} U _{0,75} O ₂	157
II.2. Influence de l'acide nitreux.....	160
II.2.1. Étude du régime catalysé	160
II.2.2. Comparaison avec le système Th _{0,25} U _{0,75} O ₂	164
III. Bilan du chapitre IV.....	167

Conclusion Générale..... **172**

Résumé & Abstract..... **182**

Table des illustrations

Index des figures

Figure 1. Représentation des structures cristallines monocliniques des oxalates d'uranium $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ (C2/m) (A) et $U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ (C2/c) (B) [33].....	16
Figure 2. Représentation de la structure hexagonale de groupe d'espace $P6_3/mmc$ ($M^{I}_{1+x}An^{IV}_{1-x}Ln^{III}_x(C_2O_4)_{2,5} \cdot yH_2O$) (A) et de la structure monoclinique de groupe d'espace $P2_1/c$ caractéristique des oxalates $Ln^{III}_2(C_2O_4)_3 \cdot yH_2O$ (B) [39].	16
Figure 3. Représentation de la structure fluorine MO_2 (M = U, Th, Ce ou Pu) [53].....	19
Figure 4. Diagramme de phases du système U-Ce-O à 25°C (A), à 200, 400 et 600°C. Le domaine d'existence de $U_xCe_{1-x}O_{2+y}$ est ici délimité en bleu (★) [63].....	21
Figure 5. Représentation schématique des 3 étapes du frittage en fonction de la durée du palier isotherme lors du traitement thermique [65].	22
Figure 6. Micrographies MEB des précurseurs oxaliques pour les différents systèmes étudiés : $Th_{0,25}U_{0,75}(C_2O_4)_2 \cdot nH_2O$ (A) ; $Th_{0,75}U_{0,25}(C_2O_4)_2 \cdot nH_2O$ (B) et $(H_3O)_{0,25}U_{0,75}Ce_{0,25}(C_2O_4)_2 \cdot nH_2O$ (C)	25
Figure 7. Diagramme DRX enregistré sur les précurseurs oxaliques (a) $Th_{0,25}U_{0,75}(C_2O_4) \cdot nH_2O$, (b) $Th_{0,75}U_{0,25}(C_2O_4) \cdot nH_2O$ et (c) $(H_3O)_{0,25}U_{0,75}Ce_{0,25}(C_2O_4)_2 \cdot nH_2O$	26
Figure 8. Analyses thermogravimétriques obtenues lors de la calcination de $Th_{0,25}U_{0,75}(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$, $Th_{0,75}U_{0,25}(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ et $(H_3O)_{0,25}U_{0,75}Ce_{0,25}(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ réalisées sous atmosphère réductrice (Ar-4% H_2) en considérant une montée en température de $5^\circ C \cdot min^{-1}$	27
Figure 9. Micrographies MEB des oxydes mixtes pour les différents systèmes étudiés : $Th_{0,25}U_{0,75}O_2$ (A); $Th_{0,75}U_{0,25}O_2$ (B) et $U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$ (C).....	28
Figure 10. Diagrammes DRX enregistrés pour les solutions solides $Th_{0,25}U_{0,75}O_2$ (a), $Th_{0,75}U_{0,25}O_2$ (b) et $U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$ (c) après calcination à 700°C sous atmosphère réductrice (Ar-4% H_2).	29
Figure 11. Micrographies MEB des oxydes mixtes broyés pour les différents systèmes étudiés : $Th_{0,25}U_{0,75}O_2$ (A); $Th_{0,75}U_{0,25}O_2$ (B) et $U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$ (C).....	31
Figure 12. Observations par MEB (mode BSE) de pastilles frittées de $Th_{0,25}U_{0,75}O_2$ (A) ; de $Th_{0,75}U_{0,25}O_2$ (B) et de $U_{0,75}Ce_{0,75}O_2$ (C).....	35
Figure 13. Schéma représentatif de la méthode SESAM permettant de mesurer la surface réactive des échantillons frittés.	37
Figure 14. Représentation schématique de l'évolution de la perte de masse relative cumulée calculée à partir d'un élément i ($\Delta m(i)/m_0(i)$) au cours de la dissolution d'un matériau : courbe caractéristique d'expérience en conditions statiques [10].....	51

Figure 15. Représentation schématique de l'évolution de la concentration en élément i ($C_i(t)$) relâché en solution lors de la dissolution d'un matériau : courbe caractéristique d'expériences en conditions dynamiques.	52
Figure 16. Valeurs des potentiels standard d'oxydoréduction reportées pour plusieurs couples d'intérêt dans le cadre de cette étude (référence : électrode normale à hydrogène). Les valeurs des potentiels standard des couples mentionnés ici sont tirées du <i>CRC Handbook of Chemistry and Physics</i> (CRC Press 2005, Ed. 85)[13] à l'exception du couple UO_2^{2+}/U^{4+} qui provient de l'ouvrage <i>Chemical Thermodynamics of Uranium</i> (OECD 2004) [14].....	54
Figure 17. Photos et schémas en coupe des différents dispositifs expérimentaux utilisés pour réaliser les expériences de dissolution en conditions statiques (a) et dynamiques (b).....	66
Figure 18. Evolution de la conductivité de la solution éluée par rapport à la conductivité de la solution injectée (C_0) en fonction du volume pour 3 débits différents. Comparaison avec le modèle du réacteur parfaitement mélangé.	69
Figure 19. Supports d'agitation en PTFE utilisés dans cette étude.	70
Figure 20. Courbes de dissolution présentant l'évolution de la perte de masse relative lors de la dissolution de $Th_{0,25}U_{0,75}O_2$ dans HNO_3 2 mol.L ⁻¹ pour trois débits d'alimentation différents.	71
Figure 21. Série d'images utilisées pour retrouver une zone d'intérêt à la surface d'une pastille de $Th_{0,25}U_{0,75}O_2$. Les images correspondent à des grossissements différents de la zone 1 repérée sur la première micrographie.....	73
Figure 22. Série d'images enregistrées après 66 heures de dissolution d'un échantillon fritté de $Th_{0,25}U_{0,75}O_2$ dans HNO_3 2 mol.L ⁻¹ à température ambiante (tilts de -10°(A), 0° (B) et + 10° (C)) avec un grossissement de x20000 ; Reconstruction 3D obtenue à partir de ces images grâce au logiciel MEX Alicona (D) et carte de hauteurs associée en niveau de gris (E).	76
Figure 23. Evolution des pertes de masses relatives d'uranium cumulées obtenue lors de la dissolution de composés $Th_{0,25}U_{0,75}O_2$ dans HNO_3 2 mol.L ⁻¹ avec et sans suivi microscopique de la dissolution.....	77
Figure 24. Représentation schématique de la courbe d'Abbott-Firestone [76]. Définition des paramètres associés utilisés pour déterminer les volumes dissous [77]......	79
Figure 25. Spéciation de l'acide nitrique préparé en fonction de la molarité de la solution. Les calculs ont été effectués grâce au logiciel Phreeqc selon le modèle SIT et la base de données Thermochimie-ANDRA.....	84

Figure 26. Spectres UV-Visible du complexe formé par les ions nitrites (A) et régression linéaire obtenue à partir de solutions certifiées de NO_2^- (B).	86
Figure 27. Evolution de la concentration en HNO_2 dans une solution d'acide nitrique $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ avec ajout initial de $\text{NaNO}_2 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et à température ambiante.	88
Figure 28. Evolution de la concentration en HNO_2 dans une solution d'acide nitrique 1 mol.L^{-1} avec ajout de $\text{NaNO}_2 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, à température ambiante et en présence d'huile de paraffine pour limiter l'échange à l'interface air/solution.	89
Figure 29. Évolutions des pertes de masse normalisées et des pertes de masse relatives obtenues lors de la dissolution d'échantillons frittés de $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$ dans $\text{HNO}_3 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ (a), $\text{HNO}_3 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (b), $\text{HNO}_3 1 \text{ mol.L}^{-1}$ (c), $\text{HNO}_3 2 \text{ mol.L}^{-1}$ (d) et $\text{HNO}_3 4 \text{ mol.L}^{-1}$ (e)	102
Figure 30. Évolutions des concentrations d'uranium, de thorium et de HNO_2 relevées lors de la dissolution des échantillons frittés de $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$ en conditions dynamiques, pour deux concentrations d'acide nitrique : 2 mol.L^{-1} (a) et 4 mol.L^{-1} (b).....	104
Figure 31. Évolutions de la perte de masse normalisée et de la perte de masse relative relevées lors de la dissolution d'échantillons frittés de $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$ dans $\text{HNO}_3 0,1 \text{ mol.L}^{-1} + \text{NH}_4\text{NO}_3 1,9 \text{ mol.L}^{-1}$ (a) et dans $\text{HNO}_3 0,1 \text{ mol.L}^{-1} + \text{NH}_4\text{NO}_3 3,9 \text{ mol.L}^{-1}$ (b).	108
Figure 32. Évolutions de la perte de masse normalisées et de la perte de masse relative de $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$ relevées lors de la dissolution d'échantillons frittés dans $\text{HNO}_3 1 \text{ mol.L}^{-1} + \text{NH}_4\text{NO}_3 1 \text{ mol.L}^{-1}$ (a) et dans $\text{HNO}_3 1 \text{ mol.L}^{-1} + \text{NH}_4\text{NO}_3 3 \text{ mol.L}^{-1}$ (b).	109
Figure 33. Évolution des concentrations en uranium, en thorium et en acide nitreux (a) et évolutions de la perte de masse normalisées et de la perte de masse relative (b) relevées lors de la dissolution d'une pastille frittée de $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$ dans $\text{HNO}_3 2 \text{ mol.L}^{-1}$ en présence d'urée.	113
Figure 34. Comparaison des pertes de masse mesurées lors de la dissolution d'échantillons frittés de $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$ dans $\text{HNO}_3 2 \text{ mol.L}^{-1}$ en absence et en présence d'urée à $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	114
Figure 35. Évolutions des concentrations en uranium, en thorium et en acide nitreux relevées lors de la dissolution de $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$ dans $\text{HNO}_3 1 \text{ mol.L}^{-1}$ avec ajout de HNO_2 égal à $5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (a), $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (b) et $2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (c). Ces dissolutions ont été réalisées en conditions dynamiques.	117
Figure 36. Évolutions des pertes de masses normalisées et des vitesses de dissolution normalisées $R_L(i)$ relevées lors de la dissolution de $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$ dans $\text{HNO}_3 1 \text{ mol.L}^{-1}$ avec ajout de HNO_2 égal à $5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (a), $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (b) et $2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (c).	118

Figure 37. Micrographies présentant la microstructure d'échantillons frittés à l'issue de leur dissolution (pertes de masse relatives comparables de 53%) dans HNO_3 1 mol.L ⁻¹ en présence d'un ajout de HNO_2 2×10^{-3} mol.L ⁻¹ (a) et dans HNO_3 2 mol.L ⁻¹ (b)	120
Figure 38. Évolutions des pertes de masse normalisées et des pertes de masse relatives obtenues lors de la dissolution d'échantillons frittés de $\text{Th}_{0,75}\text{U}_{0,25}\text{O}_2$ dans HNO_3 2 mol.L ⁻¹ (a) et dans HNO_3 4 mol.L ⁻¹ (b).	121
Figure 39. Évolutions des pertes de masse normalisées et des pertes de masse relatives relevées lors de la dissolution d'échantillons frittés de $\text{Th}_{0,75}\text{U}_{0,25}\text{O}_2$ dans HNO_3 2 mol.L ⁻¹ en présence d'un ajout de HNO_2 1×10^{-3} mol.L ⁻¹	122
Figure 40. Variations de $\text{Ln } R_{L,2}(i)$ en fonction de $\text{Ln } (\text{H}^+)$ (l'activité en protons) obtenues lors de tests de dissolution d'échantillons frittés de $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$ réalisés dans HCl 0,1 – 0,5 – 2 – 4 mol.L ⁻¹ . Les lignes continues représentent les régressions linéaires obtenues à partir de ces données. Les points verts ne sont pas pris en compte dans la régression linéaire, ils correspondent à des $R_{L,2}(\text{Th})$ aberrants, liés à des concentrations en Th trop faibles pour être mesurées par ICP-OES.....	125
Figure 41. Variation de $\text{Ln } R_{L,2}(i)$ en fonction de $\text{Ln } (\text{NO}_3^-)$ obtenue lors de tests de dissolution d'échantillons frittés de $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$ réalisés dans HNO_3 0,05 – 0,1 – 1 – 2 – 4 mol.L ⁻¹ , dans HNO_3 2 mol.L ⁻¹ avec ajout d'urée, dans HNO_3 0,1 mol.L ⁻¹ avec ajout de NaNO_3 1,9 – 3,9 mol.L ⁻¹ et dans HNO_3 1 mol.L ⁻¹ avec ajout de NaNO_3 1 – 3 mol.L ⁻¹ . Les points verts ne sont pas pris en compte dans la régression linéaire. La zone rouge correspond à l'intervalle de confiance du modèle à 95%.	126
Figure 42. Variation de $\text{Ln } R_{L,2}(i)$ en fonction de $\text{Ln } (\text{HNO}_3)$ (activité en acide nitrique moléculaire) obtenue lors de tests de dissolution d'échantillons frittés de $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$ réalisés dans HNO_3 0,05 – 0,1 – 1 – 2 – 4 mol.L ⁻¹ , dans HNO_3 2 mol.L ⁻¹ avec ajout d'urée, dans HNO_3 0,1 mol.L ⁻¹ avec ajout de NaNO_3 1,9 – 3,9 mol.L ⁻¹ et dans HNO_3 1 mol.L ⁻¹ avec ajout de NaNO_3 1 – 3 mol.L ⁻¹ . Les points verts ne sont pas pris en compte dans la régression linéaire. La zone rouge correspond à l'intervalle de confiance du modèle à 95%.	127
Figure 43. Variation de $R_{L,2}(i)$ en fonction de la concentration en HNO_2 obtenue lors de tests de dissolution d'échantillons frittés de $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$ réalisés dans HNO_3 1 mol.L ⁻¹ avec ajout de HNO_2 5×10^{-4} - 1×10^{-3} - 2×10^{-3} mol.L ⁻¹	130
Figure 44. Évolution des concentrations en uranium, thorium et acide nitreux (a) et évolution de la perte de masse normalisées et de la perte de masse relative de $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$ (b) relevées lors du suivi microscopique de la dissolution d'une pastille dans HNO_3 2 mol.L ⁻¹	133

Figure 45. Évolution des concentrations en uranium, thorium et acide nitreux (a) et évolution de la perte de masse normalisées et de la perte de masse relative de $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$ (b) relevées lors de la dissolution d'une pastille dans HNO_3 2 mol.L ⁻¹ en conditions statiques sans suivi microscopique.	134
Figure 46. Micrographies enregistrées par MEBE de la surface d'un échantillon fritté de $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$. Les séries (A) et (B) représente les zone 1 et 2 suivies au cours de cette expérience de dissolution dans HNO_3 2 mol.L ⁻¹	135
Figure 47. Évolution du rapport entre l'aire de la surface reconstruite par MEX et l'aire de l'image des zones Z1 et Z2 à un grandissement $\times 20000$, lors de la dissolution d'un échantillon fritté de $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$ dans HNO_3 2 mol.L ⁻¹ . Les points numérotés correspondent aux pertes de masses des images présentées dans la Figure 46.....	137
Figure 48. Évolution des pertes de masse normalisées $N_L(\text{U})$ déterminées à l'échelle macroscopique avec et sans correction de la surface réactive et $N_L(\text{U})$ déterminées à l'échelle microscopique lors de la dissolution d'un échantillon fritté de $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$ dans HNO_3 2 mol.L ⁻¹	138
Figure 49. Evolutions des pertes de masse normalisées et des pertes de masse relatives obtenues lors de la dissolution d'échantillons frittés de $\text{U}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_2$ dans HNO_3 0,1 mol.L ⁻¹ (a), 0,5 mol.L ⁻¹ (b), 1 mol.L ⁻¹ (c), 2 mol.L ⁻¹ (d), 3 mol.L ⁻¹ (e) et 4 mol.L ⁻¹ (f).....	152
Figure 50. Évolutions des concentrations d'uranium, de cérium et de HNO_2 relevées lors de la dissolution d'un échantillon fritté de $\text{U}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_2$ en conditions dynamiques, dans l'acide nitrique 4 mol.L ⁻¹	154
Figure 51. Variations de $\text{Ln } R_{L,2}(i)$ en fonction de $\text{Ln } (\text{HNO}_3)$ obtenues lors de tests de dissolution d'échantillons frittés de $\text{U}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_2$ et de $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$	158
Figure 52. Évolutions des concentrations en uranium, cérium et acide nitreux relevées lors de la dissolution de $\text{U}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_2$ dans HNO_3 1 mol.L ⁻¹ avec ajout de HNO_2 : 5×10^{-4} mol.L ⁻¹ (a), 1×10^{-3} mol.L ⁻¹ (b) et 2×10^{-3} mol.L ⁻¹ (c). Ces dissolutions ont été réalisées en conditions dynamiques.....	160
Figure 53. Évolutions de la perte de masse normalisée, de la perte de masse relative et des vitesse de dissolution normalisées $R_L(i)$ relevées lors de la dissolution de $\text{U}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_2$ dans HNO_3 1 mol.L ⁻¹ avec ajout de HNO_2 : 5×10^{-4} mol.L ⁻¹ (a), 1×10^{-3} mol.L ⁻¹ (b) et 2×10^{-3} mol.L ⁻¹ (c).	162
Figure 54. Variation de $\text{Ln } R_{L,2}(i)$ en fonction de l'activité en HNO_2 obtenue lors de tests de dissolution d'échantillons frittées de $\text{U}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_2$ réalisés dans HNO_3 1 mol.L ⁻¹ avec ou sans ajout de HNO_2 5×10^{-4} - 1×10^{-3} - 2×10^{-3} mol.L ⁻¹	164

Figure 55. Comparaison entre les variations de $\ln R_{L,2}(i)$ en fonction de $\ln (HNO_2)$ (l'activité en acide nitreux) obtenues lors de tests de dissolution d'échantillons frittés de $U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$ et de $Th_{0,25}U_{0,75}O_2$ pour différentes concentrations de HNO_2 165

Index des tableaux

Tableau 1. Températures de départ des molécules de CO et de CO ₂ lors de la conversion des oxalates mixtes de thorium et d'uranium (IV) [47].....	18
Tableau 2. Températures de décomposition de différents précurseurs oxaliques sous différentes atmosphères.....	18
Tableau 3. Paramètres de maille reportés pour des dioxydes MO ₂ (M = Ce, Th, U, Pu) de structure fluorine (CFC, Fm3m).....	19
Tableau 4. Rendements expérimentaux obtenus lors de la synthèse des précurseurs oxaliques de formule chimique Th _{0,25} U _{0,75} (C ₂ O ₄) ₂ , nH ₂ O ; Th _{0,75} U _{0,25} (C ₂ O ₄) ₂ , nH ₂ O et (H ₃ O) _{0,25} U _{0,75} Ce _{0,25} (C ₂ O ₄) ₂ , nH ₂ O.	24
Tableau 5. Paramètres de maille des solutions solides Th _{0,25} U _{0,75} O ₂ (a), Th _{0,75} U _{0,25} O ₂ (b) et U _{0,75} Ce _{0,25} O ₂ (c) et valeurs de maille théorique des oxydes mixtes calculés à partir des paramètres des pôles purs et de la loi de Vegard.	30
Tableau 6. Composition chimique des solutions solides préparées après conversion thermique des oxalates. Détermination des rapports élémentaires par ICP-AES après dissolution totale d'une fraction des matériaux.	30
Tableau 7. Caractéristiques physico-chimiques des pastilles obtenues pour les trois solutions solides. Chaque donnée reportée représente la valeur moyenne de chaque mesure sur toutes les pastilles préparées pour une composition chimique donnée.	34
Tableau 8. Densités et surfaces spécifiques moyennes obtenues pour les échantillons frittés des trois solutions solides étudiées.	37
Tableau 9. Paramètres cinétiques des lois de vitesses de dissolution de UO ₂ en milieu nitrique pour différents paramètres expérimentaux. Valeurs des ordres partiels par rapport à [HNO ₃] ou [NO ₃ ⁻], m, et par rapport à [HNO ₂], p.	58
Tableau 10. Espèces azotées pouvant présenter un intérêt dans le cadre de ce travail [27].	82
Tableau 11. Equilibres chimiques et constantes d'équilibre (T=298K) associées retenus lors de cette étude pour le milieu nitrique. Les espèces présentées dans ces équilibres sont toutes sous forme aqueuse. [27,81–83].....	82
Tableau 12. Vitesses de dissolutions normalisées R _{L,2} (i) et R _{L,4} (i) (exprimées en g.m ⁻² .j ⁻¹) déterminées lors des expériences de dissolution des échantillons frittés de Th _{0,25} U _{0,75} O ₂ dans l'acide nitrique pour différentes concentrations. Les pertes de masses relatives associées à	

chaque étape ainsi que les rapports de congruence $r = R_L(\text{Th})/R_L(\text{U})$ sont également reportés dans ce tableau pour chaque condition de dissolution.	106
Tableau 13. Vitesses de dissolutions normalisées $R_{L,2}(i)$ (exprimées en $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$) déterminées pendant la dissolution des composés frittés $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$ dans l'acide nitrique avec ajout de NH_4NO_3 pour différentes concentrations, pertes de masses relatives à la fin de l'étape 2 et à la fin de l'expérience, rapport $r = R_L(\text{Th}) / R_L(\text{U})$ qui indique le caractère congruent de la dissolution.	111
Tableau 14. Vitesses de dissolutions normalisées $R_{L,2}(i)$ et $R_{L,4}(i)$ (exprimées en $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$) déterminées lors de la dissolution des échantillons frittés de $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$ dans l'acide nitrique $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ avec/sans ajout d'urée. Pertes de masses relatives correspondant à chaque étape et rapports de congruence $r = R_L(\text{Th}) / R_L(\text{U})$ associés.....	115
Tableau 15. Vitesses de dissolution normalisées $R_{L,2}(i)$ (exprimées $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$) déterminées pendant la dissolution des composés frittés $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$ dans l'acide nitrique $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ avec ajout de HNO_2 à différentes concentrations. Les pertes de masses relatives correspondant à chaque étape figurent également dans ce tableau pour chaque condition, ainsi que le rapport de congruence $r = R_L(\text{Th}) / R_L(\text{U})$	119
Tableau 16. Vitesses de dissolution normalisées $R_{L,2}(i)$ (exprimées en $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$) obtenues lors de la dissolution des échantillons frittés de $\text{Th}_{0,75}\text{U}_{0,25}\text{O}_2$ dans HNO_3 $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, dans HNO_3 $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et dans HNO_3 $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en présence d'un ajout de HNO_2 $1 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Pertes de masses relatives et rapports de congruence $r = R_L(\text{Th}) / R_L(\text{U})$ associés.....	123
Tableau 17. Valeurs des paramètres cinétiques déterminés pour l'uranium par régression linéaire lors de tests de dissolution d'échantillons frittés de $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$ en milieu acide chlorhydrique ($0,1 - 0,5 - 2 - 4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).	125
Tableau 18. Valeurs des paramètres cinétiques déterminées par régression linéaire lors des tests de dissolution d'échantillons frittés de $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$ dans HNO_3 $0,05 - 0,1 - 1 - 2 - 4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, dans HNO_3 $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ avec ajout d'urée, dans HNO_3 $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ avec ajout de NaNO_3 $1,9 - 3,9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et dans HNO_3 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ avec ajout de NaNO_3 $1 - 3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, en fonction de l'activité en ions nitrates dissociés ou en fonction de l'activité de l'acide nitrique moléculaire.	128
Tableau 19. Comparaison des vitesses de dissolution mesurées lors du suivi de la dissolution operando par MEBE avec les vitesses macroscopiques mesurées dans différentes conditions. Les $R_L(\text{U})$ sont exprimées en $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$	139
Tableau 20. Vitesses de dissolution normalisées $R_{L,2}(i)$ (exprimées en $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$) déterminées lors des expériences de dissolution des échantillons frittés de $\text{U}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_2$ dans l'acide nitrique pour différentes concentrations. Les pertes de masses relatives associées ainsi que les rapports de	

congruence $r = R_L(\text{Ce})/R_L(\text{U})$ sont également reportés dans ce tableau pour chaque condition de dissolution.....	156
Tableau 21. Vitesses de dissolutions normalisées $R_{L,2}(i)$ (exprimées $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$) déterminées pendant la dissolution des composés frittés $\text{U}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_2$ dans l'acide nitrique $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ avec ajout de HNO_2 à différentes concentrations. Les pertes de masses relatives correspondant à chaque étape figurent également dans ce tableau pour chaque condition, de même que le rapport $r = R_L(\text{Ce}) / R_L(\text{U})$ qui indique le caractère congruent de la dissolution.	163
Tableau 22. Valeurs des paramètres cinétiques déterminées par régression linéaire lors de tests de dissolution d'échantillons frittés de $\text{U}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_2$ dans HNO_3 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ avec ajout de HNO_2 $5\times 10^{-4} - 1\times 10^{-3} - 2\times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en fonction de l'activité en acide nitreux HNO_2	165

Introduction générale

Avec 75% de l'énergie produite issue du nucléaire, la France est l'un des meilleurs élèves en termes d'énergie décarbonée et donc de lutte contre le réchauffement climatique. Les 58 réacteurs en fonctionnement fournissent une source d'énergie stable et relativement économique. Ces réacteurs à eau pressurisée (REP) fonctionnent avec un combustible à base d'uranium, sous forme céramique, UO_2 ou UO_2 - PuO_2 . L'uranium et le plutonium constituent des éléments stratégiques pour les pays ayant misé sur l'énergie nucléaire. C'est ainsi que la France a opté pour un cycle du combustible qualifié de « fermé », ce qui implique le retraitement du combustible nucléaire irradié afin de réutiliser les matières valorisables que sont l'uranium appauvri et le plutonium. Actuellement, le combustible nucléaire est fabriqué à partir de minerai d'uranium qui subit différentes étapes pour aboutir à la céramique ultime UO_2 . A l'issue de son séjour en réacteur, le combustible irradié contient majoritairement de l'uranium mais également de nombreux produits de fissions et du plutonium. L'isotope 239 de cet élément présente un caractère fissile d'intérêt, car 100 fois plus efficace que l'uranium 235. Il a donc été naturellement envisagé de valoriser cette matière. Pour cela, une étape de retraitement est nécessaire afin de séparer ces matières valorisables. Les matières hautement radioactives non-valorisables ou « déchets ultimes » sont immobilisées sous formes de matrice vitreuse en vue d'un stockage en formation géologiques profondes.

Le procédé de retraitement nécessite la mise en solution des éléments constitutifs du combustible irradié par une étape de dissolution. La première étape permet de séparer le combustible des matériaux de structure des assemblages (coques, embouts ...). Les crayons contenant le combustible sont découpés par une scie à tronçons, lesquels sont attaqués par une solution d'acide nitrique concentré et à chaud afin de dissoudre le combustible dans un dissolvant disposant d'une roue à godets. Enfin la séparation des tronçons de gaine, débarrassés du combustible, et de la solution résultante de l'attaque est effectué [1].

L'extraction de l'uranium et du plutonium visant à les séparer des éléments non-valorisables est réalisée à l'aide du procédé PUREX [2]. Celui-ci consiste en une coextraction en phase organique de l'uranium (VI) et du plutonium (IV) puis en une séparation des deux éléments basée sur la réaction d'oxydo-réduction entre l'uranium (IV) et le plutonium (IV). Suit alors la désextraction dans une première étape du plutonium (III) et de l'uranium (IV) dans une seconde étape, ce qui permet de disposer de deux flux séparés de plutonium et d'uranium. Le plutonium est alors oxydé au degré d'oxydation (IV), précipité et converti en oxyde, puis mélangé à du dioxyde d'uranium appauvri pour fabriquer un nouveau combustible appelé MOX (i.e. mélange d'oxydes) à l'usine MELOX d'ORANO sur le site de Marcoule [3].

L'isotope ^{239}Pu sert donc de matière fissile en place de l'isotope ^{235}U au sein de ce nouveau combustible. Cette précision à son intérêt. En effet, la France ne dispose plus de ressources minières rentables exploitables et importe de l'uranium naturel, contenant 0,7% de ^{235}U ce qui nécessite une étape d'enrichissement de l'uranium en cet isotope. Ainsi, l'utilisation de ^{239}Pu au sein des MOX permet de réduire de manière significative la consommation totale de ^{235}U . Ce type de combustibles est déjà utilisé dans certains réacteurs REP et pourrait l'être également au sein de réacteurs à neutrons rapides [4]. Par ailleurs, le recyclage du plutonium contribue également à une réduction importante de la radiotoxicité à long terme des déchets de haute activité et de longue période.

L'incorporation d'une part importante de plutonium dans un oxyde à base d'uranium (IV) induit des modifications physico-chimiques importante au sein du matériau, notamment concernant sa dissolution. En effet, si la dissolution du combustible irradié bénéficie d'un procédé robuste et éprouvé, celle de combustible MOX présentant des teneurs supérieures en plutonium (20 à 30%) nécessite une étape d'optimisation dans l'optique de leur dissolution quantitative. Ainsi, afin de permettre le développement d'une étude multiparamétrique tout en s'affranchissant des contraintes liées à la forte activité spécifique de plusieurs isotopes de plutonium, deux systèmes modèles ont été retenus : les solutions solides $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$ et $\text{U}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$.

Le système $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$ utilise le thorium pour simuler le caractère réfractaire du plutonium lors de l'étape de dissolution [5–7]. Nettement moins radioactif que le plutonium et ne possédant qu'un seul degré d'oxydation stable, le thorium permet de disposer d'un système redox simplifié. En revanche, le système $\text{U}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ permet d'introduire un élément avec une chimie redox moins éloignée de celle du plutonium. En effet le cérium est très souvent utilisé pour simuler le comportement du plutonium en raison de plusieurs propriétés voisines (degrés d'oxydation, rayons ioniques, couple IV/III) [8–13].

La dissolution du combustible nucléaire est effectuée dans l'acide nitrique. Elle est qualifiée de dissolution « oxydante » car elle repose sur l'oxydation de l'uranium (IV) en uranium (VI), espèce nettement plus soluble. Ce phénomène permet de dissoudre quantitativement le combustible nucléaire irradié lorsqu'il est majoritairement composé d'uranium. Toutefois, cette réaction est néanmoins plus complexe qu'il n'y paraît. Les premiers travaux menés sur la dissolution de UO_2 en milieu nitrique ont suggéré l'existence d'un mécanisme autocatalytique, notamment sur la base de la diminution de la vitesse de dissolution

en présence d'agitation au sein du réacteur [14–17]. Des expériences menées dans l'acide nitrique bouillant ont conduit aux mêmes observations, ce qui semble indiquer que le catalyseur est soit présent à l'état gazeux, soit est une espèce en équilibre avec une espèce gazeuse.

L'acide nitreux constitue l'une des pistes souvent admises en tant qu'espèce autocatalytique. En effet, il peut être produit par la réaction de dissolution de UO_2 par HNO_3 et à son tour oxyder l'uranium (IV) en produisant du NO ou NO_2 . Du fait des recombinaisons possibles de ces gaz dissous dans HNO_3 , HNO_2 peut être formé de nouveau, entretenant la réaction autocatalytique. Ce mécanisme, relativement complexe n'a jamais été totalement mis en évidence. La nature même de la réaction complique fortement les études de dissolution. En effet, la production de ces espèces azotées autocatalytiques à l'interface solide/solution peut conduire à la formation d'espèces gazeuses et donc aboutir à l'existence d'un système triphasique. Le mécanisme de dissolution peut être séparé en deux régimes : le premier qualifié de non-catalysé qui initie la réaction de dissolution, et le second, appelé catalysé qui permet d'atteindre la dissolution complète et rapide de UO_2 en milieu nitrique [18–20].

L'objectif de ce travail de thèse consiste à aboutir, à travers la mise en place d'une étude multiparamétrique, à une meilleure compréhension du comportement d'un combustible riche en plutonium et présentant une homogénéité cationique améliorée. Pour cela, deux catégories de solutions solides modèles ont été particulièrement étudiées. Il est également crucial de comprendre les différentes étapes du mécanisme de dissolution, notamment celles impliquant HNO_2 à travers le développement d'une réaction autocatalysée et d'en quantifier l'effet. Une approche comprenant l'observation de l'évolution de l'interface solide/solution en cours de dissolution sera également développée. Ce manuscrit est construit autour de quatre chapitres :

- Le premier chapitre présente un état de l'art des voies de synthèse envisagées pour la préparation des composés modèles et décrit les raisons pour lesquelles la précipitation oxalique a été retenue. Les synthèses des oxydes mixtes et les caractérisations des poudres sont ensuite détaillées avant de s'intéresser à la densification par frittage et la caractérisation des échantillons frittés.
- Le second chapitre aborde l'état de l'art concernant la dissolution des matériaux d'intérêt pour cette étude, notamment celle des pôles purs UO_2 , ThO_2 et CeO_2 ainsi que celle des solutions solides $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$ et $\text{U}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$. Ce chapitre décrit également les protocoles de dissolution mis en œuvre ainsi que les expériences visant à leur validation. Une partie de ce chapitre est également dédiée à l'étude

du milieu nitrique et des équilibres chimiques conduisant à la formation de HNO_2 , ainsi qu'aux méthodes analytiques spécialement développées dans cette étude.

- La troisième partie de ce travail présente les résultats obtenus lors de la dissolution des solutions solides $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$. L'étude multiparamétrique développée a permis d'identifier les paramètres influençant la cinétique de dissolution de ces matériaux et d'établir des lois de vitesses associées à la réaction de dissolution. Le suivi *operando* par microscopie électronique à balayage en mode environnemental a également été réalisé afin de suivre les évolutions intervenant à l'interface solide/solution en cours de dissolution.
- Le quatrième et dernier chapitre traite des résultats obtenus lors de la dissolution des solutions solides $\text{U}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$. L'incorporation du cérium au sein de ce système présente un intérêt particulier puisqu'elle permet d'analyser le rôle des phénomènes d'oxydo-réduction sur la durabilité chimique des matériaux préparés.

Références

- [1] Vaudano, A. Le Traitement-Recyclage Du Combustible Nucléaire Usé - Les Étapes En Tête Du Procédé PUREX. *Monogr. DEN* **2008**, 33–86.
- [2] Dinh, B.; Baron, P.; Duhamet, J. Opérations de Séparation Du Procédé PUREX. *Monogr. DEN* **2008**, 55–70.
- [3] Oudinet, G.; Munoz-Viallard, I.; Aufore, L.; Gotta, M.-J.; Becker, J. M.; Chiarelli, G.; Castelli, R. Characterization of Plutonium Distribution in MIMAS MOX by Image Analysis. *J. Nucl. Mater.* **2008**, 375 (1), 86–94.
- [4] Abe, T.; Asakura, K. Uranium Oxide and MOx Production. *Compr. Nucl. Mater.* **2012**, 2, 393–422.
- [5] Hubert, S.; Barthelet, K.; Fourest, B.; Lagarde, G.; Dacheux, N.; Baglan, N. Influence of the Precursor and the Calcination Temperature on the Dissolution of Thorium Dioxide. *J. Nucl. Mater.* **2001**, 297 (2), 206–213.
- [6] Heisbourg, G.; Hubert, S.; Dacheux, N.; Purans, J. Kinetic and Thermodynamic Studies of the Dissolution of Thoria-Urania Solid Solutions. *J. Nucl. Mater.* **2004**, 335, 5–13.
- [7] Keshtkar, A. R.; Abbasizadeh, S. Activation Energy Determination and Kinetic Modeling of Thorium Oxide Dissolution in Nitric Acid/Hydrofluoric Acid System: Influence of Fluoride Ion on ThO₂ Dissolution. *Prog. Nucl. Energy* **2016**, 93, 362–370.
- [8] Shannon, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Cryst* **1976**, 32 (5), 751–767.
- [9] Kim, H. S.; Joung, C. Y.; Lee, B. H.; Oh, J. Y.; Koo, Y. H.; Heimgartner, P. Applicability of CeO₂ as a Surrogate for PuO₂ in a MOX Fuel Development. *J. Nucl. Mater.* **2008**, 378 (1), 98–104.
- [10] Joret, L.; Cote, G.; Bauer, D. Effect of Microwaves on the Rate of Dissolution of Metal Oxides (Co₃O₄ and CeO₂) in Nitric Acid. *Hydrometallurgy* **1997**, 45 (1–2), 1–12.
- [11] Beaudoux, X.; Virost, M.; Chave, T.; Leturcq, G.; Clavier, N.; Dacheux, N.; Nikitenko, S. I. Catalytic Dissolution of Ceria–Lanthanide Mixed Oxides Provides Environmentally Friendly Partitioning of Lanthanides and Platinum. *Hydrometallurgy* **2015**, 151, 107–115.
- [12] Tyagi, A. K.; Ambekar, B. R.; Mathews, M. D. Simulation of Lattice Thermal Expansion Behaviour of Th_{1-x}Pu_xO₂ (0.0 < x < 1.0) Using CeO₂ as a Surrogate Material for PuO₂. *J. Alloys Compd.* **2002**, 337, 277–281.
- [13] Gaillard, J.; Venault, L.; Calvet, R.; Del Confetto, S.; Clavier, N.; Podor, R.; Odorico, M.; Pellequer, J.-L.; Vigier, N.; Moisy, P. Effect of Hydration and Thermal Treatment on Ceria Surface Using Non-Intrusive Techniques. *J. Nucl. Mater.* **2014**, 444, 359–367.
- [14] Ikeda, Y.; Yasuike, Y.; Takashima, Y.; Park, Y. Y.; Asano, Y.; Tomiyasu, H. ¹⁷O NMR Study on Dissolution Reaction of UO₂ in Nitric Acid-Mechanism of Electron Transfer. *J. Nucl. Sci. Technol.* **1993**, 30, 962–964.
- [15] Fukasawa, T.; Ozawa, Y.; Kawamura, F. Generation and Decomposition Behavior of Nitrous Acid during Dissolution of UO₂ Pellets by Nitric Acid. *Nucl. Technol.* **1991**, 94, 108–113.
- [16] Shabbir, M.; Robins, R. G. Kinetics of the Dissolution of Uranium Dioxide in Nitric Acid. I. *J. Appl. Chem.* **1968**, 18, 129–134.
- [17] Taylor, R. F.; Sharratt, E. W.; Chazal, L. E. M. d.; Logsdail, D. H. Dissolution Rates of Uranium Dioxide Sintered Pellets in Nitric Acid Systems. *J. Appl. Chem.* **1963**, 13, 32–40.
- [18] Ikeda, Y.; Yasuike, Y.; Nishimura, K.; Hasegawa, S.; Takashima, Y. Kinetic Study on Dissolution of UO₂ Powders in Nitric Acid. *J. Nucl. Mater.* **1995**, 224 (3), 266–272.

- [19] Charlier, F. Réactions Autocatalytiques Hétérogènes - Vers Le Dimensionnement Des Réacteurs Industriels de Dissolution de Dioxyde d'uranium, Université de Lorraine, 2017.
- [20] Marc, P. Etude de Réactions Hétérogènes Autocatalytiques. Application à La Dissolution de Dioxyde d'uranium, Université de Lorraine, 2014.

Chapitre I. Synthèse et caractérisations des composés modèles

I. Introduction

Plusieurs études récentes ont démontré que l'étude de la durabilité de matériaux céramiques ne pouvait pas être dissociée des étapes de fabrication de ce matériau. Ces études ont notamment souligné l'impact de la microstructure de matériaux céramiques sur leurs vitesses de dissolution [1,2]. En effet si la composition chimique d'une céramique peut influencer sa durabilité chimique, il en est de même pour de nombreux autres paramètres structuraux ou microstructuraux. Ceux-ci peuvent être plus ou moins contrôlés à travers le procédé de fabrication retenu lors des étapes de synthèse, de conversion puis de frittage. Dans le cadre de ce travail, les paramètres structuraux et microstructuraux seront fixés initialement afin que les changements de ces paramètres n'impactent pas le mécanisme et la cinétique de dissolution. Pour cela, ce premier chapitre dressera un récapitulatif des différentes voies de synthèses envisageables pour préparer les matériaux céramiques souhaités. Ainsi, les protocoles de synthèse et de frittage seront détaillés de même que les caractérisations mises en œuvre sur les différents solides préparés.

II. Etat de l'art

II.1. Méthodes de synthèse des oxydes mixtes à base d'actinides

La synthèse et le traitement thermique constituent deux étapes clés qu'il convient de maîtriser lors de la fabrication de matériaux. Deux méthodes principales de synthèse sont disponibles pour préparer des matériaux céramiques de type oxyde. La première, dite « voie sèche » est basée sur la métallurgie des poudres. La seconde, qualifiée de « voie humide », repose sur la précipitation de précurseurs en solution. L'objectif est ici de mettre en place une méthode de préparation compatible aux trois matériaux de référence afin d'accéder *in fine* à des solides présentant des propriétés physico-chimiques similaires des différents matériaux préalablement à l'étude de leur durabilité chimique.

II.1.1. Méthodes développées par réactions en phase solide (voie sèche)

La synthèse d'oxydes mixtes par voie sèche consiste à mélanger des solides pulvérulents. Cette voie est actuellement celle retenue par la France pour la préparation du combustible nucléaire de type MOX à l'échelle industrielle. Le procédé industrialisé est le procédé MELOX, qui est basé sur le procédé MIMAS (MICronization of a MASTer blend) [3]. Dans le cas du combustible MOX, les solides mélangés sont des poudres d'oxydes d'uranium UO_2 et de plutonium PuO_2 . Le plutonium provient des opérations de retraitement du combustible nucléaire usé réalisées à l'usine ORANO de la Hague. Ce procédé comporte deux étapes

successives. La première consiste à préparer un mélange « mère » par cobroyage à sec, au sein d'un mélangeur à boulets, d'un mélange constitué d'oxydes UO_2 et PuO_2 à une teneur comprise entre 20 et 30% en masse de PuO_2 . Une fois ce mélange obtenu, la teneur en PuO_2 est ajustée pour atteindre 8,65% en moyenne par ajout de UO_2 puis un brassage est réalisé au sein d'un mélangeur à sec.

En raison de l'étape ultime de brassage, la poudre finale présente toujours une hétérogénéité cationique, ce qui se traduit par l'existence de zones enrichies en plutonium au sein des pastilles de combustible MOX. Outre les contraintes pouvant survenir lors du passage en réacteur du fait de l'existence de ces points chauds, cette hétérogénéité cationique peut également engendrer des difficultés lors de l'étape de dissolution en vue du recyclage des actinides majeurs (U, Pu). En effet, en raison du caractère très réfractaire de PuO_2 , la dissolution dans l'acide nitrique de phases riches en plutonium peut s'avérer très délicate. Cette problématique peut devenir importante, notamment dans l'optique du développement de la génération IV de réacteurs, au sein desquels la teneur en plutonium pourrait atteindre 25 à 30 % au sein des combustibles.

A l'échelle du laboratoire, d'autres méthodes de préparation d'oxydes mixtes par mélange de poudre ont été développées. Elles ont porté sur la préparation d'oxydes mixtes $\text{U}_x\text{Th}_{1-x}\text{O}_2$, [4,5] $\text{Th}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ [6] ou $\text{Ce}_x\text{Nd}_{1-x}\text{O}_2$ par réaction en phase solide [7,8]. Ainsi Altas et al ont également envisagé le mélange de poudres d'oxalates $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ afin d'obtenir une solution solide $\text{U}_x\text{Th}_{1-x}\text{O}_2$ [9,10]. Ces techniques, assez simples à développer à petite échelle, conduisent à l'obtention d'oxydes de micro structure différentes, particulièrement en termes de distributions cationiques mais aussi granulométriques. Toutefois, de telles méthodes de préparation n'ont pas encore été éprouvées à l'échelle industrielle.

II.1.2. Méthodes de préparation par voie humide

Plusieurs méthodes de préparation par voie humide ont été proposées. Elles sont le plus souvent basées sur une étape de précipitation ou de coprecipitation des actinides et/ou des lanthanides à partir d'ions en solution. Les solides sont alors préparés par ajout d'anions complexants tels les ions carbonates [11], hydroxydes [11–13] ou oxalates [11,14–18] à une solution contenant les cations métalliques à la composition voulue. Certaines conditions doivent être satisfaites pour obtenir la précipitation quantitative des cations [19]. Le produit de solubilité du sel selon le cation précipité doit être toujours comparable lors de l'ajout de l'anion complexant. Enfin les cinétiques de précipitation doivent être sensiblement identiques afin d'assurer une précipitation quantitative et homogène du précipité.

La précipitation oxalique présente un avantage certain en termes d'homogénéité cationique et de distribution granulométrique comme le montre l'étude de Hubert *et. al* [20]. Par ailleurs, les oxydes préparés à l'issue de la calcination d'oxalates conduisent à des poudres de morphologie et de granulométrie homogènes, conduisant à l'élaboration d'échantillons monolithiques denses, à l'issue de l'étape de frittage [11,17]. Par ailleurs, la morphologie du précipité oxalique peut être modifiée par la température, la méthode et la vitesse d'agitation, la durée de la synthèse ainsi que la vitesse de précipitation. A titre d'exemple, plusieurs auteurs ont observé qu'une augmentation de la température du milieu réactionnel avait pour conséquence l'augmentation de la taille moyenne des grains et l'amélioration de la distribution cationique [11,18,21].

Deux cas de figures peuvent se présenter lors de la coprécipitation d'éléments actinide et/ou lanthanide. Les éléments à précipiter peuvent être soit présents au même degré d'oxydation, soit à des degrés d'oxydations différents. Dans le premier cas, la méthode consiste à coprécipiter les éléments d'intérêt directement au degré d'oxydation souhaité afin de les incorporer simultanément au sein du même réseau cristallin. La difficulté de cette méthode réside essentiellement dans la stabilisation des éléments en solution au même degré d'oxydation. Dans le cas des systèmes uranium/thorium cette stabilisation est facilitée par l'absence de comportement redox du thorium, laquelle est bien plus simple que celle des autres éléments envisagés. Ainsi, la préparation des solutions solides à base d'uranium (IV) et de thorium (IV), de formulation $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$, a été largement reportée dans la littérature [17,22–25].

La complexité des propriétés redox de certains éléments du bloc f ne permet pas toujours une transposition simple de cette approche. C'est notamment le cas pour les couples U/Ce, U/Pu et U/Np. Toutefois, il est également envisageable de précipiter des éléments présents à différents degrés d'oxydation. Cette technique peut paraître plus complexe puisqu'elle nécessite l'incorporation des actinides et/ou des lanthanides présents à différents degrés d'oxydation au sein d'une même structure cristalline. Ce point est crucial dans le cas du couple U(IV)/Pu(IV) dont la coexistence en solution est impossible en l'absence de ligands forts, ce qui contraint à considérer le couple U(IV)/Pu(III) en tant que système initial et donc de maintenir des conditions réductrices en solution [26]. A ce titre, plusieurs auteurs ont reporté la synthèse d'oxalates mixtes d'actinides IV-III où l'élément présent au degré d'oxydation III est le plutonium, l'américium ou le curium [26]. De la même façon, la voie oxalique permet la préparation de précurseurs pour obtenir des oxydes $\text{U}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ [27,28]. Néanmoins, la synthèse oxalique de ce précurseur aboutit à la formation d'un oxalate double IV/III avec l'uranium (IV)

et le cérium (III) qui précipite en deux structures différentes. Un proton est alors intégré à la structure afin de compenser la charge et lors de la conversion thermique, le cérium s'oxyde pour former un oxyde mixte $U_xCe_{1-x}O_2$.

II.2. Précurseurs oxaliques : structure et caractéristiques

La précipitation oxalique a été régulièrement considérée pour préparer des oxydes d'actinides comme ThO_2 , UO_2 , $Th_{1-x}U_xO_2$ ou $U_xPu_{1-x}O_2$ [20], de lanthanides tels que CeO_2 , Nd_2O_3 ou $Ce_xNd_{1-x}O_{2-x/2}$ [29–31] ou des oxydes mixtes actinides-lanthanides tels que $U_xNd_{1-x}O_{2-x/2}$ [27]. La surface spécifique des poudres contenant majoritairement de l'uranium ou du thorium obtenues par la voie de synthèse oxalique est généralement élevée (de l'ordre de $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) après calcination (sous atmosphère réductrice pour les composés uranifères), permettant ainsi d'améliorer la réactivité de ces poudres au frittage. Les poudres d'oxydes de lanthanides préparées par la voie oxalique présentent des surfaces spécifiques bien supérieures, converties sous air, d'environ un ordre de grandeur [33].

Les études menées dans les années 60 ont établi le caractère isostructural des oxalates d'actinides tétravalents de formule $An^{IV}(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ (avec $An^{IV} = Th^{IV}, U^{IV}, Np^{IV}$ et Pu^{IV}) [34,35]. Les oxalates d'actinides peuvent présenter deux taux d'hydratation différents selon les conditions opératoires retenues [36]. On peut ainsi noter l'existence de l'oxalate hexahydraté $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ [37] de structure monoclinique (C2/m) et l'oxalate dihydraté $U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ [37] de même structure monoclinique C2/c (structures représentées sur la Figure 1). Pour les composés à base d'uranium et de thorium, Clavier *et al.* [14] ont démontré l'existence d'une transition structurale réversible aux alentours de 40°C pour la forme dihydratée de l'oxalate d'uranium et 120°C pour l'oxalate de thorium, les oxalates mixtes présentant une température de transition proportionnelle à leur composition chimique entre les températures des deux pôles purs. Cette transition aboutit à la formation d'une structure orthorhombique de groupe d'espace Ccca.

Dans $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$, la coordinence des atomes d'uranium est de huit. Les huit atomes d'oxygène proviennent de quatre ligands oxalates bis-bidentates reliant chaque atome d'uranium à quatre atomes d'uranium voisins, formant ainsi des cycles de forme quasi carrée. Les molécules d'eau intercalées entre les feuillets assurent la cohésion d'ensemble de la structure. En revanche, dans celle de $U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$, les atomes d'uranium sont décacoordinés suite à la rotation des groupements oxalates et à l'insertion de deux molécules d'eau au sein de la sphère de coordination de l'uranium [37].

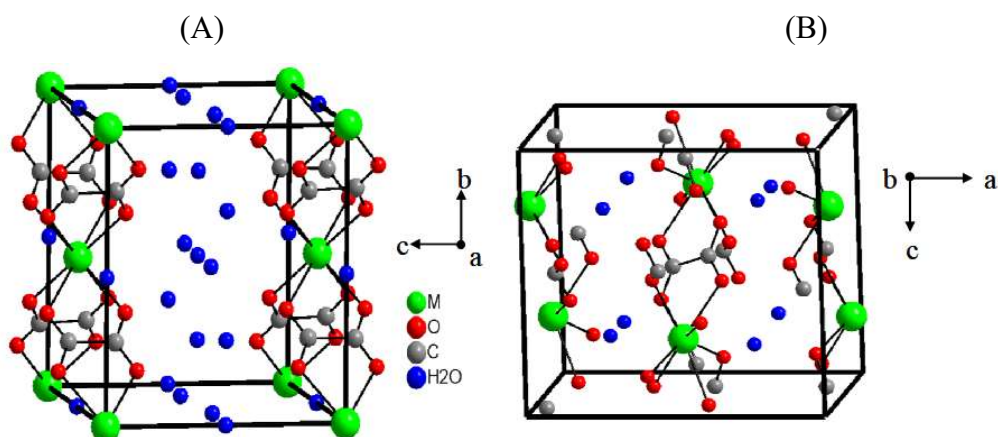


Figure 1. Représentation des structures cristallines monocliniques des oxalates d'uranium $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ ($C2/m$) (A) et $U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ ($C2/c$) (B) [33]

La coprécipitation oxalique permet la préparation de précurseurs oxaliques contenant les couples An(IV)-An(III) ou An(IV)-Ln(III) [37–39]. La compensation de charge au sein de la structure est alors assurée par des cations monochargés tels que H_3O^+ et $N_2H_5^+$. Horlait *et. al* [39] ont obtenu deux structures sur des composés $H_3O^{+}_{1+x}Th_{1-x}Nd_x(C_2O_4)_{2,5} \cdot yH_2O$. Ces composés présentent soit une structure hexagonale $P6_3/mmc$ ou bien une structure monoclinique de groupe d'espace $P2_1/c$. Les deux structures sont présentées sur la Figure 2.

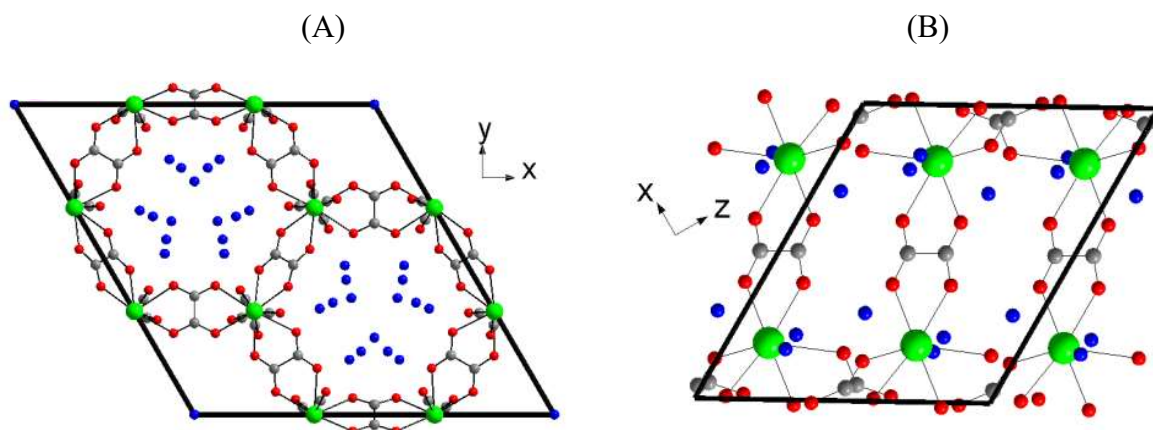


Figure 2. Représentation de la structure hexagonale de groupe d'espace $P6_3/mmc$ ($M^{I}_{1+x}An^{IV}_{1-x}Ln^{III}_x(C_2O_4)_{2,5} \cdot yH_2O$) (A) et de la structure monoclinique de groupe d'espace $P2_1/c$ caractéristique des oxalates $Ln^{III}_2(C_2O_4)_3 \cdot yH_2O$ (B) [39].

II.3. Traitement thermique des précurseurs

Les oxydes d'actinides ou les oxydes mixtes sont obtenus par conversion thermique des précurseurs « oxalate » à haute température. Les conditions du traitement thermique influencent

fortement les propriétés des oxydes ultimes, notamment en termes de réactivité et d'aptitude au frittage.

Après une ou plusieurs étapes de déshydratation et/ou de décomposition, le traitement thermique des précurseurs oxalate conduit à l'obtention d'oxydes, indépendamment des conditions opératoires retenues. Toutefois, plusieurs propriétés physico-chimiques sont affectées par les conditions de conversion. Ainsi, les méthodes d'analyses thermiques différentielles et gravimétriques (ATD/ATG) ont été largement utilisées pour étudier la conversion des oxalates hexahydratés en oxydes. La première étape de déshydratation intervient dès 70°C. Elle correspond au départ de quatre molécules d'eau faiblement liées, conduisant à la forme dihydratée de l'oxalate d'actinide [40–43]. La perte des deux molécules d'eau restantes intervient entre 100°C et 300°C en une ou deux étapes selon le cation étudié. Cela dépend de l'actinide considéré ainsi que de la rampe de température appliquée lors du traitement thermique. Il est donc possible d'obtenir un intermédiaire monohydraté dans le cas d'une montée en température lente [17,38–41], ou directement à l'oxalate anhydre si la rampe de montée est suffisamment rapide [40,41].

Plusieurs étapes de décomposition du groupement oxalate ont été mises en évidence. Celles-ci dépendent de l'atmosphère utilisée lors de la calcination [34,44]. D'une manière générale, il est admis que deux molécules de CO et de CO₂ sont décomposées simultanément pour conduire à la formation de l'oxyde final MO₂ [18,42,43]. Toutefois, plusieurs études ont récemment confirmé l'existence d'intermédiaires réactionnels, principalement des carbonates M(CO₃)₂ et des oxocarbonates M(OCO₃), formés au cours de la conversion et caractérisés par EGA-MS (Evolved Gas Analysis by Mass Spectrometry) [15,40,41,45]. De plus, Dash *et al.* ont démontré que la décomposition thermique du carbonate de thorium Th(CO₃)₂ intervenait en deux étapes avec le départ d'une molécule de CO₂ entre 330°C et 430°C puis de la seconde entre 480°C et 580°C [40]. Vigier *et al.* ont obtenu des résultats concordants en mettant en évidence la présence d'oxocarbonates de plutonium (III) lors de la décomposition de Pu(C₂O₄)₂·6H₂O sous argon ou sous air [46].

Les travaux de Heisbourg *et al.* [47] sur les solutions solides de formule Th_{1-x}U_x(C₂O₄)₂·nH₂O ont permis de démontrer que la température de décomposition du groupement oxalate diminuait avec l'augmentation de la teneur en uranium au sein de la structure (Tableau 1). Ce résultat est venu appuyer ceux de Subramanian *et al.* [48] traitant de la décomposition d'oxalates d'actinides tétravalents. Leur conclusion est que la température de décomposition des groupements oxalate augmente lorsque le rayon ionique moyen de l'actinide augmente au

sein de la structure (Tableau 2) ce qui est le cas lors de la substitution de l'uranium (1,00 Å) par le thorium (1,05 Å).

Tableau 1. Températures de départ des molécules de CO et de CO₂ lors de la conversion des oxalates mixtes de thorium et d'uranium (IV) [47].

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

Tableau 2. Températures de décomposition de différents précurseurs oxaliques sous différentes atmosphères.

Composé	Rayon cationique [49]	Température de décomposition totale (air)	Température de décomposition totale (Ar/H ₂)
Th(C ₂ O ₄) ₂ , 6H ₂ O	1,05 Å	406°C [48]	-
U(C ₂ O ₄) ₂ , 6H ₂ O	1,00 Å	331°C [48]	300-400°C [50]
Pu ₂ (C ₂ O ₄) ₃ , 10H ₂ O	1,00 Å	331°C [48]	275-700°C [51]
Ce ₂ (C ₂ O ₄) ₃ , 10H ₂ O	1,01 Å	380°C [52]	500-800°C [51]
Th _{1-x} U _x (C ₂ O ₄) ₂ , 6H ₂ O	-	-	350-370°C [47]

Les données présentées dans le Tableau 2 indiquent qu'une atmosphère oxydante est plus favorable à la décomposition des groupements oxalate ce qui est attendu. L'atmosphère oxydante déplace en effet l'équilibre C/CO/CO₂ en faveur du CO₂. En effet, sous atmosphère réductrice, la décomposition de ces groupements s'effectue mais à une température plus élevée. La littérature concernant le traitement thermique d'oxalates mixtes à base d'uranium et de cérium demeure toujours inexistante à l'heure actuelle. Néanmoins les résultats publiés concernant les oxalates d'uranium, de thorium et de cérium semblent indiquer qu'un comportement similaire pourrait être obtenu pour des solides incorporant de l'uranium et du cérium.

II.4. Description des oxydes mixtes

Les dioxydes d'éléments tétravalents tels que ThO_2 , UO_2 , PuO_2 et CeO_2 présentent la même structure cristallographique de type CaF_2 (structure fluorine, CFC, groupe d'espace $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, Figure 3) [53–56]. Les cations sont positionnés aux sommets et aux centres de chaque face de la maille tandis que les atomes d'oxygène occupent les centres des huit cubes formant la maille. Les cavités tétraédriques occupées par les ions O^{2-} sont donc délimitées par l'empilement des cations tétravalents. La coordinence des cations est donc égale à 8. De plus, les rayons cationiques des atomes de thorium, d'uranium (IV), de plutonium (IV) et de cérium (IV) étant proches (Tableau 3), il est possible d'obtenir des solutions solides complètes de formule générale $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_2$ par substitution directe d'un cation tétravalent par un autre au sein de la structure [25,57].

Tableau 3. Paramètres de maille reportés pour des dioxydes MO_2 ($\text{M} = \text{Ce}, \text{Th}, \text{U}, \text{Pu}$) de structure fluorine (CFC, $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$).

	CeO_2	ThO_2	UO_2	PuO_2
$r_{\text{VIII}}(\text{cat.})$	0,97 Å	1,05 Å	1,00 Å	0,96 Å
Paramètre de maille	5,4104(2) Å	5,5957(2) Å	5,47127(1) Å	5,3955(1) Å
Densité théorique	7,65	10,00	11,00	11,50
Référence	[55]	[56]	[53]	[54]

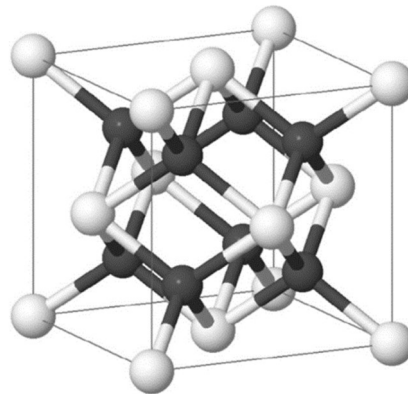


Figure 3. Représentation de la structure fluorine MO_2 ($\text{M} = \text{U}, \text{Th}, \text{Ce}$ ou Pu) [53].

Des cations trivalents peuvent également être incorporés au sein de la structure fluorine à des teneurs relativement importantes (jusqu'à $x = 0,4$). Diverses techniques analytiques, comme la spectroscopie d'annihilation des positons [58], la simulation atomistique [59], ou encore la confrontation de modèles et d'expérimentations en spectroscopie Raman [60,61] ont montré

que l'incorporation d'un cation trivalent au sein de la structure fluorine amenait quasi systématiquement la formation d'une demi-lacune en oxygène. Cette demi-lacune est formée afin d'assurer la compensation de charge au sein de la structure. Dans le cas de solutions solides à base d' UO_2 , la compensation de charge peut également être effectuée par l'oxydation de l'uranium IV en uranium V, bien qu'il s'agisse d'un cas bien particulier. Horlait *et al.* ont étudié les oxydes mixtes à base de cérium (IV) et d'élément lanthanide (III) par DRX et spectroscopie Raman sur un large domaine de composition [62]. Cette étude a démontré la stabilité de la structure fluorine pour des teneurs en éléments lanthanide inférieures à 39%. Lorsque ce seuil est dépassé, l'ordonnement des lacunes induit la formation d'une sur-structure (groupe d'espace Ia3) appelé bixbyite. Pour des taux d'incorporation nettement supérieurs ($x_{\text{Ln}} \geq 0,73$), la phase hexagonale de formule Ln_2O_3 est formée en tant que phase secondaire.

Si les solutions solides $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$ cristallisent avec la structure fluorine quelle que soit la valeur de x , avec une variation du paramètre de maille obéissant à la loi de Végard, les composés à base d'uranium et de cérium présentent un domaine d'existence plus restreint. Ainsi, Markin *et al.* [63] ont établi le diagramme de phase ternaire U-Ce-O représenté sur la Figure 4. La structure fluorine y est présente sur un domaine délimité par les bornes UO_2 - $\text{U}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_{2,25}$ - CeO_2 . Ce domaine correspond à l'oxyde mixte $\text{U}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2+y}$.

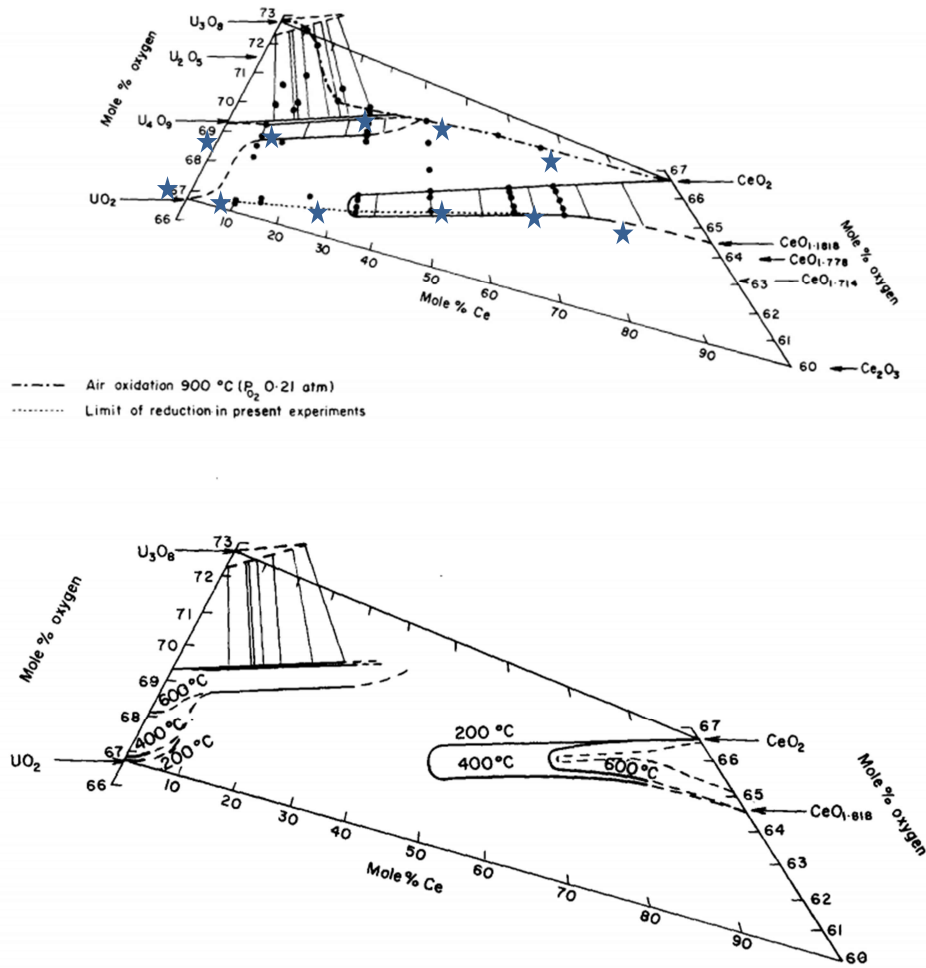


Figure 4. Diagramme de phases du système U-Ce-O à 25°C (A), à 200, 400 et 600°C. Le domaine d’existence de $U_xCe_{1-x}O_{2\pm y}$ est ici délimité en bleu (★) [63].

II.5. Rappels théoriques concernant le frittage des échantillons

Afin d’obtenir des échantillons denses, une étape de frittage doit être mise en place. Ce phénomène de frittage consiste à effectuer un traitement thermique sur un objet à une température inférieure à sa température de fusion afin d’établir des ponts entre les grains. Il en résulte une densification de l’objet qui se manifeste par une diminution du volume (donc une augmentation de sa densité). Dans le cas de pastilles, il est nécessaire de préparer un « comprimé à cru » à partir de la poudre de départ initiale obtenue par conversion oxalique. La poudre peut donc être mise en forme par différentes méthodes, la plus simple étant le pressage uniaxial. Le « comprimé à cru » présente généralement une densité relative de l’ordre de 55% de la densité théorique du solide. Un traitement thermique adapté en fonction de la composition de la poudre de départ permet alors de densifier ce « comprimé à cru » par frittage. On parlera de frittage « naturel » si cette étape est réalisée en l’absence de contrainte mécanique et de

frittage « sous charge » lorsqu'une pression extérieure est appliquée lors du traitement thermique.

La Figure 5 représente les trois étapes qui définissent généralement le frittage. Lors de la première étape, des joints de grains se forment entre les grains de la poudre pour former un squelette solide présentant une certaine tenue mécanique [64]. La porosité ouverte est encore importante à cet instant. L'édifice formé contribue à augmenter la densité relative de l'objet mais la taille des grains n'évolue que très peu. La densité relative obtenue à l'issue de cette étape approche les 65%. L'étape suivante voit les ponts formés entre les grains se développer, entraînant une élimination progressive de la porosité ouverte et une augmentation de la densité. Le grossissement granulaire quant à lui reste toujours limité durant cette seconde étape. La porosité peut être comparée à un réseau interconnecté de pores au sein du matériau. La troisième et dernière étape prend place à partir d'une densité relative de 92%, lorsque les connections entre les pores se sont refermées. A ce stade, la densification n'évolue plus au profit du grossissement des grains. Durant ce stade, le matériau voit la taille de ses pores isolés dans la matrice diminuer graduellement.

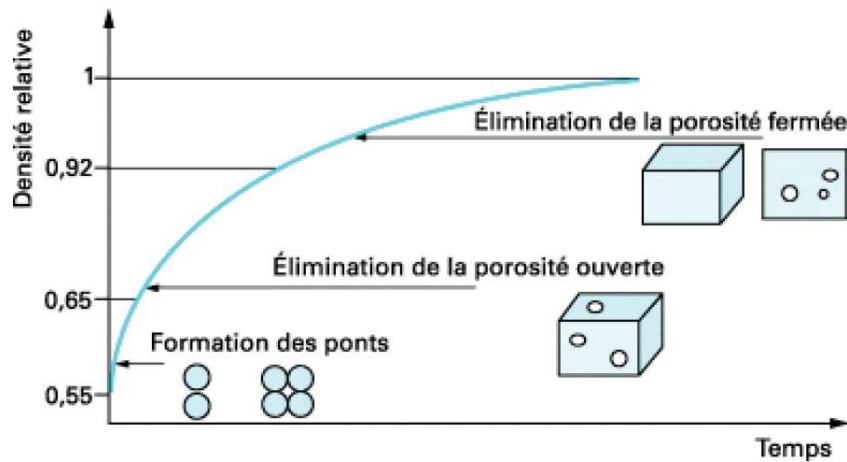


Figure 5. Représentation schématique des 3 étapes du frittage en fonction de la durée du palier isotherme lors du traitement thermique [65].

Chacune de ces étapes peut être le siège de phénomènes élémentaires : transport de matière en phase gazeuse, déformation viscoplastique, etc... Néanmoins, dans le cas des céramiques oxydes $(U,Pu)O_2$, de nombreux auteurs ont constaté qu'à basse température, la diffusion inter granulaire contrôlait la densification, alors qu'à plus haute température (typiquement au-delà de $1500^{\circ}C$), la diffusion en volume était généralement responsable du dernier stade de frittage [66]. De plus les tensions de vapeur des céramiques oxydes

relativement faibles et leurs coefficients de déformation plastique importants rendent les phénomènes associés, à savoir le transport en phase gazeuse et la déformation viscoplastique, négligeables par rapport aux phénomènes de diffusion au sein du solide.

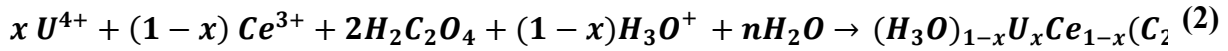
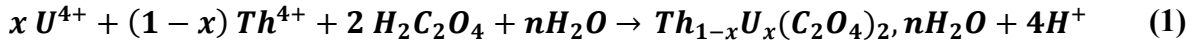
III. Synthèse des composés modèles $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$ et $\text{U}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$

La voie de synthèse retenue dans ce travail est celle impliquant la précipitation de précurseurs oxalate. Ce choix s'appuie sur plusieurs avantages, notamment liés à une répartition cationique homogène améliorée par rapport à celle obtenue dans le cas de la mise en œuvre de procédés par voie sèche. Cette voie de synthèse autorise également la préparation de solutions solides dans le cas des deux systèmes étudiés, $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$ et $\text{U}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$, quelle que soit la valeur de x considérée. Par ailleurs, les précurseurs oxalate ont été étudiés de longue date ce qui conduit à les utiliser au sein du cycle du combustible français pour la précipitation du plutonium.

III.1. Synthèse et caractérisation des précurseurs oxaliques

Afin de préparer les solutions solides à base d'oxydes d'actinides, plusieurs solutions mères, contenant chacune l'un des éléments ciblés, ont été préparées. La solution de thorium a été obtenue par dissolution de 50 g de nitrate de thorium pentahydrate (Sigma Aldrich, 99%) dans 600 mL d'acide chlorhydrique 4 mol.L⁻¹. Cette solution a été ensuite chauffée puis évaporée à sec. Les résidus ont été dissous dans environ 500 mL d'acide chlorhydrique 4 mol.L⁻¹. Cette opération a été répétée trois fois afin d'atteindre l'élimination quantitative des ions nitrate au sein de la solution (concentration d'ions nitrate inférieure à 3 ppm à l'issue de l'ultime étape de dissolution). La solution de cérium a été préparée à partir de chlorure de cérium (III) heptahydraté (Sigma Aldrich, 99%). Pour cela, 73,1 g de $\text{CeCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ont été dissous dans 500 mL d'acide chlorhydrique 4 mol.L⁻¹. La solution d'uranium (IV) a été préparée par attaque de 51,4 g de copeaux d'uranium métallique dans 390 mL d'acide chlorhydrique 4 mol.L⁻¹ [67]. Le milieu chlorhydrique a été retenu ici afin de stabiliser l'uranium au degré d'oxydation IV contrairement à l'acide nitrique. L'analyse par ICP-AES des solutions a conduit respectivement à des concentrations élémentaires de $0,37 \pm 0,01$ mol.L⁻¹ ; $0,56 \pm 0,02$ mol.L⁻¹ et $0,39 \pm 0,01$ mol.L⁻¹ respectivement dans le cas du thorium, de l'uranium et du cérium.

La coprécipitation oxalique permet ensuite la préparation des précurseurs oxaliques par précipitation quantitative selon les équations (1) et (2) :



Dans un premier temps, les cations sont mélangés dans les proportions fixées en fonction de la stœchiométrie visée. Ce mélange cationique est ensuite versé, sous agitation et à température ambiante, au sein d'un réacteur contenant une solution de $H_2C_2O_4$ $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ en maintenant un excès de 50 mol.% par rapport à la somme des cations. A ce stade, la précipitation est instantanée et quantitative. Le précipité est alors séparé du surnageant par centrifugation (à 4500 rpm pendant 5 min) puis lavé deux fois avec de l'eau distillée et une fois avec de l'éthanol avant d'être séché à l'étuve à 90°C pendant au moins 12 heures. Les rendements obtenus sont reportés dans le Tableau 4. Ils ont été déterminés à partir des mesures par ICP-AES des concentrations élémentaires en uranium, thorium et cérium au sein des surnageants et des eaux de lavage. Ces rendements atteignent 95 à 99% ce qui confirme le caractère quantitatif de la précipitation des cations.

Tableau 4. Rendements expérimentaux obtenus lors de la synthèse des précurseurs oxaliques de formule chimique $Th_{0,25}U_{0,75}(C_2O_4)_2, nH_2O$; $Th_{0,75}U_{0,25}(C_2O_4)_2, nH_2O$ et $(H_3O)_{0,25}U_{0,75}Ce_{0,25}(C_2O_4)_2, nH_2O$.

Précurseurs oxaliques	Rendement	Masse d'oxalate précipité (g)
$Th_{0,25}U_{0,75}(C_2O_4)_2, nH_2O$	$98,6\% \pm 0,2\%$	$5,51 \pm 0,02$
$Th_{0,75}U_{0,25}(C_2O_4)_2, nH_2O$	$99,1\% \pm 0,1\%$	$4,97 \pm 0,02$
$(H_3O)_{0,25}U_{0,75}Ce_{0,25}(C_2O_4)_2, nH_2O$	$98,9\% \pm 0,2\%$	$3,83 \pm 0,01$

Les précurseurs oxaliques obtenus ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage. Les micrographies obtenues sur les précurseurs oxaliques de compositions $Th_{0,25}U_{0,75}(C_2O_4)_2, nH_2O$, $Th_{0,75}U_{0,25}(C_2O_4)_2, nH_2O$ et $(H_3O)_{0,25}U_{0,75}Ce_{0,25}(C_2O_4)_2, nH_2O$ présentent des morphologies différentes (Figure 6). Dans le cas des composés $Th_{1-x}U_xO_2$, les précurseurs précipitent sous la forme d'agrégats de forme carrée et de taille micrométrique [27,68,69]. Pour les solutions solides $U_xCe_{1-x}O_2$, la morphologie obtenue est différente. En effet, si des agrégats de forme carrée sont toujours présents, ils sont associés à des grains en forme de bâtonnets de plus petite taille (sub-micrométrique). Ces observations sont associées à la

présence de cérium (III) au sein de la structure oxalate. Un oxalate double est donc précipité, qui est un composé hétérogène contrairement aux oxalates mixtes uranium-thorium.

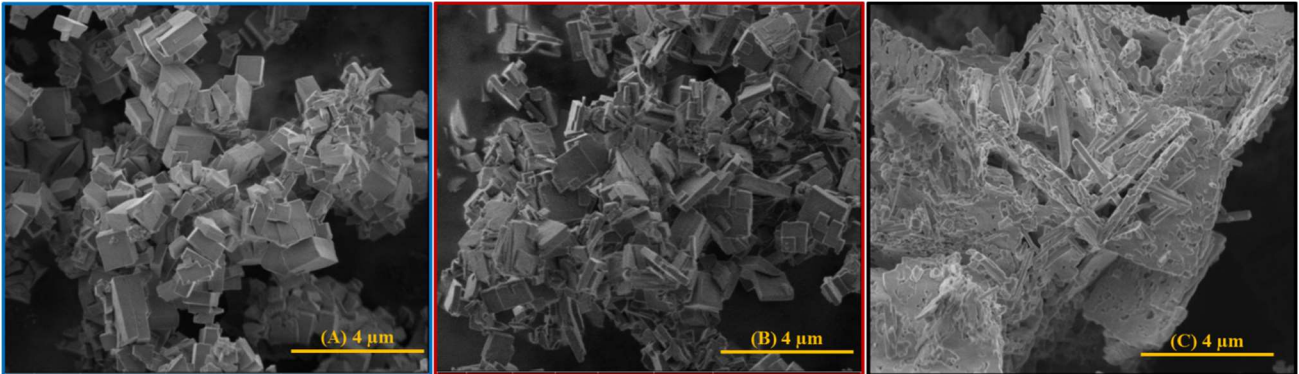


Figure 6. Micrographies MEB des précurseurs oxaliques pour les différents systèmes étudiés : $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, n\text{H}_2\text{O}$ (A) ; $\text{Th}_{0,75}\text{U}_{0,25}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, n\text{H}_2\text{O}$ (B) et $(\text{H}_3\text{O})_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, n\text{H}_2\text{O}$ (C)

Pour les composés $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 n\text{H}_2\text{O}$, et $\text{Th}_{0,75}\text{U}_{0,25}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 n\text{H}_2\text{O}$, Les diagrammes DRX présentés sur la Figure 7, enregistrés entre 15° et 80° (2θ) à l'aide d'un appareil Bruker D8 Advance X-Ray ($\text{Cu}(\text{K}_{\alpha 1,2}) \lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), mettent en évidence l'existence d'oxalates mixtes monophasés de structure monoclinique C2/c (Figure 1 (A) et (B)). Dans le cas des composés $(\text{H}_3\text{O})_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 n\text{H}_2\text{O}$, les raies caractéristiques de la structure monoclinique sont bien visibles mais les raies de la structure hexagonale $\text{P6}_3/\text{mmc}$ sont également présentes [39,70,71] (Figure 2 (A) et (B)). Ce diagramme vient confirmer les observations réalisées par microscopie. L'incorporation du cérium conduit à la précipitation de deux oxalates différents avec, d'une part, une phase majoritaire enrichie en uranium, de structure monoclinique et d'autre part, une phase secondaire plus riche en cérium, de structure hexagonale, qui présentent des morphologies différentes.

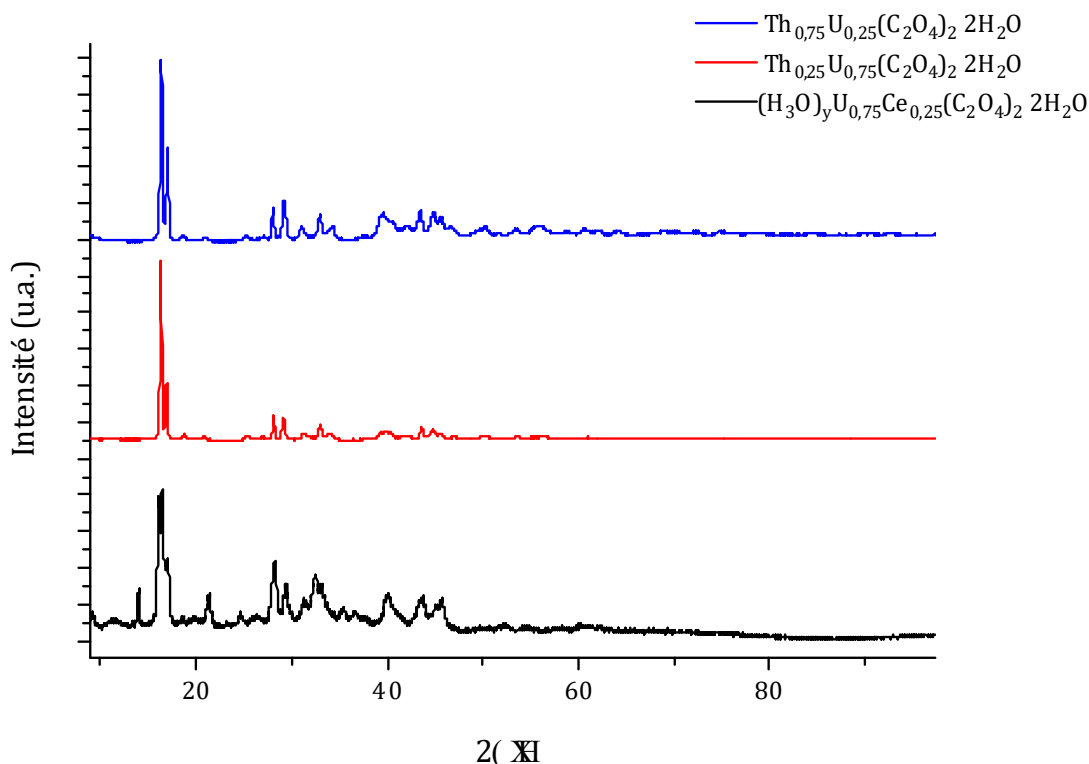


Figure 7. Diagramme DRX enregistré sur les précurseurs oxaliques (a) $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}(\text{C}_2\text{O}_4)_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$, (b) $\text{Th}_{0,75}\text{U}_{0,25}(\text{C}_2\text{O}_4)_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et (c) $(\text{H}_3\text{O})_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

III.2. Conversion des précurseurs et caractérisations des oxydes mixtes

La conversion thermique des précurseurs oxaliques en oxydes a été suivie par analyses thermogravimétrique et thermique différentielle. Ces mesures par ATG-ATD ont été effectuées entre 300°C et 1200°C sous atmosphère réductrice (Ar – 4% H₂) avec une rampe de montée en température de 5°C.min⁻¹. Les résultats obtenus lors de l'analyse ATG de l'oxalate mixte uranium-cérium de formule chimique $\text{H}_3\text{O}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et des oxalates mixtes $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}(\text{C}_2\text{O}_4)_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Th}_{0,75}\text{U}_{0,25}(\text{C}_2\text{O}_4)_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ sont présentés sur la Figure 8. Ils font état, comme pour les autres systèmes, de plusieurs étapes réactionnelles. Ces résultats ont permis de mettre en évidence la présence d'oxalates dihydratés dans les trois cas.

La réaction globale de conversion thermique des précurseurs oxaliques peut s'écrire selon les équations suivantes :

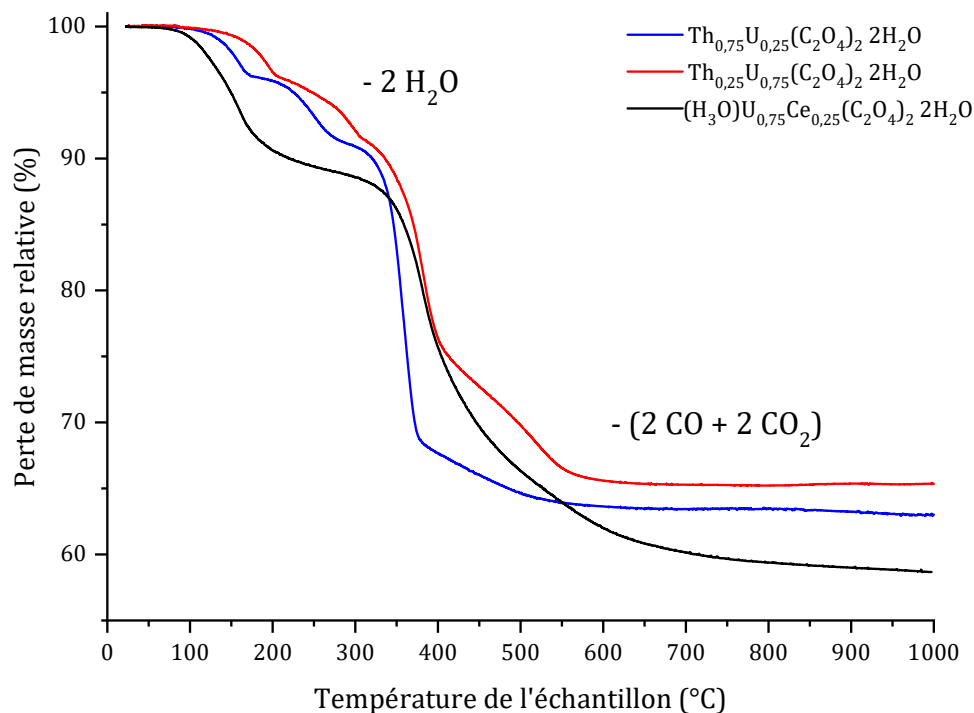
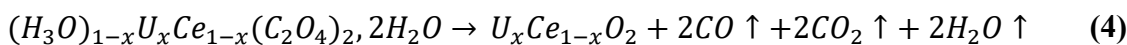
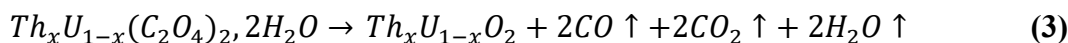


Figure 8. Analyses thermogravimétriques obtenues lors de la calcination de $\text{Th}_{0.25}\text{U}_{0.75}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Th}_{0.75}\text{U}_{0.25}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $(\text{H}_3\text{O})_{0.25}\text{U}_{0.75}\text{Ce}_{0.25}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ réalisées sous atmosphère réductrice ($\text{Ar}-4\% \text{H}_2$) en considérant une montée en température de $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

Néanmoins le départ des groupements carbonés et des molécules d'eau s'effectue à différentes températures. Les deux molécules d'eau de l'oxalate dihydraté sont éliminées entre 100 et 300°C, conduisant à la forme anhydre. Les groupements oxalates commencent alors à se décomposer aux alentours de 310°C et jusqu'à 400°C entraînant le départ de monoxyde et de dioxyde de carbone. Ainsi, la température retenue pour réaliser la conversion complète des précurseurs oxaliques en oxydes a été fixée à 700°C.

Les surfaces spécifiques des composés ont été mesurées par adsorption de N_2 à 77K selon la méthode BET. Les surfaces obtenues s'établissent entre 6 et $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour l'ensemble des composés, ce qui apparaît en bon accord avec les données reportées dans la littérature. De

plus, de telles valeurs devraient permettre une réactivité suffisante des poudres lors de l'étape de frittage.

Par la suite, les solutions solides d'oxydes mixtes ont été caractérisées par diffraction des rayons X et microscopie électronique à balayage. Dans un premier temps les observations par microscopie ont permis de confirmer l'existence d'une transformation pseudomorphique au cours de la conversion des oxalates en oxydes (Figure 9). En effet, la morphologie initiale des oxalates obtenus par coprécipitation est conservée à l'issue de la conversion. Les grains apparaissent toujours sous forme de plaquettes de forme carrée mais de dimension inférieure. Dans le cas des composés $U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$, la double morphologie avec des plaquettes et des bâtonnets coexiste encore après conversion.

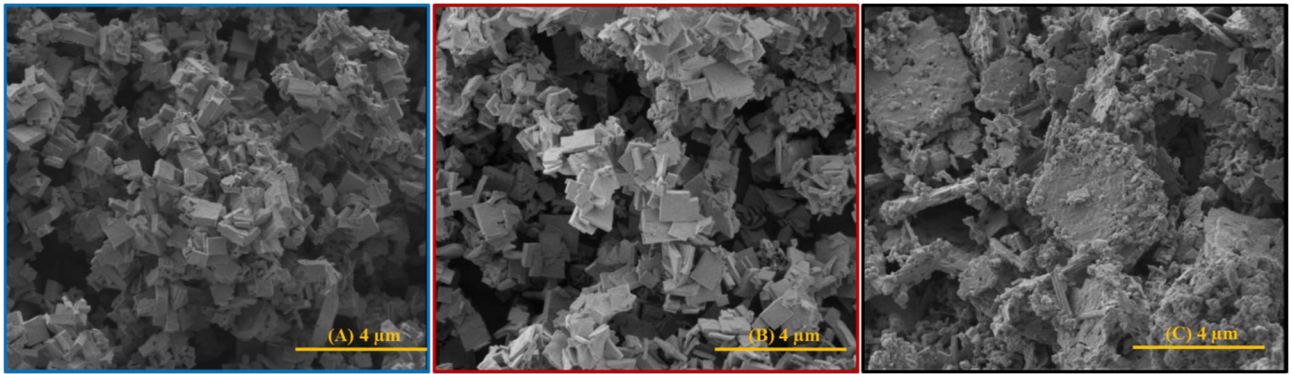


Figure 9. Micrographies MEB des oxydes mixtes pour les différents systèmes étudiés : $Th_{0,25}U_{0,75}O_2$ (A); $Th_{0,75}U_{0,25}O_2$ (B) et $U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$ (C)

Les diagrammes DRX enregistrés entre 15° et 80° (2θ) à l'aide d'un appareil Bruker D8 Advance X-Ray ($Cu(K_{\alpha 1,2}) \lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) sont présentées sur la Figure 10 dans le cas des solutions solides $Th_{0,25}U_{0,75}O_2$, $Th_{0,75}U_{0,25}O_2$ et $U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$ calcinées à $700^\circ C$ sous atmosphère réductrice (Ar-4% H_2).

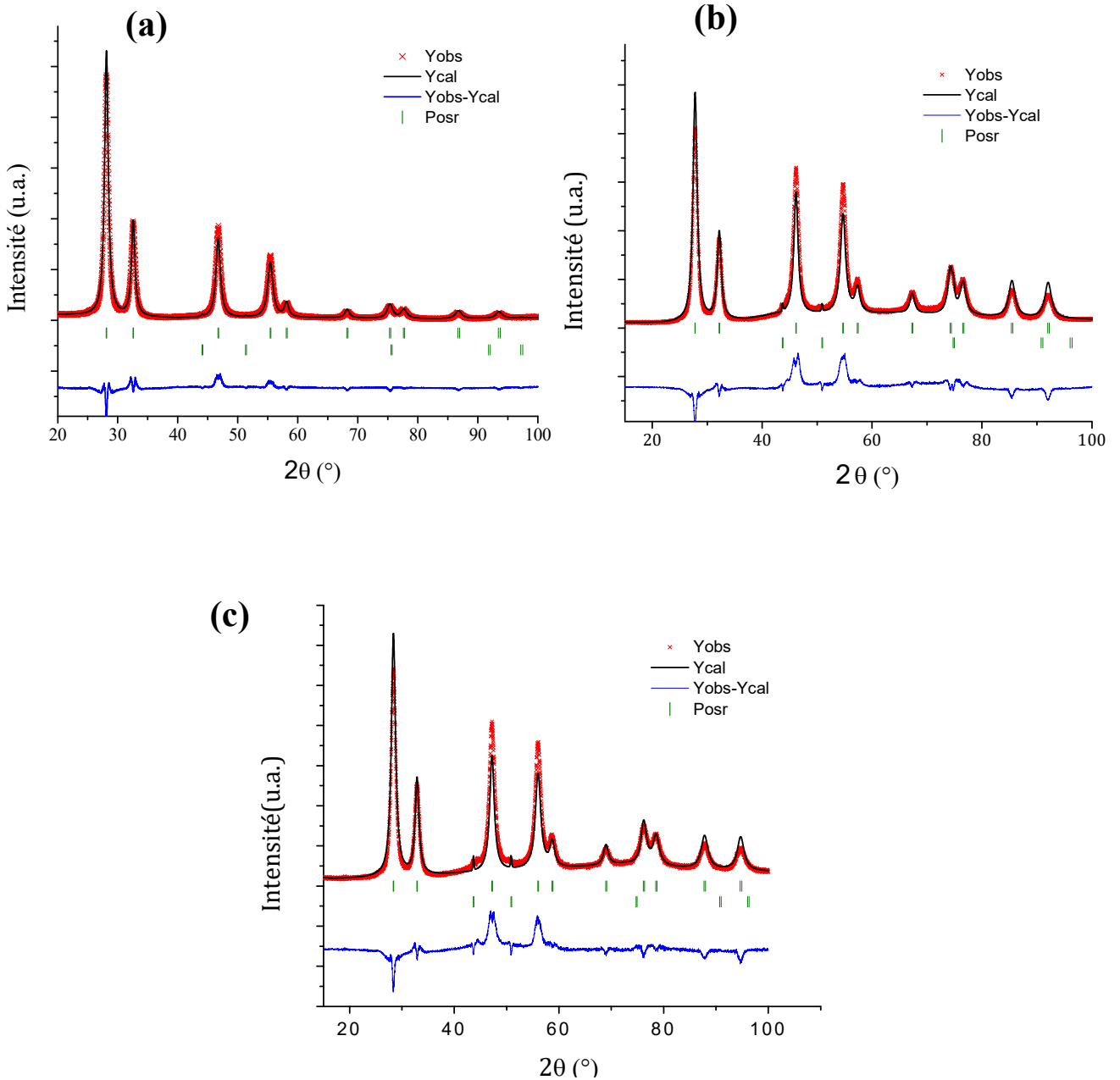


Figure 10. Diagrammes DRX enregistrés pour les solutions solides $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$ (a), $\text{Th}_{0,75}\text{U}_{0,25}\text{O}_2$ (b) et $\text{U}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_2$ (c) après calcination à 700°C sous atmosphère réductrice (Ar-4\% H_2).

Les diffractogrammes obtenus présentent les raies caractéristiques de la structure fluorine. Les paramètres de maille déterminés par affinement Rietveld (reportés dans le Tableau 5) sont en bon accord avec ceux reportés dans la littérature [53,56,60]. L'analyse confirme ainsi la formation d'une solution solide de structure fluorite pour tous les composés préparés. Il est intéressant de noter que dans le cas des composés $\text{U}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_2$, la conversion thermique de l'oxalate double IV/III aboutit à la formation d'une solution solide d'oxyde mixte de structure

fluorite. Le cérium a donc été oxydé au cours de la conversion thermique du précurseur malgré les conditions réductrices imposées par l'atmosphère de calcination.

Tableau 5. Paramètres de maille des solutions solides $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$ (a), $\text{Th}_{0,75}\text{U}_{0,25}\text{O}_2$ (b) et $\text{U}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_2$ (c) et valeurs de maille théorique des oxydes mixtes calculés à partir des paramètres des pôles purs et de la loi de Vegard.

	$\text{U}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_2$	$\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$	$\text{Th}_{0,75}\text{U}_{0,25}\text{O}_2$
Paramètre de maille expérimentaux (Å)	5,4444(4)	5,4976(3)	5,5670(3)
Paramètre de maille théorique (Å)	5,4561(2)	5,5028(2)	5,5646(2)
Ecart à la théorie	0,21%	0,09%	0,04%

A l'issue de la calcination, la composition finale des composés mixtes a été déterminée après dissolution totale d'une faible quantité de poudre (5 à 10 mg) dans HNO_3 4M sous agitation à 60°C pendant plusieurs jours (Tableau 6). Il apparaît que les compositions obtenues sont en très bon accord avec celles escomptées, ce qui confirme la précipitation quantitative de l'ensemble des éléments au cours de l'étape de synthèse des précurseurs.

Tableau 6. Composition chimique des solutions solides préparées après conversion thermique des oxalates. Détermination des rapports élémentaires par ICP-AES après dissolution totale d'une fraction des matériaux.

Composition visée	X _U	X _{Th} OU X _{Ce}
$\text{U}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_2$	0,76 ± 0,03	0,24 ± 0,01
$\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$	0,74 ± 0,02	0,26 ± 0,02
$\text{Th}_{0,75}\text{U}_{0,25}\text{O}_2$	0,27 ± 0,03	0,73 ± 0,04

IV. Mise en forme et frittage des oxydes mixtes

La dissolution, en milieu nitrique, d'oxydes mixtes comportant de l'uranium (IV) est une réaction pouvant s'avérer très rapide. Afin de pouvoir mener des observations de l'interface solide/solution en cours de dissolution, l'étude de la dissolution de pastilles frittées permet de ralentir les phénomènes rapides et d'en faciliter l'observation. Dans ce but mais aussi afin de se rapprocher de combustibles réels, les solutions solides préparées ont été pastillées puis frittées.

IV.1. Protocole expérimental utilisé pour la densification des composés modèles

La première étape a consisté à mettre en forme des solides pulvérulents. Pour cela, la poudre est alors initialement broyée dans une jarre de broyage en oxyde de zirconium contenant un boulet lui-même en zircone. Le broyage est effectué pendant 30 minutes à une fréquence de 25 Hz. Cette étape permet de briser la microstructure des grains (plaquettes carrées) peu propice au frittage, d'augmenter ainsi la densité à cru des pastilles et de faciliter l'étape de densification. Les poudres broyées sont présentées sur les micrographies de la Figure 11. Dans ce but, environ 200 mg de poudre sont mis en forme par pressage uniaxial à 500 MPa au sein d'une matrice tricoque de 5mm de diamètre. Les dimensions des comprimés obtenus ont été mesurées à l'aide d'un pied à coulisse, ce qui a permis d'en déterminer la densité géométrique relative (i.e. par rapport à la densité théorique, calculée à partir des données cristallographiques). Le taux de densification des comprimés atteignait 55 à 65%.

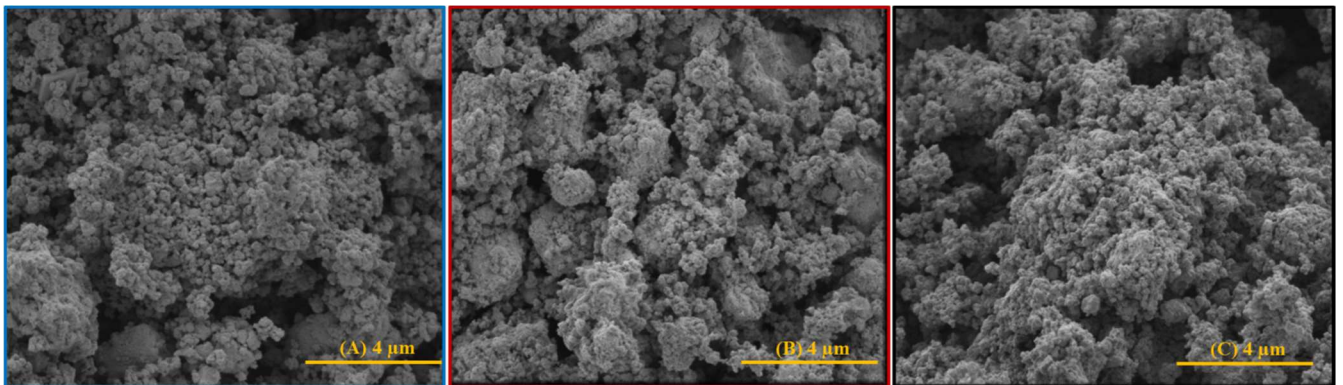


Figure 11. Micrographies MEB des oxydes mixtes broyés pour les différents systèmes étudiés : $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$ (A); $\text{Th}_{0,75}\text{U}_{0,25}\text{O}_2$ (B) et $\text{U}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_2$ (C)

Le frittage a ensuite été entrepris sous atmosphère réductrice ($\text{Ar} - 5\% \text{H}_2$) afin d'éviter l'oxydation de l'uranium (IV). Le protocole employé était constitué des étapes successives :

- Montée en température jusqu'à 1550°C (pour les composés $\text{Th}_{0,75}\text{U}_{0,25}\text{O}_2$) ou 1600°C (pour les composés $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$ et $\text{U}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_2$), à raison de 300°C.h⁻¹ ;
- Palier à 1500°C – 1600°C durant 4h (pour les composés $\text{U}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_2$) ou 8 heures (pour les composés $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$ et $\text{Th}_{0,75}\text{U}_{0,25}\text{O}_2$) ;
- Descente jusqu'à la température ambiante, à raison de 300°C.h⁻¹.

Les composés contenant du cérium ont été frittés sur une durée plus courte afin d'éviter la réduction du cérium IV en cérium III.

IV.2. Caractérisation structurale et microstructurale des échantillons frittés

Les taux de densification obtenus ont été déterminés à partir de mesures géométriques couplées à des mesures de pycnométrie à hélium (Micrometrics – AccuPyc II 1340). La densité apparente de chaque pastille (d_{geo} , g.cm⁻³) a donc été mesurée et comparée à la densité calculée (d_{calc} , g.cm⁻³) de chaque solution solide ce qui a permis d'évaluer la porosité totale. Par ailleurs, les mesures par pycnométrie à hélium ont permis d'accéder à la densité effective des pastilles et donc à la valeur de porosité fermée. Ainsi, les porosités totale, fermée et ouverte ont été calculées d'après les équations (5), (6) et (7) suivantes :

$$P_{\text{tot}} = \left(1 - \frac{d_{\text{géo}}}{d_{\text{calc}}}\right) \times 100 \quad (5)$$

$$P_{\text{fermée}} = \left(1 - \frac{d_{\text{pycno}}}{d_{\text{calc}}}\right) \times 100 \quad (6)$$

$$P_{\text{ouverte}} = P_{\text{tot}} - P_{\text{fermée}} \quad (7)$$

Les caractéristiques physico-chimiques des différentes pastilles sont présentées dans le Tableau 7. Chaque paramètre représente la moyenne de chaque mesure sur toutes les pastilles de la composition choisie. De faibles écarts types ont été obtenus entre les différents échantillons d'une même composition ce qui a permis de démontrer la bonne reproductibilité des étapes d'élaboration et de frittage. De plus les solides présentent une densité géométrique relative de l'ordre de 90 %, ce qui atteste d'un bon état de densification global. Toutefois, une légère différence est observée entre les trois solutions solides. En effet, si la densité relative dépasse 93% pour $\text{U}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_2$ et $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$, elle n'excède pas 90% pour $\text{Th}_{0,75}\text{U}_{0,25}\text{O}_2$. Cela se traduit par une modification de distribution de la porosité pour la troisième solution solide qui présente une porosité ouverte nettement supérieure à celles relevées pour les deux

autres solutions solides pour lesquelles les porosités ouverte et fermée sont similaires. Une telle différence peut être liée à la plus faible aptitude au frittage de ThO_2 par rapport à UO_2 mais également aux différences de conditions de frittage (1550°C pour $\text{Th}_{0,75}\text{U}_{0,25}\text{O}_2$ et 1600°C pour $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$ et $\text{U}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_2$). L'incorporation d'une plus grande quantité d'uranium, dont une partie est sur-stœchiométrique, favorise le frittage. L'apport en oxygène améliore la diffusion au sein du matériau et contribue à augmenter la densité finale lors de l'étape de densification.

Tableau 7. Caractéristiques physico-chimiques des pastilles obtenues pour les trois solutions solides. Chaque donnée reportée représente la valeur moyenne de chaque mesure sur toutes les pastilles préparées pour une composition chimique donnée.

Système	Masse (mg)	ρ (géo) g.cm⁻³	ρ (pycno) g.cm⁻³	ρ (théo) g.cm⁻³	Porosité ouverte (%)	Porosité fermée (%)	Densité relative (%)
U_{0,75}Ce_{0,25}O₂	199 ± 7	9,5 ± 0,3	9,7 ± 0,1	10,14	3 ± 1	4 ± 1	93 ± 2
Th_{0,25}U_{0,75}O₂	206 ± 5	10,2 ± 0,1	10,48 ± 0,02	10,83	3,2 ± 0,9	3,3 ± 0,5	93,6 ± 0,9
Th_{0,75}U_{0,25}O₂	194 ± 11	8,9 ± 0,3	10,14 ± 0,04	10,24	12 ± 3	1,0 ± 0,3	87 ± 3

Chaque pastille frittée a été observée par microscopie électronique à balayage afin de contrôler l'état de surface des échantillons, de repérer d'éventuels défauts traduisant un problème lors du frittage ou de la mise en forme et de vérifier les mesures de taux de densification obtenues. Les micrographies obtenues pour les pastilles des trois systèmes chimiques étudiés (Figure 12) ont été acquises en mode électrons rétrodiffusés (Mode BSE, FEI Quanta apparatus 200) permettant d'observer un meilleur contraste chimique. La microstructure de ces échantillons est apparue quasi similaire pour les différents systèmes. L'observation de chaque pastille a permis d'observer la présence de porosité ouverte (intra et inter granulaire) ainsi que celle de fissures pour les échantillons de $\text{Th}_{0,75}\text{U}_{0,25}\text{O}_2$ et de $\text{U}_{0,75}\text{Ce}_{0,75}\text{O}_2$. Néanmoins, les échantillons des trois solutions solides paraissent denses à l'issue de l'étape de frittage, ce qui apparaît en bon accord avec les mesures pycnométriques (Tableau 7). De plus, l'échantillon de $\text{Th}_{0,75}\text{U}_{0,25}\text{O}_2$ présente une porosité ouverte plus importante, confirmant un état de frittage moins abouti pour ce système par rapport aux deux autres.

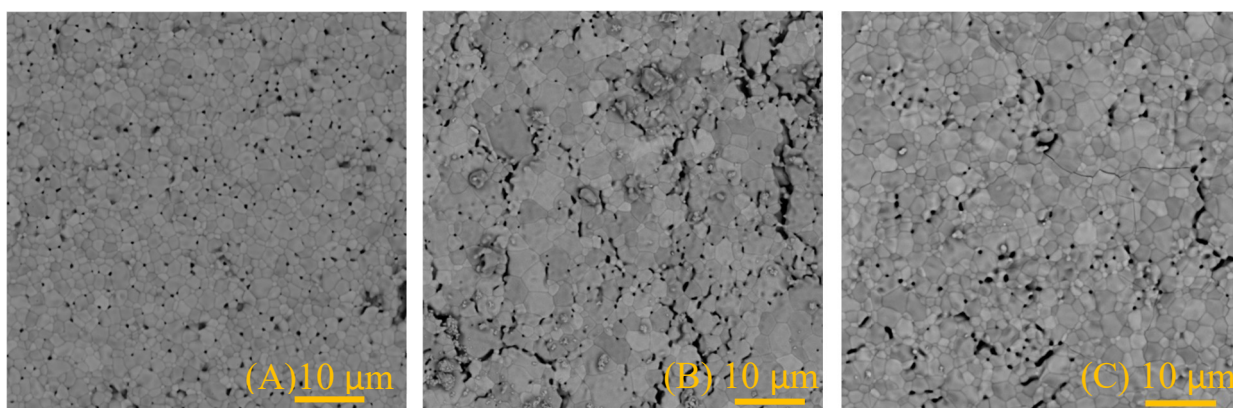


Figure 12. Observations par MEB (mode BSE) de pastilles frittées de $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$ (A) ; de $\text{Th}_{0,75}\text{U}_{0,25}\text{O}_2$ (B) et de $\text{U}_{0,75}\text{Ce}_{0,75}\text{O}_2$ (C).

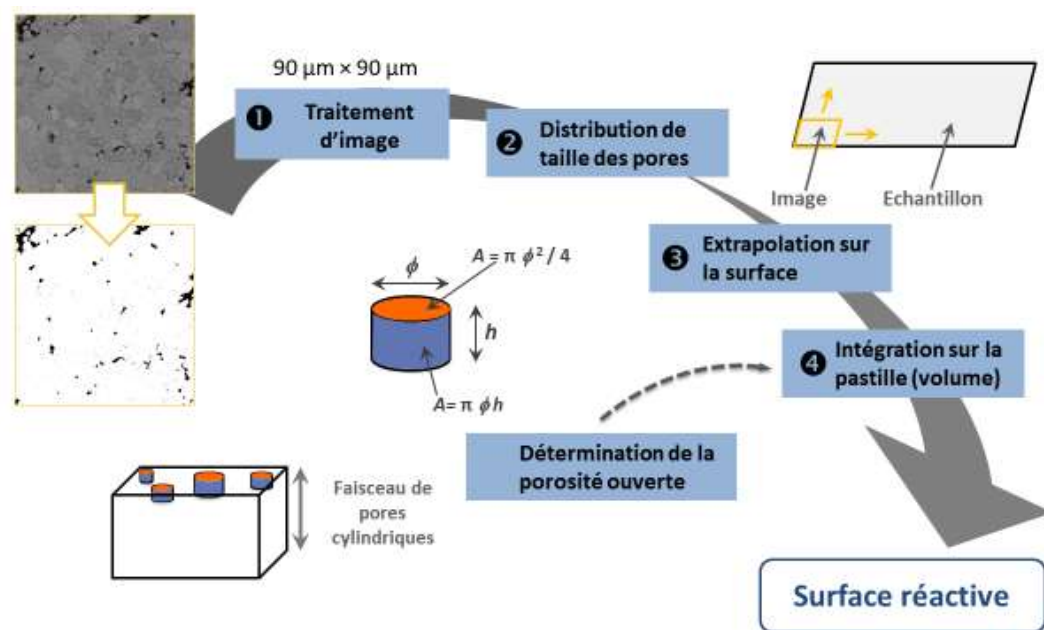
IV.3. Détermination de la surface spécifique

La surface réactive des échantillons frittés constitue l'un des paramètres importants à considérer lors de leur dissolution (à travers l'étape de normalisation des pertes de masses, cf. Chapitre II.). Toutefois, les techniques de mesure de surface conventionnelles, comme la méthode BET, s'avèrent inadaptées pour les échantillons frittés préparés en raison des faibles surfaces développées. Par ailleurs, la prise en compte de la seule surface géométrique n'est pas satisfaisante car elle induit un biais important du fait de la présence de porosité ouverte et de rugosité à la surface des échantillons. Ainsi, la comparaison des résultats obtenus par les deux méthodes conduit à des écarts de plusieurs ordres de grandeurs. Une méthode de calcul a donc

été développée au sein du laboratoire afin d'obtenir une évaluation plus précise de la surface développée par les échantillons frittés. Cette méthode, appelée méthode SESAM (acronyme de Study of Evolving Surface Area by Microscopy) est basée sur l'utilisation de micrographies MEB traitées à l'aide du logiciel ImageJ. Les images MEB enregistrées à un grandissement de 5000 ont été utilisées pour accéder à la valeur de la surface des pastilles à l'issue de l'étape de frittage. Ces images ont été analysées à l'aide du logiciel de traitement d'image qui permet de convertir de façon binaire les images obtenues afin d'augmenter le contraste entre les pores (en noir) et la surface des grains (en blanc) puis de déterminer l'aire de chaque pore. Cette technique permet donc d'accéder à l'aire visible des pores puis, à partir de la masse de l'échantillon, des mesures de porosité et des mesures géométriques, de calculer la surface réactive de la pastille étudiée. Ainsi, pour chaque pastille, 10 images (5 sur chaque face de la pastille) de $96\ \mu\text{m} \times 96\ \mu\text{m}$ ont été binarisées et la distribution du diamètre des pores visibles a été obtenue grâce au plugin « Analyze particles » du software. La surface réactive a été calculée en faisant l'hypothèse que ces 10 images enregistrées étaient représentatives de la totalité de l'échantillon et que les pores étaient tous de forme cylindrique. Les valeurs moyennes de surface réactive déterminées sur l'ensemble des échantillons de chaque système d'intérêt sont reportées dans le Tableau 8. Afin d'aider à la compréhension de la méthode SESAM, les différentes étapes de cette méthode sont représentées sur la Figure 13.

Tableau 8. Densités et surfaces spécifiques moyennes obtenues pour les échantillons frittés des trois solutions solides étudiées.

Composé	Masse (mg)	$d_{\text{géom.}}/d_{\text{calc.}}$ (%)	$d_{\text{pycno.}}/d_{\text{calc.}}$ (%)	Surface spécifique géométrique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Surface spécifique SESAM ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
$\text{U}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_2$	199 ± 7	93 ± 3	96 ± 1	$(2,4 \pm 0,6) \times 10^{-4}$	$(1,0 \pm 0,5) \times 10^{-3}$
$\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$	206 ± 5	94 ± 1	97 ± 1	$(2,5 \pm 0,2) \times 10^{-4}$	$(2 \pm 1) \times 10^{-3}$
$\text{Th}_{0,75}\text{U}_{0,25}\text{O}_2$	194 ± 11	87 ± 3	99 ± 1	$(2,6 \pm 0,1) \times 10^{-4}$	$(4 \pm 3) \times 10^{-3}$

Figure 13. Schéma représentatif de la méthode SESAM permettant de mesurer la surface réactive des échantillons frittés.

Les valeurs de surfaces spécifiques atteignent environ quelques $10^{-3} \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Ces résultats confirment la difficulté d'accéder à ces valeurs de surface, qui sont bien trop faibles pour être obtenues par adsorption de gaz couplée à la méthode BET. De plus les mesures géométriques ne peuvent être utilisées notamment à cause de la présence de la porosité ouverte. Les surfaces déterminées par mesure géométrique et par la méthode SESAM présentent un écart d'un ordre de grandeur. Compte tenu de la porosité ouverte l'utilisation de la surface géométrique des pastilles n'est pas envisageable. La méthode SESAM permet donc d'approcher au plus près la valeur de la surface réelle des composés préparés. Les résultats de cette méthode concordent avec les observations faites des échantillons frittés ainsi qu'avec les mesures de densité. En effet les composés $\text{U}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_2$ et $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$, dont les mesures sont proches en termes de densité et de porosité possèdent des surfaces similaires. A l'inverse, les composés $\text{Th}_{0,75}\text{U}_{0,25}\text{O}_2$ qui apparaissaient comme moins bien frittés d'après les micrographies et les mesures de densité présentent une surface plus importante que les autres compositions.

V. Bilan du Chapitre I

Une méthode de précipitation par voie humide de composés modèles du combustible MOX a été utilisée. Celle-ci repose sur la coprécipitation des cations d'intérêt sous forme de précurseurs oxaliques. Plusieurs solutions solides d'oxydes, de composition $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$, $\text{Th}_{0,75}\text{U}_{0,25}\text{O}_2$ et $\text{U}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_2$ ont ainsi pu être préparées. Cette étape de coprécipitation a, dans un premier temps, permis de préparer les précurseurs oxaliques par ajout d'une solution contenant les cations en milieu chlorhydrique à une solution contenant un large excès d'acide oxalique. Les rendements de précipitation ont atteint 95 à 99% pour chacune des synthèses étudiées.

Des solutions solides d'oxydes mixtes ont été préparées par conversion thermique des précurseurs oxalate pour les trois systèmes étudiés. Cette conversion thermique a été effectuée à 700°C sous Ar – 5% H₂ pendant 4 heures afin d'atteindre la décomposition totale des groupements oxalate tout en maintenant l'uranium au degré d'oxydation IV. Les échantillons ont, par la suite, été caractérisés par différentes techniques pour contrôler la nature chimique des poudres obtenues, leur homogénéité d'un point de vue chimique ainsi que plusieurs de leurs propriétés physico-chimiques.

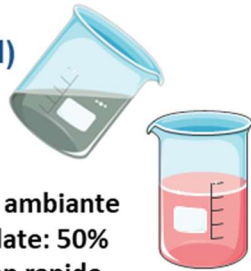
L'étape de frittage a finalement permis d'obtenir des échantillons. Ainsi, les poudres préparées ont été broyées afin de casser les agrégats de forme carrée caractéristique des précurseurs oxalate. Elles ont ensuite été mises en forme par pressage uniaxial à 500 MPa avant d'être traitées à 1550°C-1600°C sous atmosphère réductrice pendant 4 à 8 heures. Les taux de densification des pastilles préparées ont atteint environ 90% pour les trois systèmes étudiés. En dernier lieu, les surfaces spécifiques des pastilles ont été évaluées à l'aide de la méthode SESAM, mise au point à l'ICSM. Ces dernières se sont établies à environ $10^{-3} \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour les trois systèmes étudiés.

Ces travaux ont donc permis de préparer un panel d'échantillons présentant des caractéristiques satisfaisantes, notamment en termes de taux de densification, de porosité et d'homogénéité. Ces paramètres importants permettent de s'assurer que l'étude multiparamétrique de la dissolution des échantillons pourra être menée en s'affranchissant d'éventuels biais entre les différents échantillons étudiés.

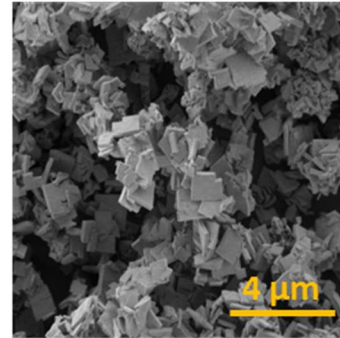
Fiche résumé du chapitre I

Coprécipitation oxalique

U(IV) + Th(IV)
Ou U(IV) + Ce(III)

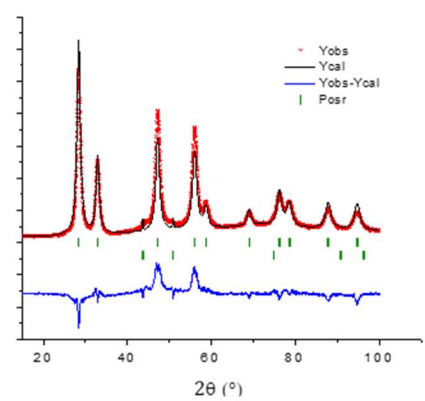
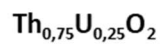
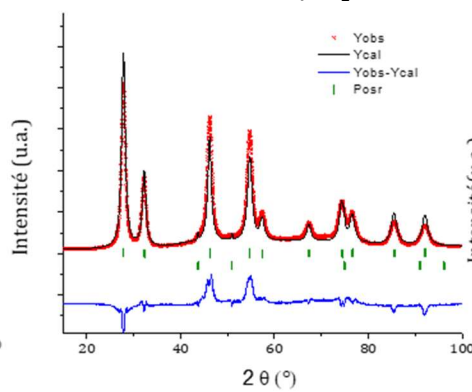
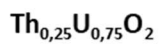
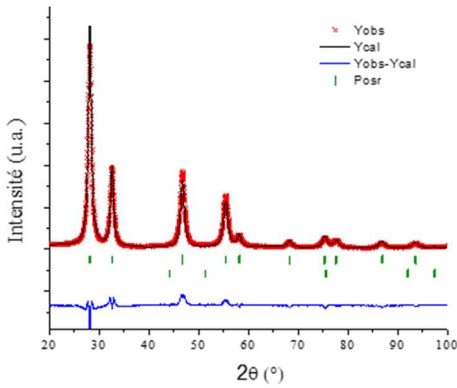


Température ambiante
Excès d'oxalate: 50%
Précipitation rapide



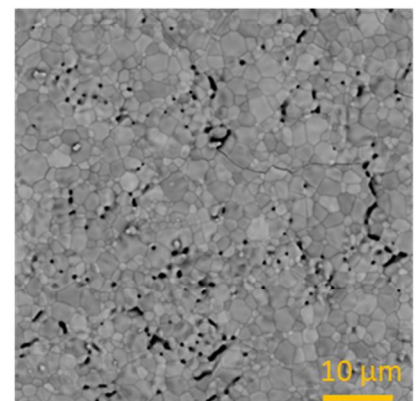
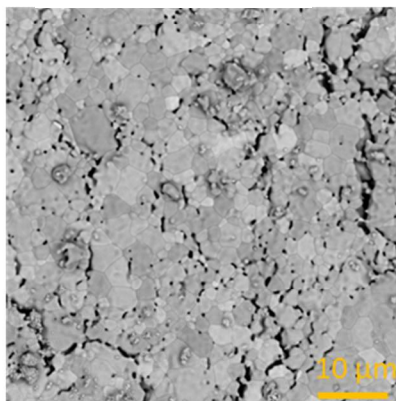
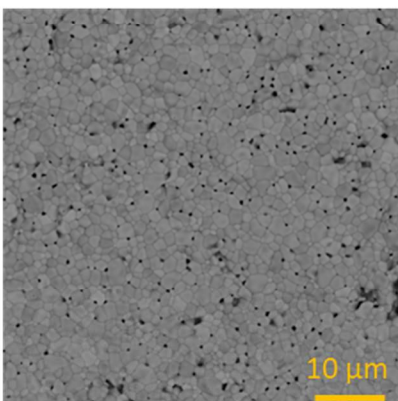
Conversion thermique

4h – 700°C
Ar - 4% H₂



Densification

8h – 1600°C
Ar - 4% H₂



- Taux de densification ≈ 90%
- Microstructure identique sur les 3 systèmes

Références

- [1] Claparède, L.; Clavier, N.; Dacheux, N.; Moisy, P.; Podor, R.; Ravaux, J. Influence of Crystallization State and Microstructure on the Chemical Durability of Cerium-Neodymium Mixed Oxides. *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (18), 9059–9072.
- [2] Corkhill, C. L.; Bailey, D. J.; Tocino, F.; Stennett, M. C.; Miller, J. A.; Provis, J. L.; Travis, K. P.; Hyatt, N. C. Role of Microstructure and Surface Defects on the Dissolution Kinetics of CeO₂, a UO₂ Fuel Analogue. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 10562–10571.
- [3] Abe, T.; Asakura, K. Uranium Oxide and MO_x Production. *Compr. Nucl. Mater.* **2012**, *2*, 393–422.
- [4] Mohan, A.; Moorthy, V. K. *Tech. Rep.* **1971**, BARC-578.
- [5] Tyagi, A. K.; Ambekar, B. R.; Mathews, M. D. Simulation of Lattice Thermal Expansion Behaviour of Th_{1-x}Pu_xO₂ (0.0 < x < 1.0) Using CeO₂ as a Surrogate Material for PuO₂. *J. Alloys Compd.* **2002**, *337*, 277–281.
- [6] Grover, V.; Tyagi, A. K. Sub-Solidus Phase Equilibria in the CeO₂–ThO₂–ZrO₂ System. *J. Nucl. Mater.* **2002**, *305* (2–3), 83–89.
- [7] Chavan, S. V.; Mathews, M. D.; Tyagi, A. K. Phase Relations and Thermal Expansion Studies in the CeO₂–NdO_{1.5} System. *Mater. Res. Bull.* **2005**, *40* (9), 1558–1568.
- [8] Hagiwara, T.; Kyo, Z.; Manabe, A.; Yamamura, H.; Nomura, K. Formation of C-Type Rare Earth Structures in the Ce_{1-x}Nd_xO₂-DELTA System: A Factor in the Decrease in Oxide-Ion Conductivity. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2009**, *117* (1372), 1306–1310.
- [9] Y. Altas, M. E., H. Tel. Preparation of Homogeneous (Th_{0.8}U_{0.2})O₂ Powders by Mechanical Blending of Th(C₂O₄)₂·6H₂O and U(C₂O₄)₂·6H₂O Powders. *J. Nucl. Mater.* **2011**, *294*, 344–348.
- [10] Claparède, L.; Clavier, N.; Mesbah, A.; Tocino, F.; Szenknect, S.; Ravaux, J.; Dacheux, N. Impact of the Cationic Homogeneity on Th_{0.5}U_{0.5}O₂ Densification and Chemical Durability. *J. Nucl. Mater.* **2019**, No. 514, 368–379.
- [11] Kantan, S. K.; Raghavan, R. V.; Tendolkar, G. S. Proceeding: 2nd United Nations Intern. Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy, United Nations, Genève. **1958**, *6*, 132.
- [12] Mitra, N. K.; Mahapatra, S. S.; Chattopadhyay, A. K. Dehydration-Rehydration Behavior of Zirconium and Thorium Hydroxide Hydrogel in Relation to Temperature of Heat-Treatment. *J. Indian Chem. Soc.* **1983**, *60*, 499.
- [13] Vivien, D.; Livage, J.; Mazières, C. *Rev. Int. Hautes Températures Réfraction* **1969**, *71*, 199.
- [14] Clavier, N.; Hingant, N.; Rivenet, M.; Obbade, S.; Dacheux, N.; Barré, N.; Abraham, F. X-Ray Diffraction and μ -Raman Investigation of the Monoclinic-Orthorhombic Phase Transition in Th_{1-x}U_x(C₂O₄)₂·2H₂O Solid Solutions. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1921.
- [15] D'Eye, R. W. M.; Sellman, P. G. The Thermal Decomposition of Thorium Oxalate. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1955**, *1* (1–2), 143–148.
- [16] Oktay, E.; Yayli, A. Physical Properties of Thorium Oxalate Powders and Their Influence on the Thermal Decomposition. *J. Nucl. Mater.* **2001**, *288* (1), 76–82.
- [17] Pope, J. M.; Radford, K. C. Physical Properties of Some Thoria Powders and Their Influence on Sinterability. *J. Nucl. Mater.* **1974**, *52* (2), 241–254.
- [18] White, G. D.; Bray, L. A.; Hart, P. E. Optimization of Thorium Oxalate Precipitation Conditions Relative to Derived Oxide Sinterability. *J. Nucl. Mater.* **1981**, *96* (3), 305–
- [19] Grandjean, S. Brevet WO/2005/119699. **2005**.
- [20] Hubert, S.; Barthelet, K.; Fourest, B.; Lagarde, G.; Dacheux, N.; Baglan, N. Influence of the Precursor and the Calcination Temperature on the Dissolution of Thorium Dioxide. *J. Nucl. Mater.* **2001**, *297* (2), 206–213.

- [21] Tel, H.; Bülbül, M.; Eral, M.; Altaş, Y. Preparation and Characterization of Uranyl Oxalate Powders. *J. Nucl. Mater.* **1999**, 275 (2), 146–150.
- [22] Chandramouli, V.; Anthonysamy, S.; Vasudeva Rao, P. R.; Divakar, R.; Sundararaman, D. Microwave Synthesis of Solid Solutions of Urania and Thoria – a Comparative Study. *J. Nucl. Mater.* **1998**, 254 (1), 55–64.
- [23] Palmer, B. J. F.; Bahen, L. E.; Celli, A. Thoria-Urania Powders Prepared via Bulk Microwave Denitration. *J Am Ceram Soc* **1984**, 63, 1030.
- [24] Yamagishi, S.; Takahashi, Y. Preparation of High Density (Th / U)O₂ Pellets by Sol-Gel Microsphere Pelletization and 1300°C Air Sintering. *J. Nucl. Mater.* **1994**, 217 (1–2), 127–137.
- [25] Claparède, L.; Tocino, F.; Szenknect, S.; Mesbah, A.; Clavier, N.; Moisy, P.; Dacheux, N. Dissolution of Th_{1-x}U_xO₂: Effects of Chemical Composition. *J. Nucl. Mater.* **2015**, 457, 304–316.
- [26] S. Grandjean; B. Arab-Chapelet; A. C. Robinson; F. Abraham; Ph. Martin; J-Ph. Dancausse; N. Herlet; Léorier, C. Structure of Mixed U(IV)-An(III) Precursors Synthesized by Co-Conversion Methods (Where An = Pu, Am or Cm). *J. Nucl. Mater.* **2009**, 385, 204–207.
- [27] Tocino, F.; Szenknect, S.; Mesbah, A.; Clavier, N.; Dacheux, N. Dissolution of Uranium Mixed Oxides: The Role of Oxygen Vacancies vs the Redox Reactions. *Prog. Nucl. Energy* **2014**, 72, 101–106.
- [28] Tocino, F. Contrôle Microstructural Des Réactions Rédox à l'interface Solide/Solution Lors de La Dissolution d'oxydes Mixtes à Base d'uranium (+IV), Université de Montpellier, 2015.
- [29] Matthews, R. B.; Davies, N. C. *OSTI Tech. Rep. No PNL-3210 Off. Sci. Tech. Inf. US Dept Energy Oak Ridge TN* **1979**.
- [30] Horlait, D.; Claparède, L.; Tocino, F.; Clavier, N.; Ravaux, J.; Szenknect, S.; Podor, R.; Dacheux, N. Environmental SEM Monitoring of Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2} Mixed-Oxide Microstructural Evolution during Dissolution. *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 5193–5203.
- [31] Horlait, D.; Clavier, N.; Szenknect, S.; Dacheux, N.; Dubois, V. Dissolution of Cerium(IV)-Lanthanide(III) Oxides: Comparative Effect of Chemical Composition, Temperature, and Acidity. *Inorg. Chem.* **2012**, 51 (6), 3868–3878.
- [33] Claparède, L. Influence de Paramètres Physico-Chimiques et Microstructuraux Sur La Dissolution d'oxydes Mixtes Th_{1-x}U_xO₂, Th_{1-x}Ce_xO₂ et Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}, Université de Montpellier, 2011.
- [34] Bressat, R.; Claudel, B.; Trambouze, Y. Relations Disomorphisme Dans La Serie Des Oxalates Hydrates de Thorium et Duranium. *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique. J Chim Phys* **1963**, 60, 1265–1269.
- [35] Jenkins, I. L.; Moore, F. H.; Waterman, M. J. X-Ray Powder Crystallographic Data on Plutonium and Other Oxalates—II: Plutonium(IV) Oxalate Dihydrate, Uranium(IV) Oxalate Hexahydrate, Uranium(IV) Oxalate Dihydrate and Thorium Oxalate Dihydrate. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1965**, 27 (1), 81–87.
- [36] Vigier, N.; Grandjean, S.; Arab-Chapelet, B.; Abraham, F. Reaction Mechanisms of the Thermal Conversion of Pu(IV) Oxalate into Plutonium Oxide. *J. Alloys Compd.* **2007**, 444–445 (0), 594–597.
- [37] Abraham, F.; Arab-Chapelet, B.; Rivenet, M.; Tamain, C.; Grandjean, S. Actinide Oxalates, Solid State Structures and Applications. *Coord. Chem. Rev.* **2014**, 266–267 (0), 28–68.
- [38] Arab-Chapelet, B.; Grandjean, S.; Nowogrocki, G.; Abraham, F. Synthesis of New Mixed Actinides Oxalates as Precursors of Actinides Oxide Solid Solutions. *J. Alloys Compd.* **2007**, 444–445 (0), 387–390.

- [39] D. Horlait, N. C., N. Dacheux, R. Cavalier, R. Podor. Synthesis and Characterization of $\text{Th}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-x/2}$ Mixed-Oxides. *Mater. Res. Bull.* **2012**, *47*, 4017–4025.
- [40] Dash, S.; Krishnan, R.; Kamruddin, M.; Tyagi, A. K.; Raj, B. Temperature Programmed Decomposition of Thorium Oxalate Hexahydrate. *J. Nucl. Mater.* **2001**, *295* (2–3), 281–289.
- [41] Joseph, K.; Sridharan, R.; Gnanasekaran, T. Kinetics of Thermal Decomposition of $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. *J. Nucl. Mater.* **2000**, *281* (2–3), 129–139.
- [42] Srivastava, O. K.; Murthy, A. R. vasudeva. *J Sci Ind. Res* **1962**, *21B*, 525.
- [43] Wendlandt, W. W.; George, T. D.; Horton, G. R. The Thermal Decomposition of Thorium(IV), Uranium(IV), and the Rare-Earth Metal(III) Oxalate Hydrates. Differential Thermal Analysis and Weight-Loss Studies. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, *17* (3–4), 273–280.
- [44] Bharadwaj, D. S.; Murthy, A. R. V. Studies on the Thermal Behaviour of Uranium (Iv) Oxalate. *Indian J Chem* **1964**, *2*, 391.
- [45] Aybers, M. T. Kinetic Study of the Thermal Decomposition of Thorium Oxalate Dihydrate. *J. Nucl. Mater.* **1998**, *252* (1–2), 28–33.
- [46] Vigier, N.; Grandjean, S.; Arab-Chapelet, B.; Abraham, F. Reaction Mechanisms of the Thermal Conversion of Pu(IV) Oxalate into Plutonium Oxide. *J. Alloys Compd.* **2007**, *444–445* (0), 594–597.
- [47] Heisbourg, G. Synthèse, Caractérisation et Études Cinétiques et Thermodynamique de La Dissolution de ThO_2 et Des Solutions Solides $\text{Th}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M = U,Pu). *Thèse Univ. Paris XI* **2003**.
- [48] Subramanian, M. S.; Singh, R. N.; Sharma, H. D. Reaction Kinetics of Some Actinide Oxalates by Differential Thermal Analysis. *J Inorg Nucl Chem* **1969**, *31* (12), 3789–3795.
- [49] Shannon, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Cryst* **1976**, *32* (5), 751–767.
- [50] Martinez, J.; Clavier, N.; Ducasse, T.; Mesbah, A.; Audubert, F.; Corso, B.; Vigier, N.; Dacheux, N. From Uranium (IV) Oxalate to Sintered UO_2 : Consequences of the Powders' Thermal History on the Microstructure. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2015**, *35*, 4535–4546.
- [51] De Almeida, L.; Grandjean, S.; Vigier, N.; Patisson, F. Insights into the Thermal Decomposition of Lanthanide(III) and Actinide(III) Oxalates – from Neodymium and Cerium to Plutonium. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 4986–4999.
- [52] Altaş, Y.; Tel, H. Structural and Thermal Investigations on Cerium Oxalate and Derived Oxide Powders for the Preparation of (Th,Ce) O_2 Pellets. *J. Nucl. Mater.* **2001**, *298* (3), 316–320.
- [53] Leinders, G.; Cardinaels, T.; Binnemans, K.; Verwerft, M. Accurate Lattice Parameter Measurements of Stoichiometric Uranium Dioxide. *J. Nucl. Mater.* **2015**, *459*, 135–142.
- [54] Taylor, D. Thermal-Expansion Data .2. Binary Oxides with the Fluorite and Rutile Structures, MO_2 , and the Antifluorite Structure, M_2O . *Trans J Br Ceram Soc* **1984**, *83*, 32–37.
- [55] Burghartz, M.; Matzke, H.; Leger, C.; Vambenepe, G.; Rome, M. Inert Matrices for the Transmutation of Actinides: Fabrication, Thermal Properties and Radiation Stability of Ceramic Materials. *J Alloys Compd* **1998**, *271*, 544–548.
- [56] Leight, H.; McCartney, E. Redetermination of Lattice Parameter of ThO_2 . *J Am Ceram Soc* **1974**, *57* (4), 192–192.
- [57] Claparède, L.; Clavier, N.; Dacheux, N.; Mesbah, A.; Martinez, J.; Szenknect, S.; Moisy, P. Multiparametric Dissolution of Thorium–Cerium Dioxide Solid Solutions. *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (22), 11702–11714.

- [58] Sachdeva, A.; Chavan, S. V.; Goswami, A.; Tyagi, A. K.; Pujari, P. K. Positron Annihilation Spectroscopic Studies on Nd-Doped Ceria. *J. Solid State Chem.* **2005**, *178* (6), 2062–2066.
- [59] Minervini, L.; Zacate, M. O.; Grimes, R. W. Defect Cluster Formation in M₂O₃-Doped CeO₂. *Solid State Ion.* **1999**, *116* (3), 339–349.
- [60] McBride, J. R.; Hass, K. C.; Poindexter, B. D.; Weber, W. H. Raman and X-Ray Studies of Ce_{1-x}RE_xO_{2-y}, Where RE= La, Pr, Nd, Eu, Gd, and Tb. *J Appl Phys* **1994**, *76* (4), 2435–2441.
- [61] Nakajima, A.; Yoshihara, A.; Ishigame, M. Defect-Induced Raman Spectra in Doped CeO₂. *Phys Rev B* **1994**, *50* (18), 13297–13299.
- [62] Horlait, D.; Claparède, L.; Clavier, N.; Szenknect, S.; Dacheux, N.; Ravaux, J.; Podor, R. Stability and Structural Evolution of Ce^{IV}_{1-x}Ln^{III}_xO_{2-x/2} Solid Solutions : A Coupled μ -Raman/XRD Approach. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 7150-7161.
- [63] Markin, T. L.; Street, R. S. The Uranium-Cerium-Oxygen Ternary Phase Diagram. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, *32*, 59–75.
- [64] Bernache-Assollant, D. Chimie-Physique Du Frittage. *Ed. Hermes Paris* **1993**.
- [65] Bernache-Assollant, D.; Bonnet, J.-P. Frittage: Aspect Physico-Chimique - Partie 1: Frittage En Phase Solide. **2005**.
- [66] François, B.; Delmas, R.; Cizeron, G.; Kingery, W. O. Inhibition of Sintering by Developing Gas Pressure in Pores. *Rev Met.* **1967**, *64*, 1079–1083.
- [67] N. Dacheux; V. Brandel; Genet, M. Synthesis and Properties of Uranium Chloride Phosphate Tetrahydrate - UCl₄PO₄. *New J. Chem.* **1995**, *19*, 1029–1036.
- [68] Heisbourg, G.; Hubert, S.; Dacheux, N.; Purans, J. Kinetic and Thermodynamic Studies of the Dissolution of Thoria-Urania Solid Solutions. *J. Nucl. Mater.* **2004**, *335*, 5–13.
- [69] Heisbourg, G.; Hubert, S.; Dacheux, N.; Ritt, J. The Kinetics of Dissolution of Th_{1-x}U_xO₂ Solid Solutions in Nitric Media. *J. Nucl. Mater.* **2003**, *321*, 141–151.
- [70] Chapelet-Arab, B.; Duvieubourg, L.; Nowogrocki, G.; Abraham, F.; Grandjean, S. U(IV)/Ln(III) Mixed Site in Polymetallic Oxalato Complexes. Part III: Structure of Na[Yb(C₂O₄)₂(H₂O)]·3H₂O and the Derived Quadratic Series (NH₄⁺)_{1-x}[Ln_{1-x}U_x(C₂O₄)₂(H₂O)]·(3+x)H₂O, Ln=Y, Pr–Sm, Gd, Tb. *J. Solid State Chem.* **2006**, *179* (12), 4029–4036.
- [71] Chapelet-Arab, B.; Nowogrocki, G.; Abraham, F.; Grandjean, S. U(IV)/Ln(III) Unexpected Mixed Site in Polymetallic Oxalato Complexes. Part I. Substitution of Ln(III) for U(IV) from the New Oxalate (NH₄)₂U₂(C₂O₄)₅·0.7H₂O. *J. Solid State Chem.* **2005**, *178* (10), 3046–3054.

Chapitre II. Etat de l'art et description des méthodes expérimentales

I. Introduction

Le chapitre précédent s'est penché sur la description de la synthèse et de la caractérisation des matériaux en vue de procéder à des tests de dissolution. La première partie de ce chapitre introduira les définitions principales et les grandeurs d'intérêt pour l'étude de la cinétique de dissolution. Une étude bibliographique de la cinétique et des mécanismes de dissolution de composés oxydes à base d'uranium sera également présentée. Dans un second temps, seront détaillés les différents protocoles des tests de dissolution ainsi que les résultats d'expériences visant à les valider. Par ailleurs, ce travail visant à quantifier le rôle de l'acide nitreux et des espèces azotées sur les mécanismes de dissolution, des méthodes analytiques ont été spécialement développées à cet effet (dosage, stabilisation, spéciation). Elles seront présentées dans la dernière partie de ce chapitre. L'objectif visé est de réaliser la mesure de vitesses de dissolution fiables et comparables afin de pouvoir hiérarchiser les différents facteurs modifiant la cinétique et/ou les mécanismes de dissolution.

II. Approche macroscopique de la dissolution

II.1. Formalisme utilisé

II.1.1. Description générale et grandeurs d'intérêts

Etudier la cinétique de dissolution d'un matériau nécessite d'évaluer la perte de masse relative de ce matériau ($\frac{\Delta m_i(t)}{m_0}$) en mesurant la concentration des éléments i relâchés au sein de la solution. Afin de pouvoir comparer des matériaux présentant des caractéristiques physico-chimiques différentes, les pertes de masses et les vitesses de dissolution sont généralement normalisées par la fraction massique de l'élément d'intérêt au sein du solide ainsi que par la surface réactive de l'interface solide/solution. Cette approche implique l'existence d'une évolution nulle ou négligeable de la surface réactive du matériau sur la durée de l'expérience. La mise en solution d'un élément i constitutif d'un matériau est alors décrit par sa perte de masse normalisée $N_L(i)$ (exprimée en g.m^{-2}), que l'on mesure à partir de la concentration en élément i relâché au sein du milieu réactionnel [1]. Elle est définie par l'équation (8) :

$$N_L(i, t) = \frac{m_i(t)}{f_i \times S} \quad (8)$$

Dans cette expression :

f_i représente la fraction massique de l'élément i au sein du solide ;

S est la surface réactive du composé, en m^2 ;

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

La vitesse de dissolution normalisée de l'élément i (ou taux de lixiviation normalisé) $R_L(i)$ (exprimée en $g \cdot m^{-2} \cdot j^{-1}$) correspond alors à la dérivée de la perte de masse normalisée par rapport au temps selon l'équation (9) :

$$R_L(i, t) = \frac{dN_L(i, t)}{dt} \quad (9)$$

Ces équations sont particulièrement utilisées lors des tests de dissolution en conditions « statiques ». En utilisant un rapport surface de matériau sur volume de solution (i.e. S/V) très faible, il est alors possible de se maintenir loin de l'équilibre thermodynamique (donc loin des conditions de saturation au sein de la solution) tout en accumulant les éléments d'intérêt en solution afin d'en faciliter le dosage. Ces conditions sont particulièrement adaptées à la mesure de faibles vitesses de dissolution. Ces grandeurs sont notamment utilisées pour évaluer la durabilité chimique de matrices de conditionnement des déchets nucléaires [2,3] ou de combustibles usés en conditions de stockage en formation géologique profonde [4–9].

La mise en place d'un système dynamique permet également d'évaluer des vitesses de dissolution tout en maintenant des conditions physico-chimiques constantes. Un fort renouvellement de la solution de dissolution et un échantillonnage continu permettent de contrôler et d'imposer les concentrations des espèces d'intérêt. Dans le cas des expériences en conditions dynamiques, la perte de masse relative $\frac{\Delta m_i(t)}{m_0}$ (%) ainsi que la perte de masse normalisée $N_L(i)$ (exprimée en $g \cdot m^{-2}$) peuvent être mesurées à partir de la concentration en élément i en sortie du réacteur de dissolution. Elles peuvent être définies par les équations (10) et (11) :

$$\frac{\Delta m_i(t)}{m_0} = \int_0^t \frac{C_i(t) \times Q}{f_i \times m_0} dt \times 100 \quad (10)$$

$$N_L(i, t) = \int_0^t \frac{C_i(t) \times Q}{f_i \times S} dt \quad (11)$$

Dans ces équations :

m_0 est la masse initiale de solide introduite au sein du réacteur de dissolution (en g) ;

$C_i(t)$ correspond à la concentration de l'élément i en sortie du réacteur de dissolution (g.L^{-1}) ;

Q est le débit expérimental (L.j^{-1}) ;

f_i représente la fraction massique de l'élément i au sein du solide ;

S est la surface réactive du composé à l'instant t (m^2).

En conditions dynamiques, lorsqu'un régime permanent est atteint, la concentration en élément i , C_i , en sortie du réacteur est constante et la vitesse de dissolution normalisée $R_L(i)$ (exprimée en $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$) peut être exprimée de la façon suivante d'après l'équation (12) :

$$R_L(i, t) = \frac{C_i(t) \times Q}{f_i \times S} \quad (12)$$

En imposant un renouvellement continu de la solution de dissolution, l'approche dynamique permet de découpler les effets de surface et ceux liés à l'accumulation d'espèces réactives au sein du réacteur de dissolution.

L'évolution de la perte de masse normalisée lors de la dissolution d'un matériau est linéaire en régime cinétique [10] à condition que la surface réactive n'évolue peu, que l'on se place dans des conditions éloignées de l'équilibre et que le mécanisme contrôlant la cinétique demeure inchangé. Toutefois, ces différentes conditions ne sont pas respectées tout au long du test de dissolution ce qui conduit à l'allure présentée sur la Figure 14 [10].

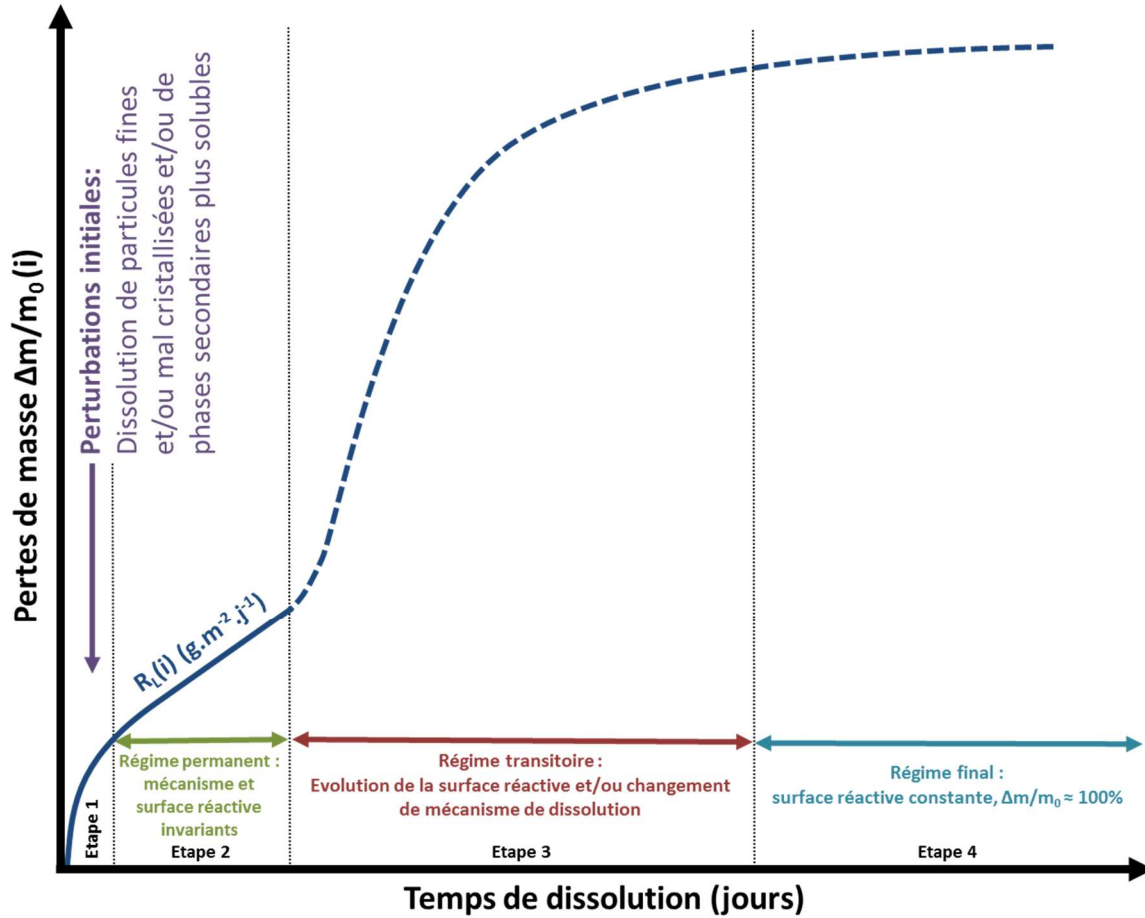


Figure 14. Représentation schématique de l'évolution de la perte de masse relative cumulée calculée à partir d'un élément i ($\Delta m(i)/m_0(i)$) au cours de la dissolution d'un matériau : courbe caractéristique d'expérience en conditions statiques [10].

La littérature fait état de l'existence d'une étape de dissolution rapide dès la mise en contact du solide avec la solution [10,11]. Ce pulse est généralement attribué à la dissolution de phases minoritaires présentes en surface du matériau ou de particules nanométriques présentant une plus forte réactivité qui peuvent être plus solubles que le matériau lui-même. Ce pulse initial, qui demeure très faible en termes de perte de masse relative (i.e. inférieur à 0,1%), peut être atténué par une étape de lavage préalable du matériau. Le régime cinétique qui s'établit ensuite est caractérisé par une évolution linéaire des pertes de masses.

Cette représentation en perte de masse cumulée est particulièrement adaptée aux dissolutions effectuées en conditions statiques. La vitesse de dissolution est alors mesurée lors de la seconde étape. Pour un tel avancement de la réaction, le régime permanent obtenu permet de s'assurer que la dissolution observée reflète bien celle du matériau et non de phases minoritaires plus solubles comme dans le cas de l'étape 1. De plus, si les précautions nécessaires

sont prises, la surface réactive du matériau évolue très peu au cours de cette étape. Au-delà de ce deuxième domaine (i.e. lors de l'étape transitoire), deux types de phénomènes peuvent être différenciés. Il s'agit, d'une part, de l'augmentation de la surface réactive liée à l'attaque du matériau et d'autre part, d'un changement de mécanisme de dissolution. Ces deux phénomènes peuvent intervenir simultanément ou séparément en fonction du milieu retenu pour la dissolution, des conditions expérimentales ou de la composition chimique du matériau étudié. Enfin, lorsque la dissolution est presque totale (étape 4), la surface du matériau évolue peu ce qui conduit à une stabilisation de la vitesse de dissolution. Il est intéressant de noter qu'un régime permanent peut s'établir lors de l'étape 4, ce qui permet de mesurer une vitesse de dissolution.

En conditions dynamiques, l'évolution des concentrations élémentaires (Figure 15) permet de rendre compte des étapes caractéristiques des phénomènes étudiés. Dans ce système, la vitesse de dissolution ne peut être mesurée que lorsque la concentration est constante.

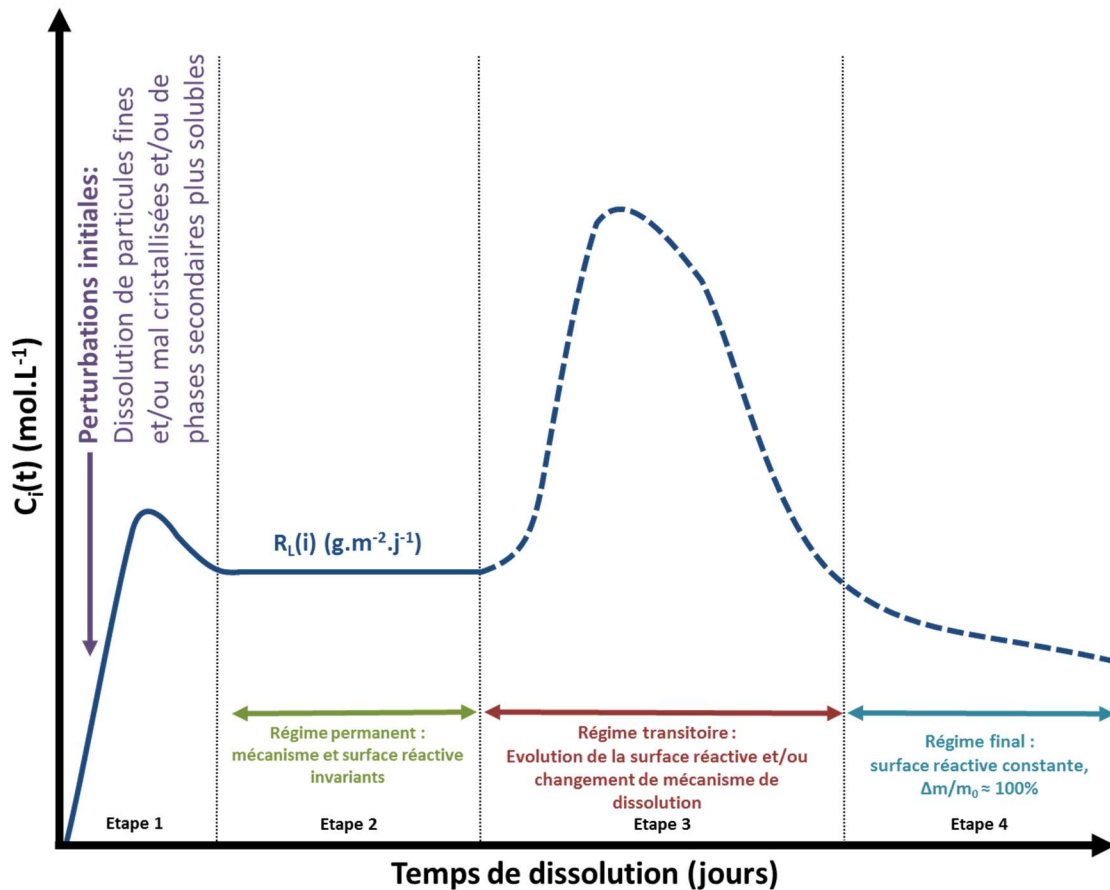


Figure 15. Représentation schématique de l'évolution de la concentration en élément i ($C_i(t)$) relâché en solution lors de la dissolution d'un matériau : courbe caractéristique d'expériences en conditions dynamiques.

II.1.2. Normalisation par la surface réactive

Les pertes de masses normalisées ainsi que les vitesses de dissolution normalisées sont directement impactées par des variations de la surface réactive. Claparède *et al.* [12] ont démontré que la surface réactive pouvait évoluer au cours d'expériences de dissolution menées sur des échantillons frittés de $\text{Th}_{0,84}\text{U}_{0,16}\text{O}_2$ dans HNO_3 2 mol.L⁻¹ à 90°C. Ce phénomène induit une augmentation des flux élémentaires relâchés en solution (Etape 3). Dans cette étude, les valeurs de vitesses de dissolution mesurées ont systématiquement été déterminées lorsque la masse de matériau dissoute n'excédait pas 2% de la masse totale. Cette précaution était nécessaire afin d'éviter un biais lié à l'évolution de la surface du matériau étudié. Néanmoins, plusieurs expériences ont été réalisées dans des conditions différentes afin d'établir une méthode de correction de la surface réactive en cours de dissolution. Une telle correction présente un intérêt majeur lorsque les phénomènes de dissolution étudiés surviennent pour des stades plus avancés dans la dissolution.

II.1.3. Congruence de la dissolution

Dans le cadre de l'étude de la dissolution de solutions solides, il est important de vérifier la congruence de la dissolution. Une dissolution est qualifiée de congruente lorsque les rapports stœchiométriques élémentaires au sein du matériau sont voisins de ceux présents en solution. Compte tenu des erreurs expérimentales liées aux déterminations de vitesse, on considèrera que la dissolution est congruente lorsque $\frac{1}{3} < \frac{R_L(i)}{R_L(j)} < 3$ [10]. Dans le cas contraire, elle sera dite incongruente. L'origine de l'incongruence de la dissolution est liée à deux sources principales. D'une part la précipitation de phases secondaires, enrichies ou appauvries en élément *i* par rapport à l'élément *j*, ce qui conduit à une modification des rapports élémentaires en solution par rapport au solide initial. D'autre part, il peut s'agir du relâchement préférentiel d'un élément par rapport aux autres, notamment dans le cas d'une hétérogénéité chimique au sein du matériau initial ou de l'incorporation privilégiée d'un élément dans un site spécifique du matériau, réputé plus accessible au fluide.

II.2. Etat de l'art : dissolution des pôles purs

La dissolution des solutions solides réalisée au cours de ce travail ne peut être dissociée de celle des pôles purs de référence. Une étude bibliographique de la dissolution de UO_2 , de ThO_2 et de CeO_2 a donc été effectuée. La Figure 16 présente les potentiels redox de quelques couples pouvant présenter un intérêt dans la compréhension des mécanismes de dissolution étudiés.

	E_0 (V/ENH)
Ce^{4+}/Ce^{3+}	1,72
PuO_2^+/PuO_2	1,43
PuO_2^{2+}/PuO_2	1,22
NO_2/HNO_2	1,07
Pu^{4+}/Pu^{3+}	1,05
HNO_2/NO	0,98
NO_3^-/HNO_2	0,93
NO_3^-/NO	0,92
PuO_2/Pu^{3+}	0,67
UO_2^{2+}/U^{4+}	0,27
UO_2^{2+}/UO_2	0,22
UO_2^{2+}/UO_2^+	0,09

Figure 16. Valeurs des potentiels standard d'oxydoréduction reportées pour plusieurs couples d'intérêt dans le cadre de cette étude (référence : électrode normale à hydrogène). Les valeurs des potentiels standard des couples mentionnés ici sont tirées du *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press 2005, Ed. 85)[13] à l'exception du couple UO_2^{2+}/U^{4+} qui provient de l'ouvrage *Chemical Thermodynamics of Uranium* (OECD 2004) [14]

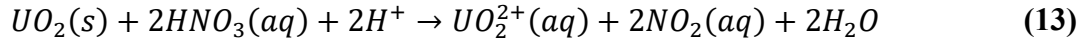
II.2.1. Dissolution du dioxyde d'uranium

La dissolution du dioxyde d'uranium a été étudiée dans des conditions très variables [15–26]. En effet, après son passage en réacteur, le combustible nucléaire utilisé UOX contient encore 95% en masse d'uranium. La cinétique de dissolution du combustible est donc largement gouvernée par la dissolution de UO_2 , ce qui en fait un système modèle simplifié du combustible utilisé.

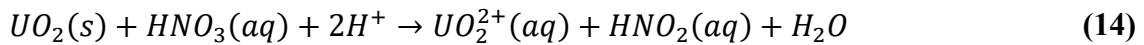
II.2.1.1. Mécanisme de dissolution en milieu nitrique

Dans le cadre du retraitement du combustible utilisé, l'acide retenu pour entreprendre sa dissolution est l'acide nitrique notamment en raison de ses propriétés oxydantes vis-à-vis de l'uranium (IV) (Figure 16). UO_2 est souvent reporté comme un composé réfractaire à la dissolution en conditions neutres ou réductrices. En effet l'uranium (IV) est une espèce très peu soluble, contrairement à l'uranium (VI). Le principe du retraitement du combustible utilisé vise donc à oxyder l'uranium (IV) en uranium (VI) afin de le solubiliser et in fine de permettre son retraitement. En milieu nitrique, la dissolution de UO_2 est cinétiquement pilotée par la réaction d'oxydation de l'uranium (IV) en uranium (VI) par l'acide nitrique. Ikeda *et al.* [17] ont pu

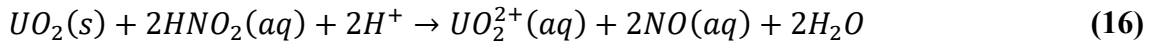
mettre en évidence par RMN de l'oxygène 17 qu'il n'y avait pas de rupture de liaison U=O lors de cette étape d'oxydation ce qui indique que la réaction a lieu à l'interface solide/solution. Ikeda *et al.* ont reporté l'équation bilan suivante (13) pour décrire ce phénomène. Les auteurs indiquent que cette étape pouvait être considérée comme lente.



L'équation (13) de dissolution de UO_2 par HNO_3 proposée par Ikeda *et al.* [17] peut également être exprimée selon l'équation (14).



En effet, la production de NO_2 dissous en milieu acide conduit à la formation d'acide nitreux HNO_2 selon l'équation (15). D'après les valeurs des potentiels des couples redox, cette espèce est oxydante vis-à-vis de l'uranium (IV) (Figure 16). HNO_2 peut donc oxyder UO_2 selon l'équation (16) :



L'acide nitreux est donc initialement produit lors de l'oxydation de UO_2 par HNO_3 . Cette espèce oxyde donc UO_2 à son tour et peut être formée de nouveau à partir des réactions (16) et (17) [27]. Pour cette raison, cette succession de réactions constitue un mécanisme qualifié d'auto-catalytique. Le mécanisme réactionnel proposé entre UO_2 et HNO_2 par Fukasawa *et al.* [16], met en évidence l'existence d'un rapport équimolaire entre UO_2^{2+} et HNO_2 .

Taylor *et al.* [22] puis Shabbir et Robins [20] ont observé que l'augmentation de la vitesse d'agitation lors de la dissolution de UO_2 dans HNO_3 conduisait à une diminution de la vitesse de dissolution. Ces observations ont conduit ces différents auteurs à affirmer qu'une réaction autocatalytique pilotait la cinétique de dissolution. Dans le cas d'une réaction chimique classique, l'agitation permet de maintenir la concentration en espèces réactives à l'interface sans risque d'épuisement, ce qui devrait favoriser la réaction. Le fait que l'agitation ralentisse

la dissolution suggère l'accumulation d'une espèce à l'interface, espèce produite lors de la réaction initiale qui accélère la réaction chimique de dissolution. De la même façon, la mise en place d'un bullage ou de l'ébullition du milieu réactionnel ont conduit à une diminution de la vitesse de dissolution.

Récemment, Cordara *et al.* [11] ont étudié la cinétique de dissolution de UO_2 en milieu nitrique. L'observation de l'évolution des pertes de masses dans des conditions variables (en termes de température et d'acidité) a permis de mettre en évidence un comportement systématique des pastilles frittées de UO_2 lors de leur dissolution en milieu nitrique. Ainsi, les auteurs ont montré l'existence d'un pulse initial, attribué à la mise en solution rapide d'une partie de l'uranium probablement oxydé à l'issue du traitement thermique et présent à la surface des échantillons. Ce pulse correspond à une perte de masse relative voisine de 0,05%. Au-delà (et jusqu'à 0,5%), un régime d'évolution linéaire de la perte de masse est observé. Dans ce régime, la dissolution des composés est pilotée par la réaction (14). Pour une durée plus importante, l'évolution des pertes de masses n'est plus linéaire en raison, d'une part, d'une modification importante de la surface réactive et d'autre part, de l'établissement d'une réaction catalysée par les espèces azotées produites lors de la dissolution.

L'existence de ce régime permanent en début de dissolution tend à confirmer le mécanisme proposé (Equations (13)-(17)). Dans ce cas de figure, la réaction initiale entre UO_2 et HNO_3 produirait le catalyseur qui s'accumulerait au sein de la solution jusqu'à provoquer une forte accélération de la dissolution. Si cette hypothèse a pu être longtemps considérée comme ambiguë, il est désormais communément admis que la dissolution de UO_2 en milieu nitrique est catalysée par une espèce produite lors de l'oxydation de l'uranium (IV) par HNO_3 . Il est en revanche plus délicat d'affirmer qu'elle est uniquement associée à la seule contribution de HNO_2 , du fait de la complexité des équilibres mis en jeu en milieu nitrique.

Au cours de leurs travaux sur ce sujet, Taylor *et al.* [22] ont mis en évidence que l'ajout d'ions nitrite au sein du milieu réactionnel conduisait à une augmentation de la vitesse de dissolution alors que celui d'agent antinitreux avait un effet contraire. Des observations similaires ont été reportées par la suite par de nombreux auteurs [18–20,26,28], ce qui tend à confirmer le rôle prépondérant de HNO_2 , bien qu'il puisse s'agir d'un simple intermédiaire réactionnel.

II.2.1.2. Lois de vitesses et paramètres cinétiques

Les travaux de F. Charlier [29], qui s'appuient entre autres sur ceux de Marc [30] et Ikeda [18] ont permis d'établir une loi de vitesse pour décrire la réaction de dissolution de UO_2 en milieu nitrique. Charlier considère que la vitesse globale de la réaction de dissolution est égale à la somme des vitesses des réactions catalysée et non catalysée (16) et (13). L'équation (13) correspond au mécanisme non catalysé, La vitesse associée à ce mécanisme est notée r_{nc} . Elle dépend des concentrations du proton et de HNO_3 ou NO_3^- qui représente la quantité totale de nitrates dans le milieu réactionnel, dissociés du proton ou non. Lorsque la quantité de catalyseur est suffisante au sein du milieu réactionnel, le régime devient catalysé, la vitesse correspondante, notée r_c , dépend de la concentration du proton, de HNO_3 (ou NO_3^-) et du catalyseur nommé *cat*. La vitesse globale, notée r , peut alors s'écrire :

$$r = r_{nc} + r_c = k_{nc}[H^+]^n[HNO_3]^m + k_c[H^+]^n[HNO_3]^m[cat]^p \quad (18)$$

L'étude cinétique de la dissolution de UO_2 en milieu nitrique a été effectuée par plusieurs auteurs dans des conditions variables. Certains ont été en mesure de déterminer les paramètres associés à cette loi de vitesse. Les résultats ainsi que les conditions dans lesquelles ils ont été obtenus sont reportés dans le Tableau 9, adapté de la thèse de F. Charlier [29].

Tableau 9. Paramètres cinétiques des lois de vitesses de dissolution de UO_2 en milieu nitrique pour différents paramètres expérimentaux. Valeurs des ordres partiels par rapport à $[HNO_3]$ ou $[NO_3^-]$, m, et par rapport à $[HNO_2]$, p.

Auteur(s)	Loi de vitesse considérée	Agitation	$[HNO_3]$ (mol.L ⁻¹)	Température (°C)	Ordre partiel m	Ordre partiel p
Taylor et al [22]	$r = k[HNO_3]^m$	Non	2-10 10-14	20 – 95	2,3 – 3,3 1	-
Uriarte & Rayney [31]	$r = k[HNO_3]^m$ $r = k[NO_3^-]^m$	Non	2 – 15,6	Ebullition	2,06 2	-
Leudet & Mugnier[32]	$r = k[NO_3^-]^m$	Non	3 – 9	50 – Ebullition	1,9	-
Ikeda et al [18]	$r = (k_{nc} + k_c[HNO_2]^p)[NO_3^-]^m$	Oui	4 – 8	70 – 90	2,3 ± 0,3	1
Zhao et al [24]	$r = k[HNO_3]^m$	Oui	4 – 8	90 – 110 (micro-ondes)	1,58 ± 0,05	-
P.Marc [33]	$r = k_{nc}[HNO_3]^{m1} + k_c[HNO_3]^{m2}[cat]^p$	Non	5 – 8	30 – 70	3,10 – 4,45	1
Claparède et al [12]	$r = k[H_3O^+]^m$	Oui	2	40 – 90	1,35 ± 0,14	-
F. Charlier [29]	$r = k_{nc}[HNO_3]^{m1} + k_c[HNO_3]^{m2}[cat]^p$	Non	3 – 5,3	30 – 70	m ₁ = 3,5 m ₂ = 3,1 ± 0,32	0,75 ± 0,15

Une forte dispersion des résultats obtenus est relevée concernant l'ordre partiel m par rapport à la concentration de l'acide nitrique. En effet, ce dernier est compris entre 1 et 4,45 pour des conditions expérimentales et méthodes de détermination des vitesses variable d'une étude à l'autre. De plus, très peu d'études ont porté sur la détermination de l'ordre partiel par rapport à l'activité du catalyseur qui semble être HNO_2 . Ainsi, il apparaît difficile d'imaginer l'absence de HNO_2 dans certaines conditions reportées pour certaines de ces études, alors que cette espèce n'intervient pas dans l'expression proposée pour décrire la loi de vitesse. L'équation (18) semble être l'expression la plus adaptée pour rendre compte du mécanisme de dissolution de UO_2 en milieu nitrique puisqu'elle intègre la contribution d'espèces autocatalytiques potentielles. Une partie des expérimentations développées dans le cadre de ce travail sera dédiée à la détermination de ces paramètres cinétiques sur les matériaux étudiés.

II.2.2. Dissolution du dioxyde de thorium

Les phénomènes d'altération par les eaux naturelles des phases minérales sont étudiés depuis de très nombreuses années car ces processus sont à l'origine de la formation des phases, de l'érosion des roches et du transport des éléments dans l'environnement. Il en résulte que les bases théoriques actuelles permettant la compréhension des mécanismes de dissolution lents proviennent du domaine des géosciences. Dans l'industrie nucléaire, les théories de dissolution contrôlée par des phénomènes diffusifs sont particulièrement adaptées à l'étude du stockage en couche géologique profonde de matériaux de confinement tels que les verres. Du point de vue du retraitement du combustible, l'approche développée par A.C. Lasaga semble la plus adaptée [34]. En effet, Lasaga a établi une expression de la vitesse de dissolution d'un minéral en se basant sur les données expérimentales disponibles pour certains minéraux. Cette étude a permis de mettre en évidence la dépendance de la vitesse de dissolution à certains paramètres macroscopiques tels que le pH, la température ou l'écart à l'équilibre thermodynamique. La vitesse de dissolution est alors définie par rapport à l'évolution de la concentration en solution des éléments constitutifs du minéral. L'équation (19) a été proposée par Lasaga sur la base de ses résultats expérimentaux afin de prendre en compte de l'effet catalytique ou inhibiteur des espèces présentes dans le milieu réactionnel.

$$R_L = S \cdot k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \cdot (H^+)^n \cdot g(I) \cdot \pi_j(j)^m \cdot f(\Delta_R G) \quad (19)$$

Dans cette expression :

S représente la surface réactive du composé à l'instant t , en m^2 ;

k_0 est la constante de vitesse, en $mol.m^{-2}.s^{-1}$;

E_A est l'énergie d'activation apparente de la réaction globale, en $kJ.mol^{-1}$;

RT est le produit de la constante des gaz parfait ($R = 8,314 J.K^{-1}.mol^{-1}$) et de la température, en K ;

(H^+) représente l'activité en protons ;

n représente l'ordre partiel de la réaction par rapport au proton ;

$g(I)$ est le terme traduisant l'influence potentielle de la force ionique du milieu sur la vitesse de dissolution qui ne serait pas déjà prise en compte dans le terme $\pi_j(j)^m$, produit des activités des espèces inhibitrices ou catalytiques vis-à-vis de la dissolution ;

$f(\Delta_R G)$ est l'énergie libre de réaction, mesure l'écart à l'équilibre.

Ce produit de différentes contributions implique que chaque facteur est associé à un effet indépendant des autres sur la vitesse de dissolution. Ce postulat doit être vérifié pour chaque test de dissolution. Par ailleurs, afin de déterminer l'influence des espèces introduites dans cette équation multiparamétrique, il convient d'effectuer les études dans des conditions éloignées de l'équilibre thermodynamique. Ce formalisme a notamment été employé dans l'étude de la cinétique de dissolution de ThO_2 .

Plusieurs pays ont envisagé de développer un cycle du combustible impliquant le thorium plutôt que l'uranium. Dans cette optique, de nombreuses études de dissolution ont été menées. Celles-ci peuvent être classées en deux catégories. La première s'intéresse plutôt au comportement à long terme de ThO_2 en conditions de stockage géologique tandis que la seconde vise le retraitement de combustible usé à base de thorium. Les conditions de ces études sont donc très variées et souvent difficilement comparables. Néanmoins, tous les auteurs s'accordent sur un point, ThO_2 est une phase particulièrement réfractaire à la dissolution quel que soit le milieu mis en œuvre [35,36].

Ainsi, le milieu nitrique utilisé pour le retraitement de UO_2 présente peu d'effet lors de la dissolution de ThO_2 [37] en raison de l'absence de réaction rédox impliquant le thorium (seul degré d'oxydation stable : IV) [38,39]. En revanche, l'ajout d'acide fluorhydrique au milieu nitrique permet d'atteindre une dissolution quantitative du dioxyde de thorium grâce à la très forte complexation du thorium par les ions fluorure [37,40,41].

Shying *et al.* [40,42] ont étudié la dissolution de ThO_2 dans HNO_3/HF . Ils ont notamment démontré que la cinétique de dissolution de ThO_2 dans ce milieu dépendait de la température, de la concentration d'acide ou encore du rapport masse de solide / volume de solution (S/V)

considéré dans les conditions des tests de dissolution. Ils ont également proposé un mécanisme uniquement basé sur le rôle des ions fluorure. En revanche, d'après cette étude la vitesse d'agitation n'aurait aucune influence sur les vitesses de dissolution. Plus récemment, Simonnet *et al.* [41] ont précisé ces résultats en évoquant l'existence d'un optimum de la concentration d'acide fluorhydrique HF. En deçà de cet optimum, la concentration d'ions fluorure n'est pas suffisante pour augmenter la vitesse de dissolution tandis qu'au-delà, une couche de passivation se forme à la surface du solide. Des analyses par XPS de la surface des matériaux en cours de dissolution a permis d'identifier la formation de ThF₄. De plus, les auteurs ont observé une augmentation de la vitesse de dissolution avec la vitesse d'agitation. Ils ont confirmé l'importance de la température ainsi que de la concentration en HNO₃ et ont évoqué l'existence d'un effet synergique entre HNO₃ et HF (seul système considéré comme digne d'intérêt parmi plusieurs mélanges d'acides considérés, y compris H₂SO₄ et H₂C₂O₄). Kluge *et al.* ont cependant indiqué qu'une dissolution quantitative de ThO₂ pouvait être obtenue en milieu HCl/NH₄F à condition que le rapport molaire NH₄F/ThO₂ soit de l'ordre de 1 :10 pour les échantillons les plus denses.

Myllykalä *et al.* [43] et Simonnet *et al.* [41] ont mis en évidence un lien entre surface spécifique et vitesse de dissolution en étudiant des solides calcinés à différentes températures. En complément, une dissolution préférentielle des joints de grains a été observée par Myllykalä *et al.*.

Enfin, plusieurs auteurs se sont attachés à déterminer la valeur de l'ordre partiel de la réaction de dissolution par rapport à H₃O⁺ [36,37,44]. L'ordre partiel, voisin de 0,3, indique l'existence d'un mécanisme contrôlé par des réactions de surface. Suzuki-Muresan *et al.* [45] ont souligné que les échantillons de ThO₂ présentaient une surface très peu réactive, ce qui pouvait expliquer les faibles vitesses de dissolution obtenues pour ces solides.

II.2.3. Dissolution du dioxyde de cérium

Le dioxyde de cérium est souvent utilisé pour simuler le comportement du dioxyde de plutonium. Kim *et al.* [46] ont démontré des propriétés similaires entre ces deux oxydes tandis que Joret *et al.* [47] ont mis en évidence des propriétés chimiques communes à ces deux matériaux céramiques. De même, pour simuler le comportement du dioxyde de plutonium lors de la dissolution, plusieurs études récentes ont confirmé la pertinence d'utiliser CeO₂ afin de s'affranchir des contraintes liées à la manipulation de PuO₂ [48–50].

Plusieurs auteurs se sont donc penchés sur la dissolution du dioxyde de cérium, plus particulièrement en milieu nitrique. La totalité de ces études fait état d'une dissolution partielle

car très lente, rendant difficile l'établissement de lois cinétiques. Les travaux de Robisson [51] ont montré que seulement 0,05% du solide était dissous après 3 heures de dissolution de CeO_2 dans HNO_3 10 mol.L⁻¹ à 100°C. Plus récemment, les études menées par Claparède *et al.* [52] et Horlait *et al.* [53] ont confirmé ces observations. Ces auteurs ont conclu donc que la durabilité chimique de CeO_2 était très élevée en milieu nitrique. Claparède *et al.* [52] ont principalement étudié les effets de la microstructure sur les cinétiques de dissolution. Leurs résultats tendent à montrer que la réaction de dissolution de CeO_2 en milieu nitrique est gouvernée par des phénomènes de surface au cours desquels l'influence du proton est primordiale. Cependant, pour des concentrations supérieures à 6 mol.L⁻¹, l'influence du proton est réduite, certainement en raison de la saturation des sites actifs. Au cours de cette étude, l'ordre partiel de la réaction de dissolution par rapport au proton, n , a pu être mesurée. Elle s'établit à $0,63 \pm 0,05$, ce qui indique l'existence de phénomènes de surface comme cela a été reporté pour ThO_2

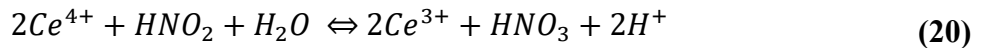
Corkhill *et al.* [54] ont étudié l'impact des procédés de synthèse sur la vitesse de dissolution de CeO_2 en milieu nitrique. Une dissolution préférentielle aux joints de grains a été relevée, ce qui pourrait être lié à une modification de la spéciation du cérium au sein des joints de grains (à travers la réduction partielle du cérium IV en cérium III). Cette étude a également permis de montrer que des pastilles ayant subi une étape de polissage présentaient une cinétique de dissolution plus rapide à cause des défauts générés à la surface du matériau, conduisant très probablement à l'existence de sites énergétiquement plus favorables à la dissolution. Dans une autre étude, Corkhill *et al.* [55] ont pu mettre en évidence que la diminution des lacunes en oxygène d'une solution solide CeO_{2-y} , liées au rapport Ce(IV)/Ce(III) au sein du solide, conduisait à une diminution de la vitesse de dissolution.

Plus récemment Ziouane *et al.* [56] ont mené une étude sur la dissolution d'échantillons pulvérulents de CeO_2 en milieu nitrique. Leur étude a montré qu'une augmentation de la température de calcination des poudres était associée à une diminution de la vitesse de dissolution.

Toutes les études mentionnées ci-dessus font état du caractère très réfractaire de CeO_2 dans l'acide nitrique. Cependant, ce milieu a été retenu dans le domaine du nucléaire en raison de ses capacités oxydantes vis-à-vis de UO_2 , ce qui n'est pas le cas pour CeO_2 . L'utilisation d'agents complexants (tels que les ions sulfate) ou réducteurs serait probablement nettement plus favorable, comme cela est reporté dans le cas de PuO_2 . Sachant que le potentiel rédox standard du couple $\text{Ce}^{\text{IV}}/\text{Ce}^{\text{III}}$ s'établit à 1,72 V/ENH, Juillet *et al.* [57] ont suggéré l'utilisation de H_2O_2 , de HI, de SnCl_2 ou de H_2 en milieu acide. Cette étude a été également été consacrée à

l'effet des ultrasons sur la dissolution de CeO_2 en milieu nitrique. En effet, la production d'espèces réductrices par les ultrasons, telles que H_2O_2 et HNO_2 , est susceptible d'accélérer la dissolution de CeO_2 .

Hormis dans le cas d'une analogie avec PuO_2 , CeO_2 est également utilisé en tant que catalyseur dans l'industrie automobile (couplé au platine dans les pots catalytiques). L'augmentation des prix de ces deux éléments a conduit à un regain d'intérêt pour le recyclage de CeO_2 . De nombreuses études ont montré qu'une dissolution quantitative de CeO_2 était possible en maintenant des conditions suffisamment réductrices [48,58–60]. L'utilisation de $HCOOH$ ou de CO en milieux nitrique ou sulfurique a conduit à la dissolution quantitative de CeO_2 en présence de platine comme catalyseur. Du fait de la valeur élevée du potentiel standard du couple Ce^{IV}/Ce^{III} , d'autres espèces peuvent être considérées comme réductrices vis-à-vis du cérium (IV), plus particulièrement en milieu nitrique pour lequel les équilibres sont complexes et les espèces nombreuses. L'acide nitreux constitue l'une de ces espèces (Figure 16). A titre d'exemple, des études menées en phase liquide ont montré que le cérium (IV) était rapidement réduit en cérium III en présence d'acide nitreux selon la réaction (20) [61]:



L'acide nitreux, bien que présent en faible quantité dans l'acide nitrique « frais » peut être présent en quantité importante au cours des étapes de retraitement du combustible nucléaire UO_2 . En effet, il est produit par réaction entre UO_2 et HNO_3 . Un intérêt particulier devra donc être porté à cette espèce lors de la dissolution des solutions solides $(U,Ce)O_2$.

II.3. Dissolution des solutions solides d'oxydes à base d'actinides

II.3.1. Dissolution des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$

L'incorporation du thorium au sein de la structure de UO_2 impacte directement la durabilité chimique des solutions solides obtenues. En effet, les études menées sur les solutions solides de $Th_{1-x}U_xO_2$ en milieu nitrique ont montré que leur durabilité chimique augmentait avec la quantité de thorium incorporé [12,36,62,63]. De manière empirique, il a été montré que le comportement des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ se rapprochait de celui de UO_2 pour des valeurs de x supérieures à 0,5 et de celui de ThO_2 pour des valeurs inférieures [12,36,63]. Par ailleurs, les solides présentant des teneurs en thorium élevées génèrent des solides indissous enrichis en thorium. Dans le cas d'autres études, l'ajout d'une faible quantité de NaF à HNO_3 13 mol.L⁻¹ a permis d'obtenir la dissolution complète des solides [39].

D'un point de vue cinétique, les ordres partiels par rapport à l'activité en protons associés à la réaction de dissolution des solutions solides $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$ ont été déterminés par Claparède et al [12]. Lorsque la valeur de x est supérieure à 0,5, l'ordre partiel est proche de celui déterminé pour UO_2 dans les mêmes conditions, à savoir $n = 1,35 \pm 0,14$. En revanche pour $x < 0,5$, il s'établit à 0,5 ce qui se rapproche des valeurs déterminées pour ThO_2 [36,37,44].

Enfin, une étude menée sur l'impact des voies de synthèse sur la dissolution des solutions solides $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$ a permis de montrer que l'utilisation de synthèses par voie humide et/ou de conditions hydrothermales conféraient une meilleure homogénéité cationique aux solides et permettaient d'obtenir des grains de taille plus importante. La vitesse de dissolution de ces matériaux était alors moins impactée par la composition chimique des solides [64]. Cette étude a de nouveau souligné l'importance de travailler sur des solides présentant une bonne homogénéité structurale et microstructurale.

II.3.2. Dissolution des solutions solides $\text{U}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$

Seulement deux publications ont reporté l'étude complète de la dissolution des solutions solides $\text{U}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$, le cérium étant largement utilisé comme simulant du plutonium. Ainsi, Desigan *et al.* [65] ont récemment publié des travaux portant sur la dissolution de tels solides dans des conditions proches de celles envisagées pour les procédés de retraitement de combustible usé de type MOX. Les solides étudiés étaient majoritairement composés d'uranium ($0,65 < x < 0,85$). Les auteurs ont particulièrement étudié les effets de l'agitation, de l'acidité initiale, de la température ou encore de la composition chimique sur les vitesses de dissolution. Les conclusions initiales de ce travail indiquent que le comportement des solutions solides $\text{U}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ riches en uranium s'apparente à celui observé lors de la dissolution de UO_2 . Cette étude a été menée dans HNO_3 pour des concentrations comprises entre 6 et 11,5 mol.L⁻¹. Pour de telles concentrations, la réaction de dissolution de UO_2 par HNO_3 domine totalement le mécanisme de dissolution. Il apparaît alors très difficile d'évaluer le rôle des autres espèces présentes. L'augmentation de la vitesse d'agitation au sein du réacteur induit un ralentissement des cinétiques de dissolution. Cela apparaît en bon accord avec ce qui a déjà été observé lors de la dissolution des oxydes uranifères en milieu nitrique [20,22,25]. L'augmentation de la teneur en cérium conduit à des cinétiques de dissolution plus faibles [26,31,66,67]. Cette étude détaillée permet d'abord de valider le choix de ces composés en tant que matériaux modèles du combustible MOX. En effet, les résultats obtenus sont concordants avec ceux reportés dans la littérature pour $\text{U}_x\text{Pu}_{1-x}\text{O}_2$ en milieu nitrique. Néanmoins, dans la perspective d'étudier le rôle de l'acide nitreux sur les mécanismes de dissolution, cette étude met en avant que des conditions

de dissolution très oxydantes vis-à-vis de l'uranium (IV) (HNO_3 6 - 11,5 mol.L⁻¹ – T° 70 - 100°C) sont trop agressives pour permettre la hiérarchisation des facteurs d'influence sur les mécanismes et cinétiques de dissolution. La première étape de l'étude multiparamétrique de la dissolution des composés $\text{U}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ devra donc être effectuée dans des conditions qualifiées de plus « douces »

III. Définition des protocoles expérimentaux de dissolution

Les différents solides étudiés dans le cadre de ce travail présentent des cinétiques de dissolution bien différentes. De par la composition chimique du matériau étudié ou la concentration de la solution utilisée pour entreprendre sa dissolution, les vitesses de dissolution mesurées varient de plusieurs ordres de grandeur au sein d'une même étude. Cette particularité nécessite de prendre des précautions techniques quant à la façon de suivre la dissolution. Puisque l'étude de la dissolution est initialement basée sur les relâchements élémentaires au sein de la solution, des vitesses trop rapides ou à l'inverse trop lentes pourraient conduire à des difficultés d'ordre analytique. Il a donc été nécessaire d'établir des protocoles différents pour chaque régime cinétique, tout en s'assurant de la possibilité de les comparer entre eux. Cette partie présente donc les deux types de protocoles de dissolution mis en place ainsi que les vérifications effectuées afin de s'assurer de la fiabilité des résultats obtenus. Les résultats obtenus dans le cadre de ces études multiparamétriques seront décrits de manière détaillée dans les chapitres III et IV pour les différents systèmes d'intérêt.

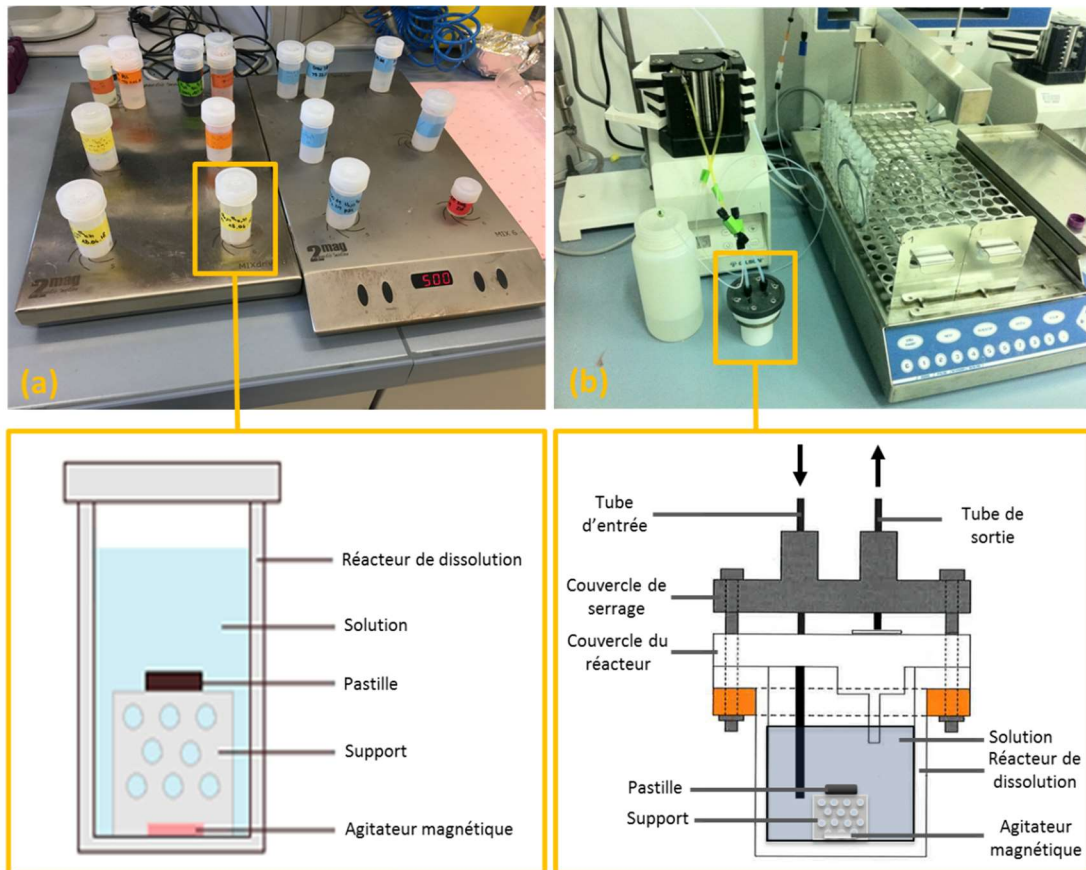


Figure 17. Photos et schémas en coupe des différents dispositifs expérimentaux utilisés pour réaliser les expériences de dissolution en conditions statiques (a) et dynamiques (b).

III.1. Protocole de dissolution statique

Les expériences menées en conditions statiques ont été réalisées pour les tests de dissolution présentant les vitesses de dissolution les plus lentes. Ce type d'expérience consiste à mettre en contact le solide avec une solution de dissolution dans un réacteur en présence d'agitation. A intervalles de temps réguliers, une fraction de la solution est prélevée puis analysée afin de déterminer les concentrations des espèces d'intérêt au sein de la solution. La fraction prélevée est renouvelée en ajoutant le même volume de solution.

Les tests de dissolution ont été effectués dans des réacteurs en polytetrafluoroéthylène de 25 mL. Pour cela, une pastille de 200 mg (ou une demi-pastille de 100 mg) est plongée dans 25 mL de solution de dissolution. La solution est agitée à l'aide d'un barreau aimanté. Afin d'éviter tout contact mécanique avec ce barreau, le solide est déposé sur un support adapté. Le réacteur est ensuite fermé hermétiquement, puis ouvert de nouveau uniquement lors de chaque prise d'échantillon. Malgré le faible taux de renouvellement de la solution, ce protocole permet de maintenir des conditions cinétiques, c'est-à-dire en s'affranchissant de phénomènes de

saturation dans la solution. L'augmentation progressive des concentrations élémentaires au sein de la solution (par accumulation) facilite la mise en place des mesures analytiques.

Les mécanismes de dissolution étudiés au cours de ce travail sont fortement influencés par la concentration des espèces présentes en solution, notamment des espèces azotées produites par réaction entre UO_2 et le milieu acide nitrique. Le protocole de dissolution en conditions statiques n'est alors plus adapté dès lors que ces espèces sont produites en large quantité, engendrant une augmentation très importante de la vitesse de dissolution. De plus, afin de pouvoir identifier les différentes étapes du mécanisme de dissolution, il est intéressant de pouvoir contrôler et imposer précisément la concentration instantanée de chaque espèce à chaque étape. Dans le cas d'une cinétique rapide, il a été nécessaire de mettre au point un protocole de dissolution différent.

III.2. Protocole de dissolution dynamique

III.2.1. Principe

Les tests de dissolution en conditions dynamiques présentent plusieurs avantages par rapport à ceux menés dans des conditions dites statiques. En effet, ce protocole facilite grandement l'étude de réactions rapides sans modifier les mécanismes mis en jeu. Cela permet également de suivre l'évolution des concentrations en espèces d'intérêt sans interruption au cours du temps. En revanche cette méthode peut générer une grande quantité d'effluents liquides. Ce type de protocoles a donc été mis en place uniquement dans le cas d'expériences le justifiant.

Comme cela a été reporté pour les tests menés en conditions statiques, les expérimentations ont été réalisées dans des réacteurs en polytétrafluoroéthylène de 25 mL. Une pastille de 200 mg (ou une demi-pastille de 100 mg) est ensuite plongée dans 25 mL de solution. Le solide est déposé sur un support adapté afin d'éviter tout contact mécanique avec le barreau aimanté nécessaire à l'agitation. Le réacteur est ensuite fermé hermétiquement et connecté à l'aide de tuyau en PTFE au système de dissolution. Le réacteur est alimenté en continu par la solution via une pompe péristaltique puis des fractions sont récupérées à intervalles de temps réguliers à l'aide d'un collecteur de fractions.

III.2.2. Précautions préalables

III.2.2.1. Homogénéité d'agitation

Afin de pouvoir utiliser ce système, il a été nécessaire de vérifier l'homogénéité de l'agitation au sein du réacteur. En effet, l'utilisation d'un réacteur agité de manière inhomogène entraîne un biais de mesure car la concentration mesurée en sortie de réacteur n'est alors pas égale à la concentration réelle au sein du réacteur. Les concentrations élémentaires ne peuvent plus être considérées comme des traceurs de la dissolution et une agitation insuffisante peut engendrer l'accumulation des produits de la réaction dans certaines zones du réacteur. L'utilisation d'un support (Figure 17) peut mettre en doute l'homogénéité de l'agitation.

Une concentration de conductivité connue de chlorure de potassium (657 mS.cm^{-1}) a été utilisée afin de s'assurer de l'homogénéité du mélange au sein du réacteur. Le réacteur a été rempli d'eau distillée en conditions d'utilisation (agitation, support) puis fermé hermétiquement. Le réacteur a été alimenté par la solution de KCl puis la conductivité a été mesurée en sortie de réacteur par intervalle de 5 mL. Les résultats obtenus ont permis de suivre l'évolution de la conductivité par rapport à la conductivité de la solution mère en fonction du volume de solution ajouté. Les résultats sont présentés sur la Figure 18. L'évolution de la conductivité $C(t)$ au sein d'un réacteur ouvert parfaitement agité suit l'équation (21) où C_0 est la conductivité de la solution injectée, $V(t)$ est le volume de solution éluée et V_R le volume du réacteur. Confronter les données expérimentales au modèle permet de calculer la valeur de V_R . Si le réacteur est parfaitement agité, le volume du mélange est égal au volume réel interne du réacteur ($V_R=25,2 \text{ mL}$, déterminé par pesée).

$$\frac{C(t)}{C_0} = 1 - e^{-\frac{V(t)}{V_R}} \quad (21)$$

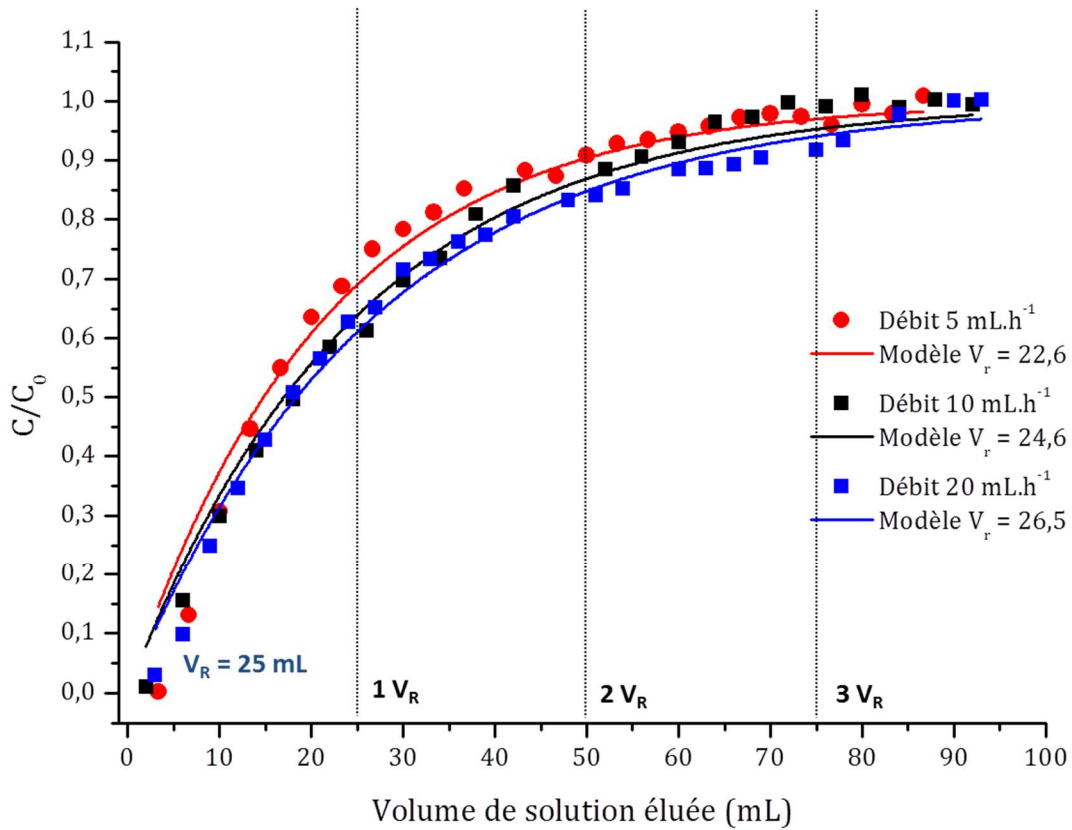


Figure 18. Evolution de la conductivité de la solution éluée par rapport à la conductivité de la solution injectée (C_0) en fonction du volume pour 3 débits différents. Comparaison avec le modèle du réacteur parfaitement mélangé.

Cette vérification a été réalisée pour 3 débits différents en utilisant des supports d'agitation de géométrie différente. Les résultats obtenus ont permis de sélectionner un type d'agitateur (Figure 19). De plus, pour cet agitateur, l'agitation est optimale entre 5 et 20 mL.h⁻¹. Dans cette étude, les conditions expérimentales ont donc été fixées en tenant compte de ces valeurs limites afin d'assurer une homogénéité satisfaisante au sein du réacteur en présence d'agitation.

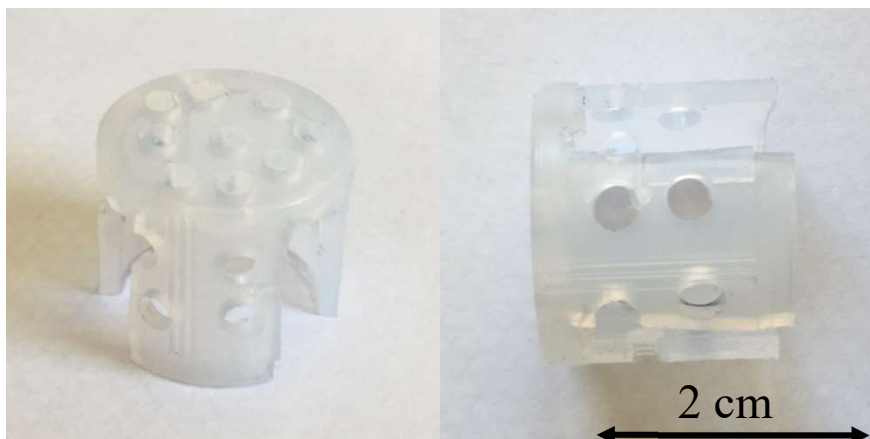


Figure 19. Supports d'agitation en PTFE utilisés dans cette étude.

III.2.2.2. Choix de débit

Le choix du débit imposé au sein du réacteur pour le dimensionnement d'expériences en conditions dynamiques constitue l'un des points clés. En effet, l'utilisation d'un débit trop important implique une forte dilution des éléments à mesurer et peut induire des difficultés analytiques par la suite. A contrario, un débit trop faible peut causer une accumulation des espèces en solution, notamment des espèces auto-catalytiques, et donc influencer l'étude du mécanisme de dissolution. Pour illustrer cet aspect, une expérience de dissolution a été effectuée en considérant trois débits distincts : une pastille de $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$ a été mise en contact avec une solution de HNO_3 2 mol.L^{-1} . Les débits considérés ont été fixés à 5 mL.h^{-1} , $7,5 \text{ mL.h}^{-1}$ et 15 mL.h^{-1} . La Figure 20 présente les résultats obtenus au cours de ces 3 expériences. La principale observation est que l'augmentation de la perte de masse relative est plus importante si le débit est faible. Cela s'explique par un renouvellement plus faible de la solution de dissolution au sein du réacteur et donc par l'accumulation d'espèces auto-catalytiques. Toutefois les vitesses de dissolution mesurées en conditions de régime permanent sont du même ordre de grandeur. Cela traduit le fait que le débit ne modifie pas le mécanisme de dissolution impliqué mais pilote la durée des différentes étapes le constituant. En effet, un débit plus élevé implique l'existence d'un régime permanent plus long en raison de l'accumulation moindre en espèces auto-catalytiques qui induit un « retard ». En revanche pour un débit plus faible, le régime permanent n'est quasiment pas observé.

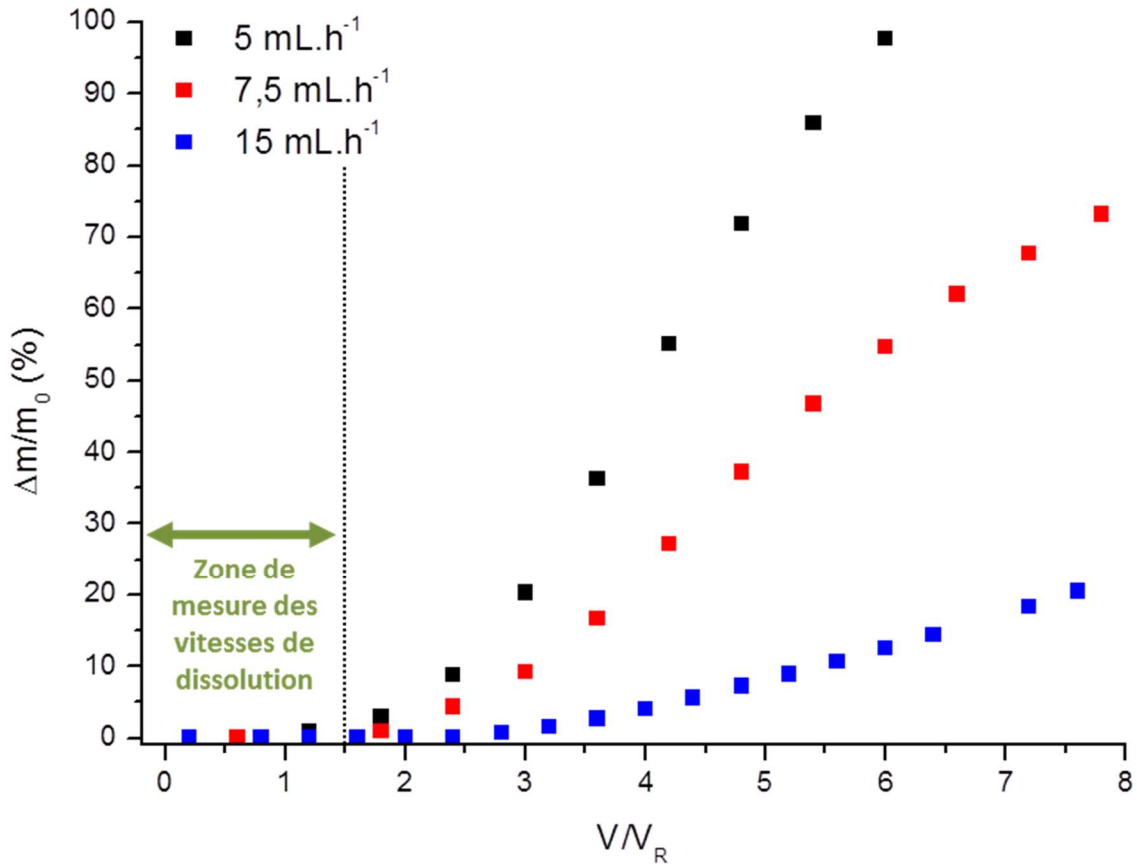


Figure 20. Courbes de dissolution présentant l'évolution de la perte de masse relative lors de la dissolution de $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$ dans HNO_3 2 mol.L⁻¹ pour trois débits d'alimentation différents.

Les résultats reportés sur cette figure montrent que l'effet du débit est net lorsque la perte de masse relative dépasse quelques pourcents. L'augmentation du débit génère une dilution des espèces au sein du réacteur en raison du caractère auto-catalytique de la réaction de dissolution pour ces solides, la concentration en catalyseur diminuant au sein du réacteur lors de l'augmentation du débit. Néanmoins, les vitesses mesurées lors du régime initial sont très faiblement impactées par les variations de débit, les valeurs de R_L étant comprises entre 0,04 et 0,1 g.m⁻².j⁻¹. Cette vérification permet de s'assurer qu'il est possible de comparer des expériences effectuées en considérant des débits différents. Ainsi, les débits considérés dans le cadre de ce travail ont été fixés entre 5 et 15 mL.h⁻¹.

III.3. Suivi microscopique operando de la dissolution

III.3.1. Etat de l'art

Les tests de dissolution réalisés sur les matériaux d'intérêt pour cette étude ont, le plus souvent, été réalisés à l'échelle macroscopique. La mesure des vitesses de dissolution d'un matériau est indispensable au développement et à l'optimisation de procédés faisant intervenir une étape de dissolution. Cette échelle présente l'avantage d'étudier le matériau dans sa globalité et donc de s'affranchir d'éventuels problèmes de représentativité. Néanmoins, il est apparu que lors de la dissolution d'un matériau, certaines zones présentaient une durabilité chimique plus faible que d'autres, comme c'est le cas des pores, des joints de grains ou des jonctions triples. La mise en évidence de telles différences au sein de ces zones ne peut être réalisée qu'à l'échelle microscopique. L'utilisation de techniques comme l'interférométrie optique (VSI), la microscopie à force atomique (AFM) ou encore la microscopie électronique à balayage (MEB) a été reportée dans la littérature lors de l'étude de la dissolution de certains matériaux. Toutefois, ces études ont souvent dissocié les résultats obtenus à l'échelle microscopique de ceux acquis à l'échelle macroscopique.

En outre, l'étude microscopique permet d'accéder à l'évolution de la surface réactive d'un matériau en cours de dissolution. Ainsi, plusieurs auteurs ont fait état d'une évolution significative de la surface réactive lors de la dissolution d'échantillons frittés [15,22,68]. Le couplage d'études aux échelles macroscopique et microscopique offre donc la possibilité de corriger les valeurs de vitesse de dissolution normalisées quel que soit l'avancement de la réaction de dissolution.

Les travaux de Horlait *et al.* [68], de Tocino [69] ainsi que ceux de Podor *et al.* [70] ont permis de mettre au point le protocole appliqué lors de cette étude. Les travaux de Horlait ont notamment mis en évidence l'évolution de la surface réactive lors de la dissolution de $\text{Ce}_{0,24}\text{Nd}_{0,76}\text{O}_{1,62}$ dans HNO_3 4 mol.L⁻¹ à 60°C. Par ailleurs, Tocino [69], au cours de ses travaux de thèse, a obtenu des résultats concordants lors de la dissolution de $\text{Th}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{O}_2$ dans HNO_3 2 mol.L⁻¹. Plus récemment, les résultats obtenus au cours de la thèse de Théo Cordara [71] ont introduit un aspect supplémentaire au protocole existant. Ainsi, l'utilisation de la microscopie électronique à balayage a été couplée à des méthodes de reconstruction 3D à partir d'images stéréoscopiques (tiltées) [70]. Dans un premier temps, ces reconstructions ont été comparées aux images obtenues par AFM au sein des mêmes zones de manière à valider l'outil de reconstruction. Dans ces conditions, le suivi des paramètres topographiques issus de la reconstruction 3D a pu apporter des données quantitatives pour les phénomènes de dissolution

intervenant au sein des zones de plus forte réactivité. En outre, ces résultats ont permis de quantifier l'influence de la dissolution de ces zones particulières sur le comportement global du matériau [72].

III.3.2. Matériel & Méthode

Les séries d'images prises lors des suivis *operando* ont été réalisés en collaboration avec l'équipe du Laboratoire d'Etudes de la Matière en Mode Environnemental (L2ME) de l'ICSM. L'évolution de la microstructure d'échantillons céramiques de type oxyde peut être suivie au cours de la dissolution à l'aide d'un suivi *operando* à l'échelle microscopique. Deux zones d'intérêt sont alors préalablement repérées par MEB à l'aide d'un stylet à pointe diamantée. Une série d'image à grandissement croissant est ensuite enregistrée afin de pouvoir retrouver facilement ces zones en cours de dissolution. Une série d'images ayant servi au repérage d'une zone d'intérêt est présentée, à titre d'exemple, sur la Figure 21.

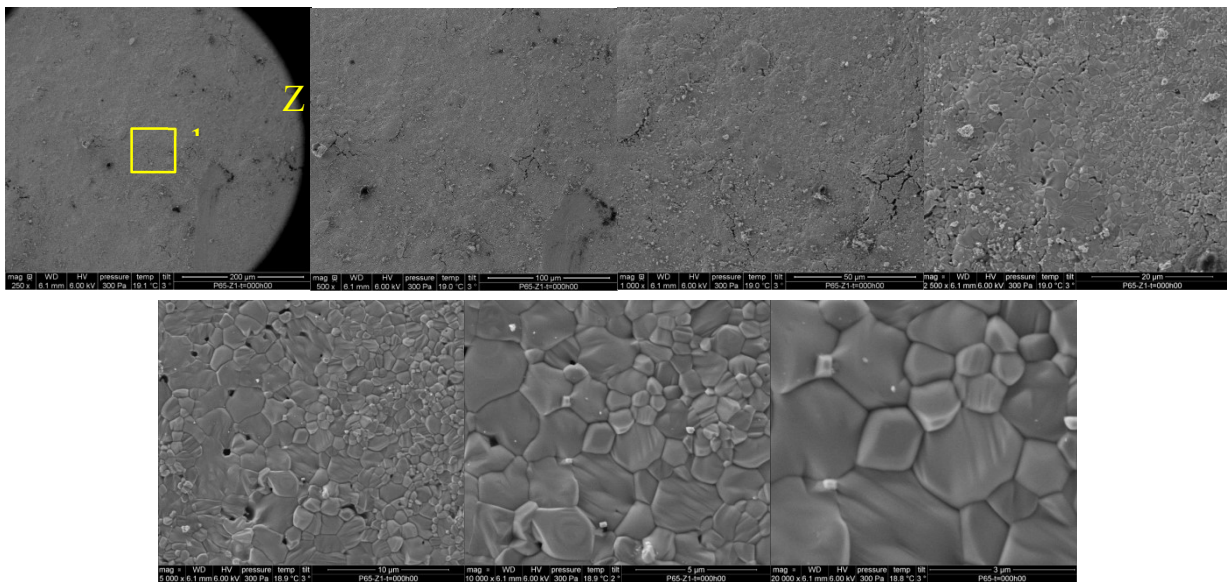


Figure 21. Série d'images utilisées pour retrouver une zone d'intérêt à la surface d'une pastille de $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$. Les images correspondent à des grandissements différents de la zone 1 repérée sur la première micrographie.

III.3.2.1. Conditions expérimentales

Les protocoles de dissolution statiques et dynamiques ont été adaptés pour effectuer le suivi *operando* en fonction de la durabilité chimique des matériaux au sein du milieu réactionnel retenu. Le protocole réalisé en conditions statiques, mis en place pour le suivi *operando* est le même que celui précédemment décrit (paragraphe III.1). Lors du prélèvement de la solution, la pastille étudiée est alors simplement extraite du réacteur puis successivement introduite dans 3 béchers contenant de l'eau distillée pour les deux premiers et de l'éthanol pour le dernier afin

de stopper la réaction de dissolution. La pastille est ensuite partiellement mise en contact avec du papier absorbant afin d'ôter la solution encore présente au sein des infractuosités. La pastille est ensuite placée dans la chambre du MEB en mode environnemental pour procéder à l'enregistrement des images. A l'issue de la prise d'images, la pastille est réintroduite au sein du réacteur pour poursuivre l'expérience. Cette étape a généralement été répétée jusqu'à la perte d'intégrité de la pastille, soit jusqu'à environ 60% de perte de masse relative dans le cas des solides présentant des densités élevées. Parallèlement à ce suivi microscopique, les concentrations élémentaires ont été déterminées par ICP-AES à l'issue de chaque prélèvement afin d'accéder aux pertes de masse normalisées puis aux vitesses de dissolution normalisées.

III.3.2.2. Conditions des prises d'images

Le mode environnemental du MEB permet d'établir un gradient de pression entre le canon à électrons du microscope et la chambre contenant l'échantillon. Ce gradient est produit à l'aide d'un dispositif de pompage différentiel. Il est alors possible d'enregistrer des images sans atteindre un vide poussé au sein de la chambre, ce qui permet de protéger la nature des échantillons analysés. La pression peut être comprise entre 10 et 750 Pa sous différentes natures d'atmosphère, notamment en présence de vapeur d'eau. L'effet d'avalanche de Townsend permet d'obtenir un signal en électrons secondaires, émis lors de l'interaction entre les électrons primaires et l'échantillon [73]. Le gaz présent dans la chambre est alors utilisé pour amplifier ce signal. Sous vide poussé, l'accumulation de charges électriques à la surface de l'échantillon limite l'observation du matériau pas ou peu conducteur. L'ionisation du gaz en mode environnemental autorise alors la compensation de ces charges et donc l'observation de matériaux isolants ou faiblement conducteurs sans nécessité de préparation préalable (telle que la métallisation). L'utilisation de pressions supérieures à quelques centaines de Pascal de vapeur d'eau combinée à une platine à effet Peltier (qui maintient la température de l'échantillon entre 1 et 5°C) permet de contrôler précisément l'humidité relative au sein de la chambre afin d'observer des échantillons fortement hydratés.

Pour réaliser chaque acquisition, l'échantillon est introduit au sein de la chambre du microscope. La procédure de pompage pour abaisser la pression est cruciale afin d'éviter la dégradation de l'échantillon. Pour cela, 8 étapes de pompage ont été effectuées entre 500 et 750 Pa de vapeur d'eau. La dernière séquence de pompage permet d'atteindre une pression de l'ordre de 300 Pa ce qui correspond à une humidité relative de 42,5%. Grâce à cette procédure, la déshydratation complète de l'échantillon est évitée. L'utilisation du MEBE en conditions

humides permet également de minimiser l'impact de l'observation d'une zone de manière prolongée sur la dissolution.

Les images ont été enregistrées en utilisant un détecteur d'électrons secondaires adapté au travail en phase gazeuse (« Gaseous Secondary Electron Detector » GSED). Ce détecteur permet l'amplification du signal à travers la pellicule de gaz traversée [73]. Les conditions d'imageries ont été définies afin de réduire l'impact de l'irradiation prolongée de la zone étudiée [74,75]. En effet, l'exposition prolongée au faisceau d'électrons primaires peut induire des modifications locales du mécanisme de dissolution à la surface du matériau et par conséquent modifier les vitesses de dissolution. Pour éviter, ou tout du moins limiter cet effet, les conditions d'imagerie ont été optimisées dans cette étude comme suit :

- Distance de travail = 6 mm
- $E_0 = 6$ kV
- Taille du spot = 3 – 4
- Diamètre du diaphragme = 20 μm
- Conditions d'acquisition des images :
 - 2048 x 1887 pixels
 - 1 μs par pixel
 - Accumulation de 16 images avec correction de la dérive
- Grandissements utilisés : 5 000, 10 000 et 20 000
- Enregistrement des images stéréoscopiques avec des tilts de -10° , 0° et 10°

Ces conditions permettent un bon compromis entre la qualité finale des images et une faible exposition au faisceau. Afin de s'assurer de ce faible impact, plusieurs contrôles ont été effectués sur des zones non suivies. Ces zones ne présentaient pas de modifications locales différentes des zones suivies.

III.3.2.3. Reconstructions 3D

La combinaison d'images enregistrées pour les différents tilts (-10° , 0° et $+10^\circ$) permet d'acquérir une vue stéréoscopique de la surface de l'échantillon. A l'aide d'un logiciel dédié (3D MEX Alicona), il est possible d'obtenir une reconstruction 3D de la surface de la zone étudiée. Cet outil mathématique puissant a permis d'étudier les phénomènes de dissolution intervenant au niveau des pores, des joints de grains ou des jonctions triples, mais aussi de mesurer des vitesses de dissolution locales. Il a également été possible d'accéder aux vitesses d'élargissement des joints de grains, de creusement des pores ou de rétrécissement des grains.

La Figure 22 (A, B, C) montre une série d'images tiltées. La reconstruction 3D obtenue à l'aide du logiciel MEX Alicona à partir de ces images est présentée sur la Figure 22 (D). Après reconstruction, l'image 3D est centrée en hauteur par rapport à un plan médian de référence. Cela signifie que les quantités de matière en dessus et en dessous de ce plan sont égales. Finalement, à partir de la reconstruction 3D, il a été possible d'extraire une carte de hauteurs (codées en 16 bits). La résolution verticale est de 1 nm par pixel. Un exemple de carte de hauteur est présenté sur la Figure 22 (E). Le traitement de ces images permet d'atteindre une échelle verticale maximum de 6,6 μm . Ces images et les reconstructions associées constituent la base des données utilisées pour caractériser l'évolution de la hauteur des matériaux étudiés en cours de dissolution.

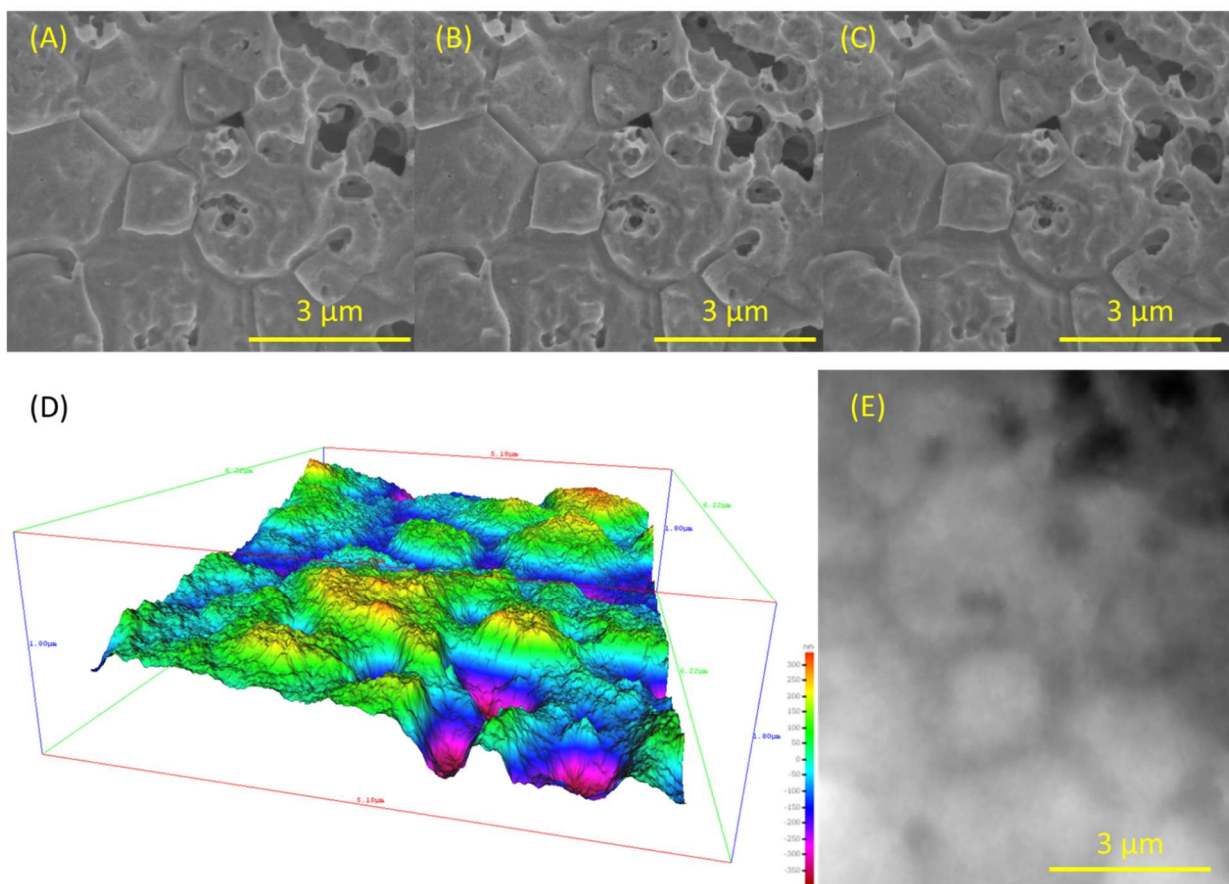


Figure 22. Série d'images enregistrées après 66 heures de dissolution d'un échantillon fritté de $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$ dans HNO_3 2 mol.L⁻¹ à température ambiante (tilts de -10°(A), 0° (B) et + 10° (C)) avec un grandissement de x20000 ; Reconstruction 3D obtenue à partir de ces images grâce au logiciel MEX Alicona (D) et carte de hauteurs associée en niveau de gris (E).

III.3.3. Validation du protocole vis-à-vis des corrélations entre les résultats macroscopiques et les observations microscopiques « approche macro-micro »

La comparaison des données macroscopiques obtenues avec et sans suivi microscopique de la dissolution a été réalisée. L'évolution des pertes de masses d'uranium cumulées lors de la dissolution de composés dans l'acide nitrique 2 mol.L⁻¹ avec et sans suivi est reportée sur la Figure 23. L'interruption momentanée de la dissolution associée au suivi microscopique entraîne un léger retard de l'avancement de la dissolution par rapport au cas de l'échantillon non suivi. Toutefois, les vitesses de dissolution mesurées sont concordantes, ce qui conforte l'absence de modification du mécanisme de dissolution liée à la mise en place du suivi. La comparaison d'expériences obtenues selon les deux protocoles présentés est donc possible et n'engendre pas de biais expérimentaux induits par ces protocoles.

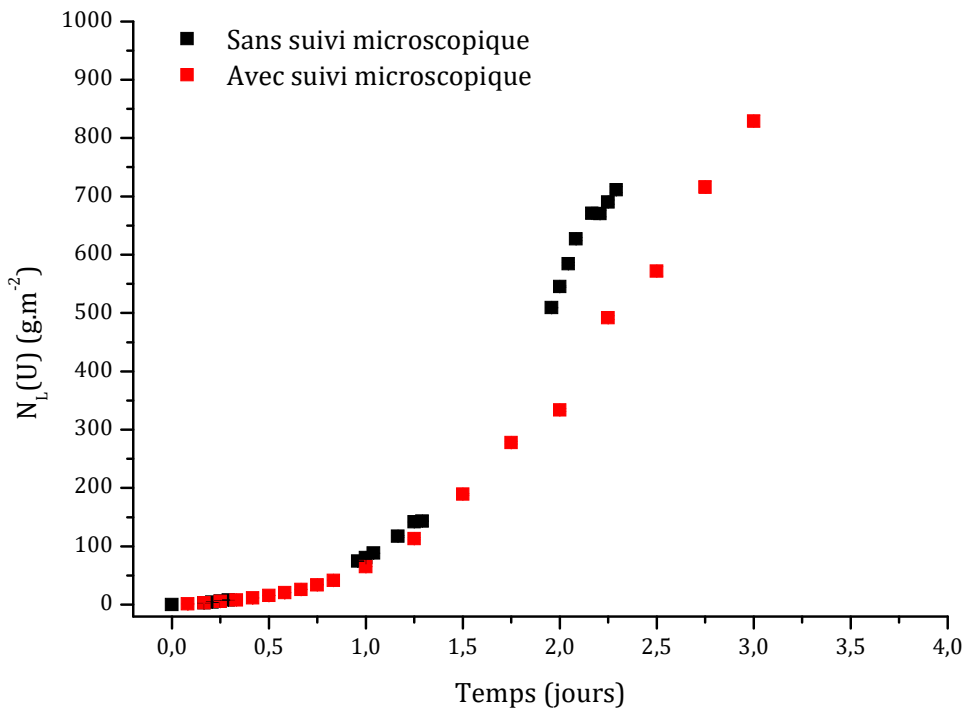


Figure 23. Evolution des pertes de masses relatives d'uranium cumulées obtenue lors de la dissolution de composés Th_{0,25}U_{0,75}O₂ dans HNO₃ 2 mol.L⁻¹ avec et sans suivi microscopique de la dissolution.

III.3.4. Utilisation des reconstructions 3D et carte de hauteurs

Le logiciel MEX Alicona permet d'extraire de nombreuses données à partir des reconstructions 3D au niveau de la zone d'intérêt. Certaines peuvent être suivies au cours de la dissolution car elles sont susceptibles d'apporter des informations quantitatives concernant l'avancement de la dissolution au sein de la zone étudiée. Cela permet notamment d'évaluer l'évolution de la surface de la zone étudiée, d'obtenir des profils de hauteurs sur une série de reconstructions ou encore de mesurer des vitesses locales de dissolution. Ces informations peuvent être mises en regard des évolutions morphologiques de la même zone observée par MEBE en deux dimensions. Cela permet également d'identifier les zones préférentielles de dissolution et, le cas échéant, d'en mesurer les vitesses de dissolution locales associées.

III.3.4.1. Utilisation des reconstructions 3D

L'objectif principal de l'utilisation d'un tel outil dans le cadre de ce travail a été de quantifier l'évolution de la surface spécifique des échantillons en cours de dissolution. Pour rappel, l'étape de normalisation des vitesses, qui autorise la comparaison des différents systèmes étudiés, nécessite la détermination de la surface réactive du solide exposé à la solution. Or celle-ci est amenée à fortement évoluer au-delà de 2% de perte de masse relative. Cette étude étant essentiellement centrée sur des phénomènes intervenant pour un état avancé de la dissolution, l'estimation de la surface réactive en cours de dissolution présente donc un intérêt majeur. Le logiciel MEX Alicona permet de calculer l'aire globale de la surface reconstruite par interpolation entre les pixels de hauteurs variables. En faisant l'hypothèse que les zones observées sont représentatives du reste de l'échantillon, il est alors possible de calculer l'aire de la pastille à partir de l'aire de la reconstruction 3D. Pour cela, le rapport entre l'aire de la surface reconstruite et celle projetée pour la zone observée a été multiplié par la surface géométrique de la pastille et cela pour différents temps de dissolution.

Toujours à partir de ces reconstructions, la distribution relative, en surface, des hauteurs ou courbe d'Abbott-Firestone est calculée [76]. Les paramètres de cette fonction permettent une description de la texture de la surface de l'échantillon. La représentation de cette courbe ainsi que les paramètres associés sont représentés sur la Figure 24.

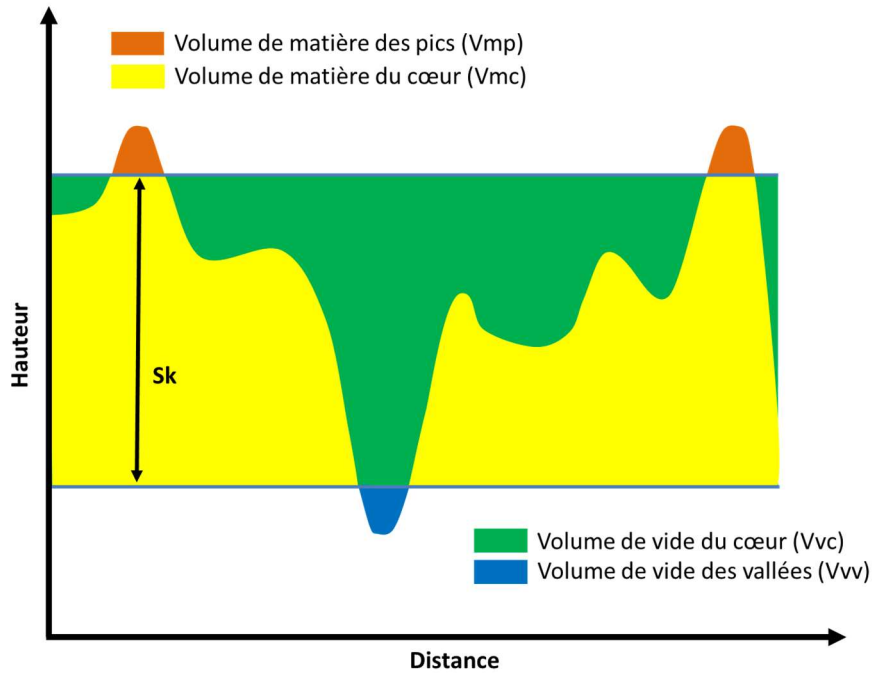


Figure 24. Représentation schématique de la courbe d'Abbott-Firestone [76]. Définition des paramètres associés utilisés pour déterminer les volumes dissous [77].

La courbe d'Abbott-Firestone constitue une distribution statistique relative des hauteurs déterminées sur toute la surface de l'image. Le cœur de l'image est défini comme une zone excluant statistiquement les pics de plus grandes hauteurs et les vallées de plus grande profondeur. Dès lors, le paramètre Sk définit l'épaisseur du cœur selon la forme de la distribution relative des hauteurs en surface [76]. Le volume de vide du cœur (V_{vc} , exprimé en cm^3) a été utilisé pour estimer les pertes de masses normalisées à partir des reconstructions 3D, permettant ainsi de déterminer des vitesses de dissolution normalisées à l'échelle microscopique.

III.3.4.2. Utilisation des cartes de hauteurs

Les reconstructions 3D obtenues peuvent être transformées en carte de hauteurs. Ces cartes peuvent être compilées, pour une même zone à des durées de dissolution différentes et alignées grâce aux modules StackReg [78] et SIFT (Scale Invariant Feature Transform) du logiciel ImageJ [79,80]. L'empilement de ces cartes permet de suivre l'évolution de la hauteur en fonction de l'avancement de la dissolution d'un profil particulier. Cela permet notamment de suivre le creusement d'un pore, l'élargissement d'un joint de grain ou le déchaussement d'un grain.

En revanche, cette technique présente une difficulté. En effet, l'alignement initial de chaque reconstruction est basé sur un plan médian, qui ne repose que sur la répartition statistique de la matière en fonction des hauteurs mesurées. Sans point de référence, c'est-à-dire sans point dont la hauteur demeure invariable au cours de la dissolution, l'alignement des cartes de hauteurs les unes par rapport aux autres est impossible. Toutefois, dans le cas d'une dissolution qui s'effectue lentement et/ou uniquement au niveau de zones de faiblesse du matériau, il est possible de faire l'hypothèse que certaines zones du matériau demeurent inchangées au cours de la dissolution. En revanche, dans le cas de dissolutions rapides ou menées dans les milieux les plus corrosifs, cette hypothèse ne peut être envisagée. Néanmoins, l'élargissement des joints ou des pores peut toujours être observé et quantifié à l'aide des cartes de hauteurs.

IV. Equilibres en milieu nitrique

L'acide nitrique est largement utilisé dans les procédés de retraitement des métaux. Son fort potentiel oxydant en fait un acide de choix pour oxyder puis solubiliser les ions métalliques. La Figure 16 présente les potentiels redox de quelques couples d'intérêt pour cette étude. En raison de l'écart entre les potentiels standard des couples $\text{HNO}_3/\text{HNO}_2$ et $\text{UO}_2^{2+}/\text{U}^{4+}$, l'acide nitrique constitue un oxydant efficace de l'uranium (IV) et est donc utilisé dans le cadre du retraitement du combustible usé. Cependant, l'étude bibliographique de la dissolution des composés uranifères a permis de souligner le caractère complexe du milieu nitrique, faisant intervenir de nombreuses autres espèces que HNO_3 dans les mécanismes de dissolution. Il s'est donc avéré nécessaire d'effectuer un bilan des espèces azotées présentes au sein du milieu puis de définir celles pouvant présenter un intérêt lors de la dissolution de UO_2 et une méthode pour les doser en cours de dissolution.

IV.1. Bilan des espèces azotées en solution et équilibres chimiques

A température ambiante et sous pression atmosphérique, il est possible de considérer que le milieu nitrique est composé des 16 espèces présentées dans le Tableau 10. Ces espèces constituent un système complexe d'équilibres chimiques biphasiques (certaines étant présentes en solution et d'autres sous forme gazeuse). Dans ce système, l'azote est présent sous 5 degrés d'oxydation, conduisant donc à une chimie redox très riche. La première étape de ce travail a donc été de collecter les données thermodynamiques pour chaque espèce afin d'identifier les espèces prépondérantes dans les conditions des expériences. A l'issue de cette étape, 10 espèces azotées ont été retenues. Ces espèces ainsi que les différents équilibres chimiques dans lesquels elles sont impliquées et les données thermodynamiques associées sont regroupées dans le Tableau 11. A cause de la diversité des études utilisées lors de la collecte de ces données, l'auto cohérence des constantes d'équilibres associées à ces réaction ne peut être totalement assurée.

Tableau 10. Espèces azotées pouvant présenter un intérêt dans le cadre de ce travail [27].

Nom	Formule	DO de l'azote	Etat physique (25°C, 1 atm)
Acide nitrique	HNO ₃	+V	Liquide
Ion nitrate	NO ₃ ⁻	+V	Dissous
Ion nitronium	NO ₂ ⁺	+V	Dissous
Anhydride nitrique	N ₂ O ₅	+V	Gaz
Dioxyde d'azote	NO ₂	+IV	Gaz
Tétroxyde d'azote	N ₂ O ₄	+IV	Gaz
Anhydride nitreux	N ₂ O ₃	+III	Gaz
Acide nitreux	HNO ₂	+III	Dissous
Ion nitrite	NO ₂ ⁻	+III	Dissous
Ion nitrosonium	NO ⁺	+III	Dissous
Ion nitroacidium	H ₂ NO ₂ ⁺	+III	Dissous
Monoxyde d'azote	NO	II	Gaz
Protoxyde d'azote	N ₂ O	+I	Gaz
Acide hypoazoteux	H ₂ N ₂ O ₂	+I	Dissous
Ion hypoazotite	NO ⁻	+I	Dissous
Azote	N ₂	0	Gaz

Tableau 11. Equilibres chimiques et constantes d'équilibre (T=298K) associées retenus lors de cette étude pour le milieu nitrique. Les espèces présentées dans ces équilibres sont toutes sous forme aqueuse. [27,81–83]

Equilibres chimiques	Constante d'équilibres K ⁰
$H^+ + NO_3^- \Leftrightarrow HNO_3$	$6,49 \times 10^{-2}$
$2HNO_3 \Leftrightarrow NO_2^+ + NO_3^- + H_2O$	$2,80 \times 10^{-6}$
$4HNO_3 \Leftrightarrow 2N_2O_4 + 2H_2O + O_2$	8×10^{-30}
$N_2O_4 + H_2O \Leftrightarrow HNO_3 + HNO_2$	$3,6 \times 10^{-11}$
$N_2O_4 \Leftrightarrow 2NO_2$	$8,28 \times 10^2$
$NO + NO_2 + H_2O \Leftrightarrow 2HNO_2$	$2,68 \times 10^9$
$HNO_2 \Leftrightarrow NO_2^- + H^+$	$4,5 \times 10^{-4}$
$HNO_2 + H^+ \Leftrightarrow NO^+ + H_2O$	$1,2 \times 10^{-8}$
$8HNO_3 \Leftrightarrow 8NO + 6O_2 + 3H_2O$	9×10^{-28}
$4NO + H_2O \Leftrightarrow N_2O + 2HNO_2$	$9,2 \times 10^{22}$

Les calculs de spéciation en fonction de la quantité d'acide nitrique initial ont été effectués avec le logiciel Phreeqc [84]. Les espèces azotées pouvant présenter un intérêt pour ce travail sont HNO_3 , NO_3^- , NO , NO_2 et HNO_2 . Dans l'acide nitrique, les espèces initialement présentes sont HNO_3 , H^+ et NO_3^- . Les autres espèces, NO , NO_2 et HNO_2 présentent également un intérêt vis-à-vis de la dissolution de composés uranifères sur la base de l'étude bibliographique présentée. L'établissement des lois de vitesses de dissolution mené dans le cadre de ce travail nécessite la connaissance de l'activité des espèces impliquées dans la réaction de dissolution. Ces lois permettent ainsi d'accéder aux ordres partiels de la réaction par rapport à la concentration des différentes espèces étudiées, ce qui fournit des informations cruciales concernant les mécanismes mis en jeu. HNO_3 est un milieu oxydant et peu complexant vis-à-vis de l'uranium (IV). Si la concentration en HNO_3 varie au cours des différentes expériences, l'activité du proton, des ions nitrate et de l'espèce HNO_3 moléculaire varient également. Il est donc difficile de discriminer l'impact de chaque espèce sur les vitesses de dissolution. Afin de contourner ce problème, l'hypothèse que l'influence du proton sur la vitesse de dissolution était la même quel que soit le milieu acide considéré a été formulée. Ainsi l'ordre partiel par rapport au proton ainsi que la constante de vitesse de la réaction sont supposés invariants d'un acide à l'autre. Cette hypothèse permet de déterminer l'ordre partiel n , ainsi que la constante de vitesse associé k_{H^+} dans un milieu acide plus simple comme l'acide chlorhydrique (peu-complexant et non oxydant vis-à-vis de UO_2).

En premier lieu, les molalités des espèces H^+ , NO_3^- et HNO_3 ont été calculées à partir de la molarité initiale de la solution de HNO_3 étudiée et de la densité de chaque solution [85] ainsi que des données thermodynamiques regroupées dans la base de données thermodynamiques Thermochimie-ANDRA [86,87]. La correction de l'activité des espèces a été réalisée en utilisant le modèle SIT, qui a permis de calculer le coefficient d'activité γ_i d'un ion E_i présentant une charge z_i dans un électrolyte de force ionique I_m selon l'équation (22). HNO_3 étant une espèce moléculaire, son coefficient d'activité est γ_i égal à 1.

$$\log(\gamma_i) = -z_i^2 D \sum_j \varepsilon(E_i, E_j) \times m_{E_j} \text{ avec } D = \frac{A\sqrt{I_m}}{1 + Ba_i I_m} \quad (22)$$

Dans laquelle A et Ba_i sont deux constantes ($A = 0,509 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$ et $Ba_i = 1,5 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$) tandis que $\varepsilon(E_i, E_j)$ représente le coefficient d'interaction. Dans le cas de HNO_3 , le coefficient d'interaction $\varepsilon(\text{H}^+, \text{NO}_3^-)$ s'établit à $0,07 \pm 0,01 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ [14,88]. Les résultats

obtenus à l'issue de ces calculs de spéciation en milieu nitrique sont regroupés dans la Figure 25.

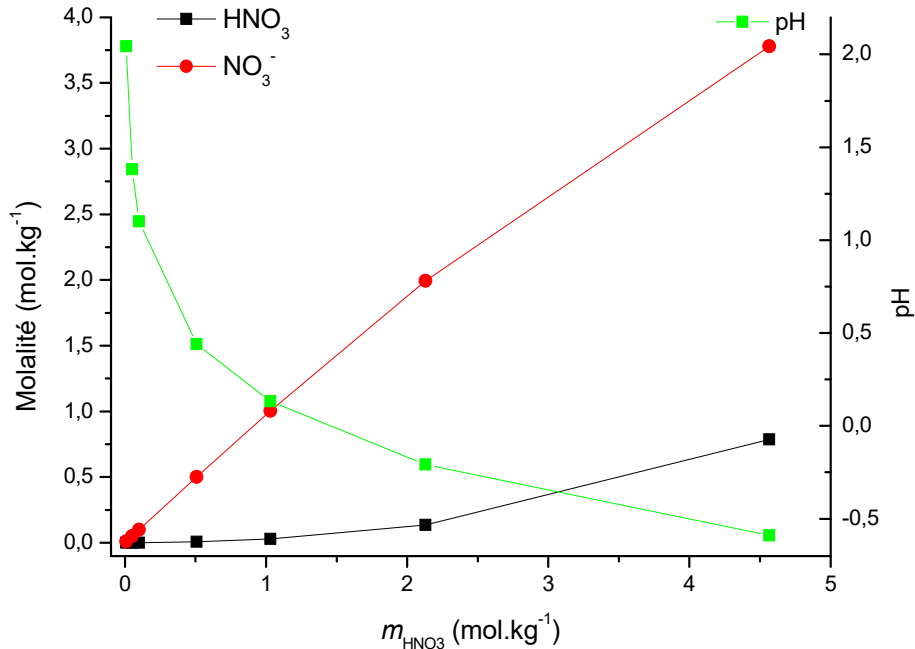


Figure 25. Spéciation de l'acide nitrique préparé en fonction de la molarité de la solution. Les calculs ont été effectués grâce au logiciel Phreeqc selon le modèle SIT et la base de données Thermochimie-ANDRA.

Les données ainsi obtenues ont permis d'étudier la cinétique de dissolution des composés uranifères par HNO₃ et d'établir des lois de vitesse en régime non-catalysé ainsi que les constantes cinétiques associées. Sur ce graphique figurent uniquement les espèces HNO₃ et NO₃⁻ car les autres espèces d'intérêt pour cette étude (NO, NO₂ et HNO₂) sont instables et se décomposent au cours du temps. Le programme Phreeqc présente un bilan à l'équilibre du système, c'est pourquoi ces espèces instables n'apparaissent pas à l'issue des calculs de spéciation réalisés.

IV.2. Développement d'une méthode de dosage de l'acide nitreux en conditions expérimentales

L'étude bibliographique présentée précédemment a permis de définir que l'acide nitreux constituait l'une des espèces prépondérantes à considérer dans le mécanisme de dissolution des oxydes uranifères en milieu nitrique. A priori, les quantités de HNO₂ en solution sont suffisamment importantes pour suivre l'évolution de la concentration de cette espèce en cours

de dissolution. En effet, le mécanisme supposé pour la dissolution de UO_2 par HNO_3 correspond à un bilan global d'une mole de HNO_2 produite en solution par mole de UO_2 dissoute. A un instant t , la concentration élémentaire en uranium devrait donc être égale à concentration de HNO_2 au sein du réacteur de dissolution. L'établissement d'un rapport équimolaire repose d'une part sur le fait que HNO_2 ne s'accumule pas dans le réacteur et à l'interface solide-liquide, auquel cas les dosages effectués dans le « bulk » de la solution ne seraient pas représentatifs du mécanisme étudié. D'autre part, la décomposition de HNO_2 sous forme de gaz (NO et NO_2) intervient rapidement en milieu acide. Si l'agitation du réacteur permet d'écarter l'idée d'une accumulation au sein du réacteur et à l'interface solide-liquide, il est nécessaire de mettre au point une méthode permettant de piéger HNO_2 pour l'analyser ultérieurement.

L'industrie agroalimentaire a un besoin important de doser les ions nitrate et nitrite dans diverses matrices. La société Merck commercialise des kits de dosage pour NO_2^- en milieu aqueux (Nitrite test Spectroquant ®, Merck). Les ions nitrite, stables en milieux aqueux basiques peuvent facilement être dosés à l'aide de ces kits, en utilisant le réactif de Griess. En solution légèrement acide ($\text{pH} = 2-3$), les ions nitrite réagissent avec l'acide sulfanilique pour former un sel diazonium, qui réagit à son tour avec la N-(1-naphtyl)ethylenediamine dihydrochlorique pour former un complexe de couleur rouge violet. La concentration en NO_2^- peut alors être mesurée par spectroscopie UV/Vis à partir de l'absorption de ce complexe. Les ions nitrites NO_2^- constituent la base conjuguée de l'acide nitreux HNO_2 . HNO_2 est instable dans les conditions de l'étude ($\text{pH} < 1$). En piégeant une fraction de la solution de dissolution dans de la soude concentrée ($\text{NaOH } 8 \text{ mol.L}^{-1}$), il est possible de s'assurer de la stabilité de cette solution pendant des durées relativement longues (typiquement de plusieurs semaines). L'acide nitreux est alors stabilisé sous forme d'ions nitrite. Cette méthode permet de piéger HNO_2 instantanément et donc de mesurer la concentration de HNO_2 au moment exact du prélèvement.

Une fois l'échantillon stabilisé, il est dilué puis acidifié afin d'accéder aux conditions opératoires nécessaires pour le kit de dosage. Une dilution dans de l'acide sulfurique $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ permet d'atteindre un pH proche de 1 sans induire d'interférences liées à d'autres espèces azotées. L'échantillon peut être ensuite mélangé au réactif afin d'obtenir le complexe. Ce dernier présente une large bande d'absorption à 540 nm (Figure 26A) ne présentant pas d'interférence dans ces conditions. Un étalonnage préalable avec une solution certifiée de NO_2^- (de concentration égale à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) permet ensuite de réaliser le dosage quantitatif de l'acide nitreux présent au sein de l'échantillon analysé (Figure 26B).

Ce protocole de dosage est parfaitement adaptable aux deux protocoles de dissolution décrits précédemment. Dans les deux cas, la procédure suivie est la même. Les résultats obtenus grâce à cette méthode sont reproductibles et présentent un intérêt certain dans l'étude des mécanismes de dissolution des composés à base d'uranium (IV) en milieu nitrique.

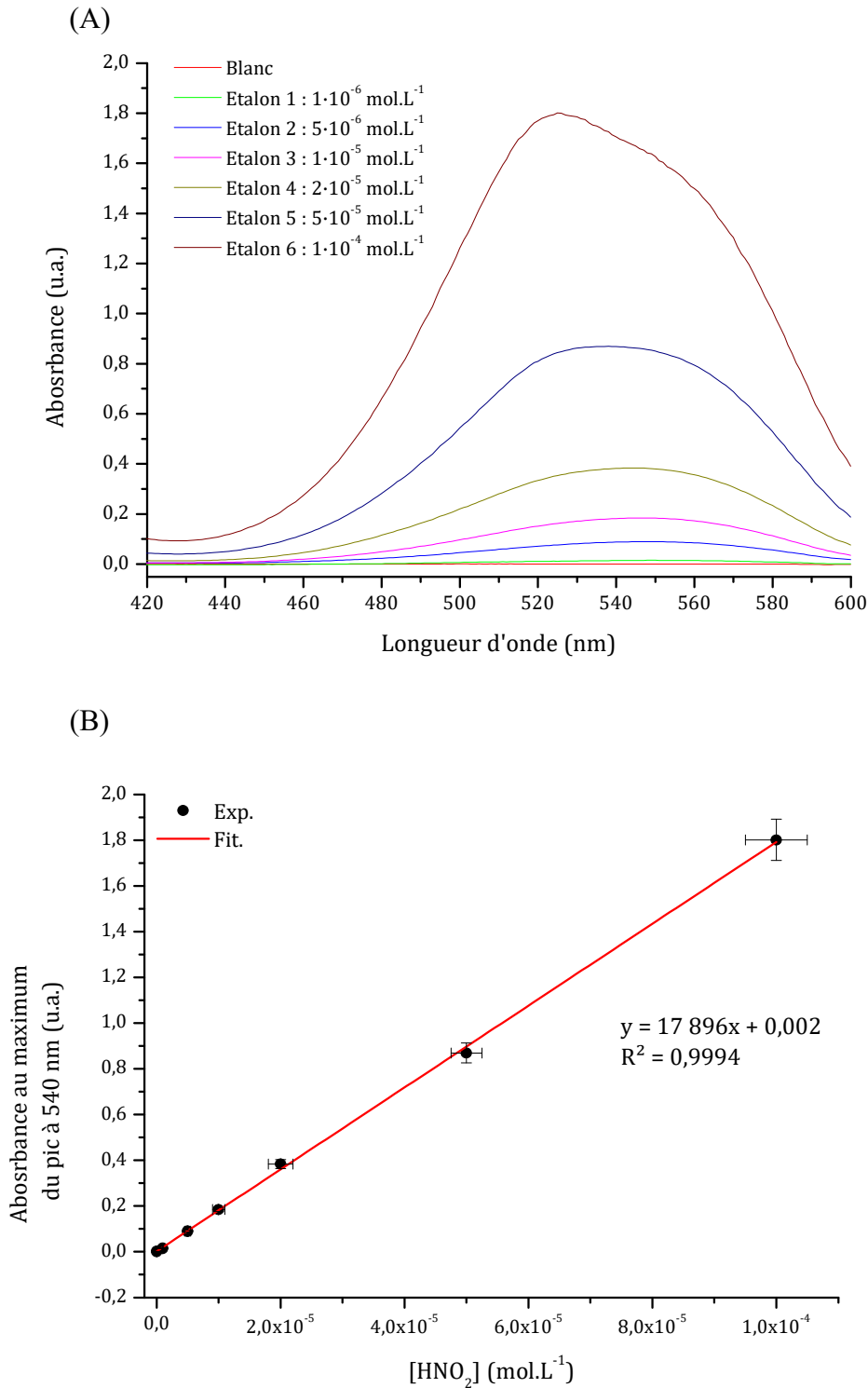


Figure 26. Spectres UV-Visible du complexe formé par les ions nitrites (A) et régression linéaire obtenue à partir de solutions certifiées de NO₂⁻ (B).

IV.3. Etude de la stabilité des solutions de HNO_2

Pour étudier le rôle de HNO_2 sur les mécanismes de dissolution de composés contenant de l'uranium (IV) en milieu nitrique, plusieurs pistes ont été envisagées.

- Le dosage *operando* de HNO_2 : grâce au protocole développé dans le cadre de ce travail, il est apparu possible de suivre la concentration de HNO_2 en cours de dissolution. Les résultats visés par cette approche permettraient alors de confirmer l'existence d'un rapport équimolaire entre les concentrations de HNO_2 et de l'uranium relâché à l'issue de la réaction de dissolution. Cependant cela ne permettrait pas d'identifier le rôle exact joué par cette espèce, ni d'en quantifier l'impact.
- L'utilisation d'un agent antinitreux : effectuer la dissolution des matériaux en utilisant un agent antinitreux permettrait de mettre en évidence l'impact de HNO_2 sur la vitesse de dissolution en régime catalysé, soit à un stade avancé de dissolution. Si l'ajout d'un agent antinitreux permet par comparaison d'illustrer l'impact de la présence/l'absence de HNO_2 , cette méthode ne permet pas de quantifier l'impact de HNO_2 .
- L'ajout de HNO_2 à la solution de dissolution : cet ajout devrait permettre de quantifier l'impact de HNO_2 sur la vitesse de dissolution en régime catalysé. Malgré le caractère oxydant du milieu nitrique, les expériences envisagées doivent durer plusieurs jours, voire quelques semaines. Disposer d'une solution stable de HNO_2 pendant un laps de temps aussi long pose des problèmes liés à la décomposition de HNO_2 .

Au cours de ce travail, ces trois pistes ont été envisagées. Des solutions contenant de l'acide nitreux à des concentrations comprises entre 10^{-4} mol.L⁻¹ et 10^{-2} mol.L⁻¹ ont été préparées pour effectuer des expériences de dissolution. Les concentrations comprises dans cet intervalle ont été obtenues par dissolution d'un sel commercial de nitrite de sodium (NaNO_2 , ACS reagent 97%, Sigma-Aldrich) en milieux aqueux et acides (HNO_3 0,1 mol.L⁻¹ et 1 mol.L⁻¹). Le sel de nitrite est parfaitement soluble dans l'eau. En revanche, en milieu acide et au-delà de 2×10^{-3} mol.L⁻¹ de HNO_2 , une décomposition importante et rapide de HNO_2 en NO_x , (voisine de 90%) est observée en moins de quelques minutes (Figure 27). La concentration en HNO_2 n'atteint jamais une valeur constante ce qui empêche d'entreprendre des expériences de dissolution longues dans de telles conditions. En milieu aqueux et lorsque le pH est supérieur à 3,3 en revanche, HNO_2 se présente sous forme NO_2^- et est donc stable dans le temps.

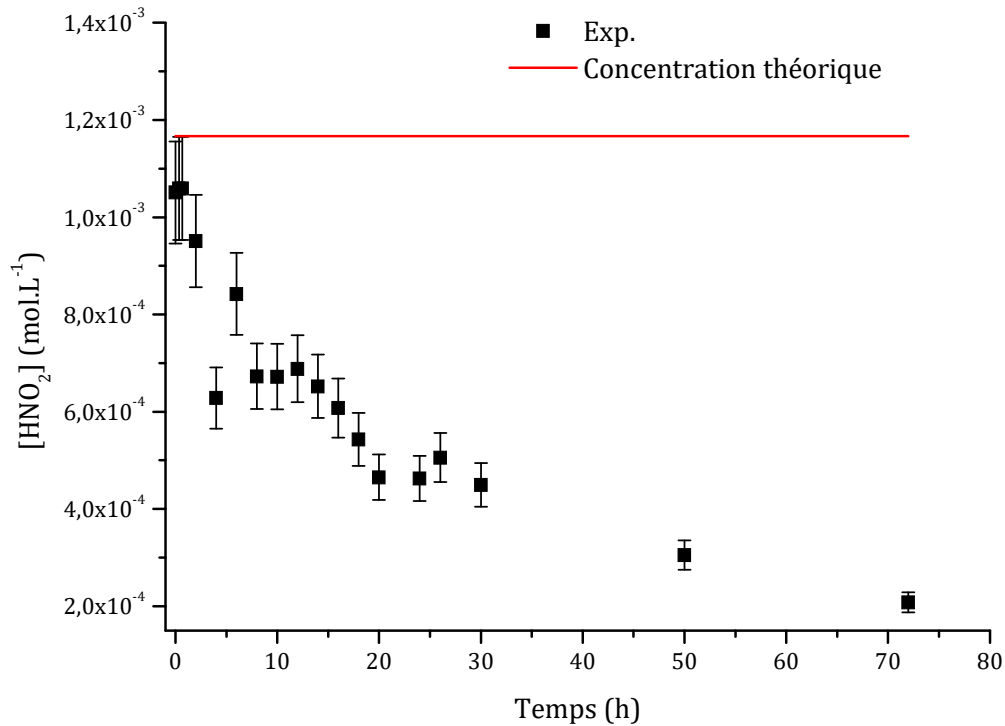


Figure 27. Evolution de la concentration en HNO_2 dans une solution d'acide nitrique $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ avec ajout initial de $\text{NaNO}_2 \text{ } 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et à température ambiante.

Il s'est donc avéré nécessaire de développer une technique pour stabiliser ces solutions en milieu acide. Pour cela, une couche d'huile de paraffine (Technical grade, VWR Chemicals) a été ajoutée à la solution. Plus légère que la solution, celle-ci s'accumule à la surface de la solution ce qui permet de limiter l'échange avec la phase gaz et donc de ralentir la décomposition de HNO_2 . Cette méthode a déjà été employée par F. Charlier [29] pour maintenir le catalyseur en solution après dissolution de UO_2 en milieu nitrique. L'évolution de la concentration en HNO_2 dans une solution d'acide nitrique 1 mol.L^{-1} avec ajout de $\text{NaNO}_2 \text{ } 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ à température ambiante a été effectuée en utilisant cette méthode (Figure 28). Il apparaît que la concentration de HNO_2 demeure quasi constante sur une période de 6 jours consécutifs ce qui permet d'envisager des expériences de dissolution suffisamment longues dans de tels milieux.

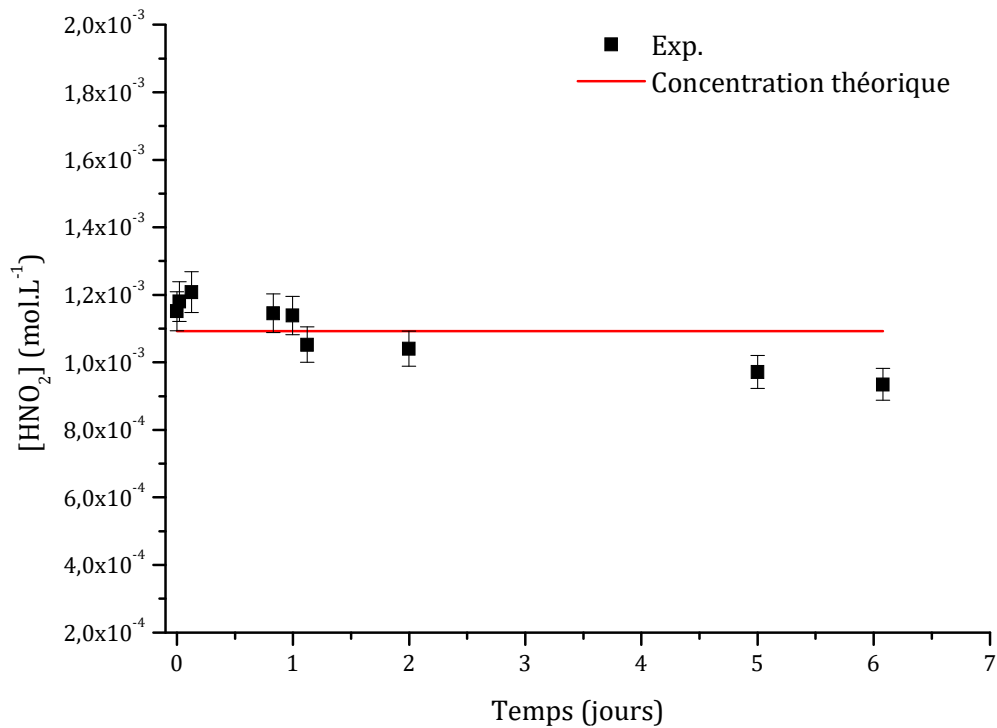


Figure 28. Evolution de la concentration en HNO₂ dans une solution d'acide nitrique 1 mol.L⁻¹ avec ajout de NaNO₂ 10⁻³ mol.L⁻¹, à température ambiante et en présence d'huile de paraffine pour limiter l'échange à l'interface air/solution.

La concentration la plus élevée de HNO₂ que l'on puisse atteindre dans ces conditions s'établit à 2 × 10⁻³ mol.L⁻¹. Au-delà de cette valeur, la décomposition de HNO₂ est si rapide que des vapeurs rousses se forment, signe de la production de NO_x avant même l'introduction de l'huile de paraffine. Il en résulte une solution contenant de l'acide nitreux et de l'acide nitrique mais également des gaz dissous, ce qui ne permet pas de discriminer les contributions spécifiques de chaque espèce au cours de la dissolution.

V. Bilan du Chapitre II

Le travail présenté dans ce chapitre est primordial avant d'étudier un phénomène aussi complexe que la dissolution d'oxydes mixtes à base d'uranium en milieu nitrique. Si le chapitre précédent était consacré à la caractérisation des matériaux pour assurer une bonne connaissance des solides étudiés, celui-ci permet de poser les bases de l'étude de la dissolution.

Dans un premier temps, un état de l'art de la dissolution a été effectué. Ce dernier a notamment permis de préciser les conditions optimales pour étudier le rôle des espèces azotées sur les mécanismes de dissolution. Cette étude a également mis en évidence la coexistence de deux mécanismes de dissolution. D'une part, l'existence d'un régime non catalysé au cours duquel HNO_3 joue le rôle d'oxydant de l'uranium (IV) en association avec le proton. Ce régime non-catalysé conduit à l'accumulation progressive d'espèces azotées (comme HNO_2) en concentrations suffisantes pour conduire à l'existence d'un mécanisme catalysé. Dans ces conditions, HNO_2 devient l'oxydant principal de l'uranium (IV). Dès lors, la vitesse de dissolution globale correspond à la somme des vitesses de réactions associées à ces deux mécanismes.

L'étude présentée ici a nécessité la mise en place de deux protocoles de dissolution distincts selon la nature des solides étudiés. Il s'est agi d'éviter des biais expérimentaux potentiels liés à l'utilisation des différents systèmes de dissolution, mais aussi de comparer les cinétiques de dissolution obtenues à travers ces deux protocoles. Le protocole de suivi microscopique en conditions operando a également été développé afin d'envisager des comparaisons à différentes échelles (microscopique et macroscopique).

Par ailleurs, l'étude du rôle des espèces azotées et notamment de l'acide nitreux a nécessité plusieurs types de validation. Tout d'abord, un bilan des espèces azotées présentes dans le milieu, des équilibres mis en jeu et des constantes thermodynamiques associées, a été réalisé. De plus, afin de suivre l'impact de HNO_2 lors de la réaction de dissolution, une méthode de dosage de cette espèce a été mise en œuvre. Enfin, les conditions requises pour stabiliser la concentration de HNO_2 au cours de la dissolution ont été définies. L'ensemble de ces conditions d'optimisation des expériences a permis d'envisager le développement d'expériences de dissolution en maintenant une concentration connue et constante de HNO_2 sur des durées satisfaisantes.

Fiche résumé du chapitre II

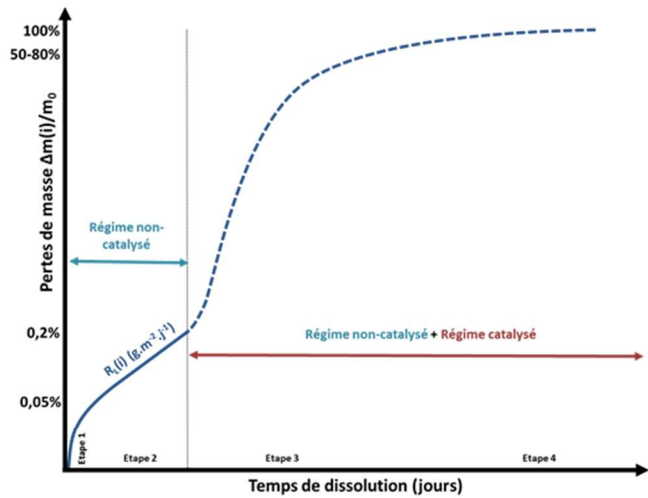
Etude bibliographique de la dissolution

$$r = r_{nc} + r_c$$

$$= k_{nc}[H^+]^n [HNO_3]^m$$

$$+ k_c[H^+]^n [HNO_3]^m [Z]^p$$

- Deux mécanismes : non-catalysé et catalysé
- Solutions solides à base d'uranium : comportement similaire à UO_2



ThO_2

$Th_{1-x}U_xO_2$

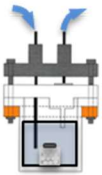
UO_2

$U_xCe_{1-x}O_2$

CeO_2

Comportement $U_xPu_{1-x}O_2$?

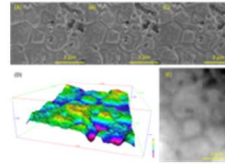
Développement des protocoles expérimentaux



Dissolution dynamique

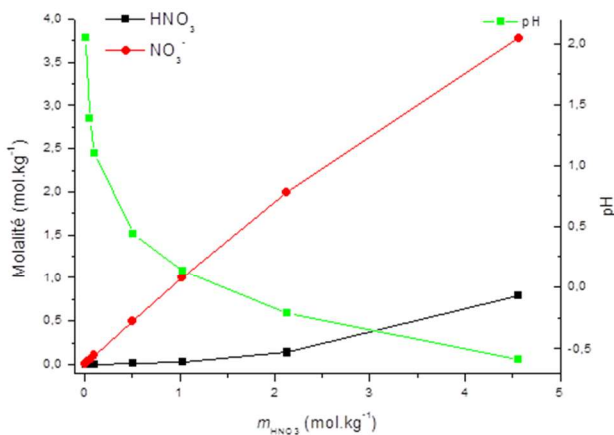


Dissolution Statique

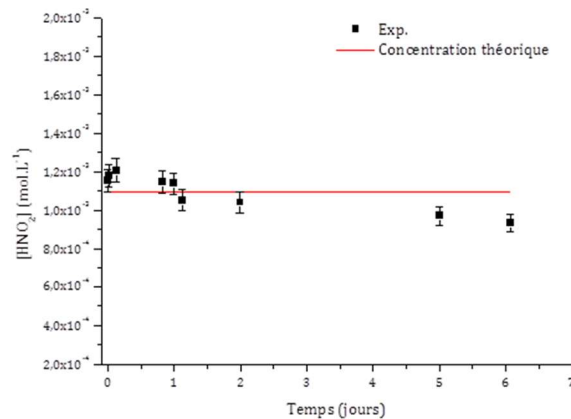


Suivi operando

Equilibres en milieu nitrique



Spéciation du milieu nitrique



Stabilité et dosage de HNO_2 en conditions expérimentales

Références

- [1] Thomas, A. C.; Dacheux, N.; Le Coustumer, P.; Brandel, V.; Genet, M. Kinetic and Thermodynamic Study of the Thorium Phosphate–Diphosphate Dissolution. *J. Nucl. Mater.* **2000**, *281*, 91–105.
- [2] Vernaz, E. Y.; Dussossoy, J. L. Current State of Knowledge of Nuclear Waste Glass Corrosion Mechanisms: The Case of R7T7 Glass. *Appl. Geochem.* **1992**, *7* (1), 13–22.
- [3] Frugier, P.; Martin, C.; Ribet, I.; Advocat, T.; Gin, S. The Effect of Composition on the Leaching of Three Nuclear Waste Glasses: R7T7, AVM and VRZ. *J. Nucl. Mater.* **2005**, *346* (2–3), 194–207.
- [4] J. Bruno, R. C. E. Spent Nuclear Fuel. *Elements* **2006**, *2*, 343–349.
- [5] Shoosmith, D. W. Fuel Corrosion Processes under Waste Disposal Conditions. *J. Nucl. Mater.* **2000**, *282* (1), 1–31.
- [6] Poinssot, C.; Toulhoat, P.; J-P.Grouiller; Pavageau, J.; Piron, J.-P.; Pelletier, M.; Dehaut, P.; Cappelaere, C.; Limon, R.; Desgranges, L.; et al. Synthesis on the Long Term Behavior of the Spent Nuclear Fuel. CEA DEN Rapport PRECCI 2001.
- [7] Johnson, L.; Ferry, C.; Poinssot, C.; Lovera, P. Spent Fuel Radionuclide Source-Term Model for Assessing Spent Fuel Performance in Geological Disposal. Part I: Assessment of the Instant Release Fraction. *J. Nucl. Mater.* **2005**, *346* (1), 56–65.
- [8] Ferry, C.; Poinssot, C.; Broudic, V.; Cappelaere, C.; Desgranges, L.; Garcia, P.; Jegou, C.; Lovera, P.; Marimbeau, P.; Piron, J.-P.; et al. Synthesis Ont the Spent Fuel Long Term Evolution. CEA Saclay - Rapport CEA-R-6084 June 2005.
- [9] Grambow, B. Mobile Fission and Activation Products in Nuclear Waste Disposal. *J. Contam. Hydrol.* **2008**, *102* (3–4), 180–186.
- [10] Dacheux, N.; Clavier, N.; Ritt, J. Behavior of Thorium–Uranium (IV) Phosphate–Diphosphate Sintered Samples during Leaching Tests. *J. Nucl. Mater.* **2006**, *349*, 291–303.
- [11] Cordara, T.; Szenknect, S.; Claparede, L.; Podor, R.; Mesbah, A.; Lavalette, C.; Dacheux, N. Kinetics of Dissolution of UO_2 in Nitric Acid Solutions: A Multiparametric Study of the Non-Catalysed Reaction. *J. Nucl. Mater.* **2017**.
- [12] Claparède, L.; Tocino, F.; Szenknect, S.; Mesbah, A.; Clavier, N.; Moisy, P.; Dacheux, N. Dissolution of $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$: Effects of Chemical Composition and Microstructure. *J. Nucl. Mater.* **2015**, *457*, 304–316.
- [13] Lide, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 85th ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 2005.
- [14] Grenthe, I.; Fuger, J.; Konings, R. J. M.; Lemire, R. J.; Muller, A. B.; Nguyen-Trung, C.; Wanner, H. *Chemical Thermodynamics of Uranium*; Bank, O. N. E. A. D., Series Ed.; Chemical Thermodynamics; North Holland Elsevier Science Publishers: Amsterdam, The Netherlands, 2004; Vol. 1.
- [15] Fukasawa, T.; Ozawa, Y. Relationship between Dissolution Rate of Uranium Dioxide Pellets in Nitric Acid Solutions and Their Porosity. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1986**, *6* (106), 345–356.
- [16] Fukasawa, T.; Ozawa, Y.; Kawamura, F. Generation and Decomposition Behavior of Nitrous Acid during Dissolution of UO_2 Pellets by Nitric Acid. *Nucl. Technol.* **1991**, *94*, 108–113.
- [17] Ikeda, Y.; Yasuike, Y.; Takashima, Y.; Park, Y. Y.; Asano, Y.; Tomiyasu, H. ^{17}O NMR Study on Dissolution Reaction of UO_2 in Nitric Acid-Mechanism of Electron Transfer. *J. Nucl. Sci. Technol.* **1993**, *30*, 962–964.
- [18] Ikeda, Y.; Yasuike, Y.; Nishimura, K.; Hasegawa, S.; Takashima, Y. Kinetic Study on Dissolution of UO_2 Powders in Nitric Acid. *J. Nucl. Mater.* **1995**, *224* (3), 266–272.

- [19] Nishimura, K.; Chikazawa, T. Effect of Nitrous Acid on Dissolution of UO₂ Powders in Nitric Acid - Optimal Conditions for Dissolving UO₂. *J. Nucl. Sci. Technol.* **1995**, *32*, 157.
- [20] Shabbir, M.; Robins, R. G. Kinetics of the Dissolution of Uranium Dioxide in Nitric Acid. I. *J. Appl. Chem.* **1968**, *18*, 129–134.
- [21] Shabbir, M.; Robins, R. G. The Effect of Crystallographic Orientation on the Dissolution of Uranium Dioxide in Nitric Acid. *J. Nucl. Mater.* **1968**, *25* (2), 236–237.
- [22] Taylor, R. F.; Sharratt, E. W.; Chazal, L. E. M. d.; Logsdail, D. H. Dissolution Rates of Uranium Dioxide Sintered Pellets in Nitric Acid Systems. *J. Appl. Chem.* **1963**, *13*, 32–40.
- [23] Glatz, J. P.; Bokelund, H.; Zierfuss, S. Analysis of the Off-Gas from Dissolution of Nuclear Oxide Fuels and Carbide Fuels in Nitric-Acid. *Radiochim. Acta* **1990**, *51* (1), 17–22.
- [24] Zhao, Y.; Chen, J. Studies on the Dissolution Kinetics of Ceramic Uranium Dioxide Particles in Nitric Acid by Microwave Heating. *J. Nucl. Mater.* **2008**, *373* (1–3), 53–58.
- [25] Desigan, N.; Augustine, E.; Murali, R.; Kamachi Mudali, U.; Natarajan, R.; Joshi, J. B. Dissolution Kinetics of Indian PHWR Natural UO₂ Fuel Pellets in Nitric Acid - Effect of Initial Acidity and Temperature. *Prog. Nucl. Energy* **2015**, *83*, 52–58.
- [26] Desigan, N.; Bhatt, N. P.; Kamachi Mudali, U.; Natarajan, R.; Joshi, J. B. Mechanism of Dissolution of Nuclear Fuel in Nitric Acid Relevant to Nuclear Fuel Reprocessing. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2017**, *132* (1), 141–149.
- [27] Sicsic, D. Modélisation Thermodynamique et Cinétique de La Réduction de l'acide Nitrique Concentré., Université Pierre et Marie Curie, 2011.
- [28] Pogorelko, O. N.; Ustinov, O. A. Effect of the Urea on the Dissolution of U, UO₂ and U₃O₈ in Concentrated HNO₃ and on the Release of Nitrogen Oxides. *Radiochemistry* **1993**, *35* (2), 182–186.
- [29] Charlier, F. Réactions Autocatalytiques Hétérogènes - Vers Le Dimensionnement Des Réacteurs Industriels de Dissolution de Dioxyde d'uranium, Université de Lorraine, 2017.
- [30] Marc, P.; Magnaldo, A.; Vaudano, A.; Delahaye, T.; Schaer, E. Dissolution of Uranium Dioxide in Nitric Acid Media: What Do We Know? *EPJ N - Nucl. Sci. Technol.* **2017**, *13* (3), 1–13.
- [31] Uriarte, A. L.; Rayney, R. H. Dissolution of High Density UO₂, PuO₂ and UO₂-PuO₂ Pellets in Organic Acids. *Oak Ridge Natl. Lab.* **1965**, ORNL-3695.
- [32] Leudet, A.; Mugnier, A. "Étude Cinétique de La Dissolution Des Pastilles d'UO₂ Non Irradiées", Document Technique DEN, Réf. NT SDP/85-03. **1985**.
- [33] Marc, P. Etude de Réactions Hétérogènes Autocatalytiques. Application à La Dissolution de Dioxyde d'uranium, Université de Lorraine, 2014.
- [34] Lasaga, A. C. Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals. *Rev. Miner.* **1983**, *31*, 23.
- [35] Hubert, S.; Barthelet, K.; Fourest, B.; Lagarde, G.; Dacheux, N.; Baglan, N. Influence of the Precursor and the Calcination Temperature on the Dissolution of Thorium Dioxide. *J. Nucl. Mater.* **2001**, *297* (2), 206–213.
- [36] Heisbourg, G.; Hubert, S.; Dacheux, N.; Purans, J. Kinetic and Thermodynamic Studies of the Dissolution of Thoria-Urania Solid Solutions. *J. Nucl. Mater.* **2004**, *335*, 5–13.
- [37] Keshtkar, A. R.; Abbaszadeh, S. Activation Energy Determination and Kinetic Modeling of Thorium Oxide Dissolution in Nitric Acid/Hydrofluoric Acid System: Influence of Fluoride Ion on ThO₂ Dissolution. *Prog. Nucl. Energy* **2016**, *93*, 362–370.
- [38] Greiling, H. D.; Lieser, K. H. Properties of ThO₂, UO₂ and PuO₂ as Function of Pretreatment and Their Dissolution in HNO₃. *Radiochim. Acta* **1984**, *35*, 79–89.

- [39] Akabori, M.; Shiratori, T. Dissolution of ThO₂-Based Oxides in Nitric-Acid Solutions as Elevated-Temperatures. *J. Nucl. Sci. Technol.* **1994**, *31*, 539–545.
- [40] Shying, M. E.; Florence, T. M. Oxide Dissolution Mechanisms - I The Role of Fluoride in the Thoria/Nitric/Hydrofluoric Acid System. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, *32*, 3493–3508.
- [41] Simonnet, M.; Barré, N.; Drot, R.; Le Naour, C.; Sladkov, V.; Delpech, S. Multiparametric Study of Thorium Oxide Dissolution in Aqueous Media. *Radiochim. Acta* **2016**, *104* (10), 691–700.
- [42] Shying, M. E.; Florence, T. M. Oxide Dissolution Mechanisms - II A Mechanism for the Thoria/Nitric/Hydrofluoric Acid System. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1972**, *34*, 213–220.
- [43] Myllykylä, E.; Lavonen, T.; Stennett, M. C.; Corkhill, C. L.; Ollila, K.; Hyatt, N. C. Solution Composition and Particle Size Effects on the Dissolution and Solubility of a ThO₂ Microstructural Analogue for UO₂ Matrix of Nuclear Fuel. *Radiochim. Acta* **2015**, *103* (8), 565–576.
- [44] Hubert, S.; Heisbourg, G.; Dacheux, N.; Moisy, P. Effect of Inorganic Ligands and Hydrogen Peroxide on ThO₂ Dissolution. Behaviour of Th_{0.87}Pu_{0.13}O₂ during Leaching Test. *Inorg. Chem.* **2008**, *47* (6), 2064–2073.
- [45] Suzuki-Muresan, T.; Perrigaud, K.; Vandenberg, J.; Ribet, S.; Takamasa, I.; Grambow, B. Assessment of Surface Reactivity of Thorium Oxide in Conditions Close to Chemical Equilibrium by Isotope Exchange ²²⁹Th/²³²Th Method. *Radiochim. Acta* **2017**, *105* (6), 471–485.
- [46] Kim, H. S.; Joung, C. Y.; Lee, B. H.; Oh, J. Y.; Koo, Y. H.; Heimgartner, P. Applicability of CeO₂ as a Surrogate for PuO₂ in a MOX Fuel Development. *J. Nucl. Mater.* **2008**, *378* (1), 98–104.
- [47] Joret, L.; Cote, G.; Bauer, D. Effect of Microwaves on the Rate of Dissolution of Metal Oxides (CO₃O₄ and CeO₂) in Nitric Acid. *Hydrometallurgy* **1997**, *45* (1–2), 1–12.
- [48] Beaudoux, X.; Virot, M.; Chave, T.; Leturcq, G.; Clavier, N.; Dacheux, N.; Nikitenko, S. I. Catalytic Dissolution of Ceria–Lanthanide Mixed Oxides Provides Environmentally Friendly Partitioning of Lanthanides and Platinum. *Hydrometallurgy* **2015**, *151*, 107–115.
- [49] Tyagi, A. K.; Ambekar, B. R.; Mathews, M. D. Simulation of Lattice Thermal Expansion Behaviour of Th_{1-x}Pu_xO₂ (0.0<x<1.0) Using CeO₂ as a Surrogate Material for PuO₂. *J. Alloys Compd.* **2002**, *337*, 277–281.
- [50] Gaillard, J.; Venault, L.; Calvet, R.; Del Confetto, S.; Clavier, N.; Podor, R.; Odorico, M.; Pellequer, J.-L.; Vigier, N.; Moisy, P. Effect of Hydration and Thermal Treatment on Ceria Surface Using Non-Intrusive Techniques. *J. Nucl. Mater.* **2014**, *444*, 359–367.
- [51] Robisson, A. C. Note Technique CEA: DRCP/SCPS/2002/01. **2002**.
- [52] Claparède, L.; Clavier, N.; Dacheux, N.; Moisy, P.; Podor, R.; Ravoux, J. Influence of Crystallization State and Microstructure on the Chemical Durability of Cerium-Neodymium Mixed Oxides. *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (18), 9059–9072.
- [53] Horlait, D.; Clavier, N.; Szenknect, S.; Dacheux, N.; Dubois, V. Dissolution of Cerium(IV)-Lanthanide(III) Oxides: Comparative Effect of Chemical Composition, Temperature, and Acidity. *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (6), 3868–3878.
- [54] Corkhill, C. L.; Myllykylä, E.; Bailey, D. J.; Thornber, S. M.; Qi, J.; Maldonado, P.; Stennett, M. C.; Hamilton, A.; Hyatt, N. C. Contribution of Energetically Reactive Surface Features to the Dissolution of CeO₂ and ThO₂ Analogues for Spent Nuclear Fuel Microstructures. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 12279–12289.
- [55] Corkhill, C. L.; Bailey, D. J.; Tocino, F.; Stennett, M. C.; Miller, J. A.; Provis, J. L.; Travis, K. P.; Hyatt, N. C. Role of Microstructure and Surface Defects on the Dissolution

- Kinetics of CeO₂, a UO₂ Fuel Analogue. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 10562–10571.
- [56] Ziouane, Y.; Milhau, T.; Maubert, M.; Arab-Chapelet, B.; Leturcq, G. Dissolution Kinetics of CeO₂ Powders with Different Morphologies and Analogy to PuO₂ Dissolution. *Hydrometallurgy* **2018**, *177*, 205–213.
- [57] Juillet, F.; Adnet, J. M.; Gasgnier, M. Ultrasound Effects on the Dissolution of Refractory Oxides (CeO₂ and PuO₂) in Nitric acid. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1997**, *224* (1–2), 137–143.
- [58] Lemont, F. Promising Optimization of the CeO₂/CeCl₃ Cycle by Reductive Dissolution of Cerium(IV) Oxide. *Int. J. Hydrog. Energy* **2008**, *33*, 7355–7360.
- [59] Jacobs, G.; Patterson, P. M.; Graham, U. M.; Crawford, A. C.; Davis, B. H. Low Temperature Water Gas Shift: The Link between the Catalysis of WGS and Formic Acid Decomposition over Pt/Ceria. *Int. J. Hydrog. Energy* **2005**, *30*, 1265–1276.
- [60] Virot, M.; Chave, T.; Horlait, D.; Clavier, N.; Dacheux, N.; Ravaux, J.; Nikitenko, S. I. Catalytic Dissolution of Ceria under Mild Conditions. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 14734–14740.
- [61] Arousseau, M.; Lapique, F.; Storck, A. Simulation of NO_x Scrubbing by Ceric Solutions: Oxidation of Nitrous Acid by Ce(IV) Species in Acidic Solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1994**, *33*, 191–196.
- [62] Zimmer, E.; Merz, E. Dissolution of Thorium-Uranium Mixed Oxides in Concentrated Nitric Acid. *J. Nucl. Mater.* **1984**, *124* (0), 64–67.
- [63] Heisbourg, G.; Hubert, S.; Dacheux, N.; Ritt, J. The Kinetics of Dissolution of Th_{1-x}U_xO₂ Solid Solutions in Nitric Media. *J. Nucl. Mater.* **2003**, *321*, 141–151.
- [64] Hingant, N.; Clavier, N.; Dacheux, N.; Barre, N.; Hubert, S.; Obbade, S.; Taborda, F.; Abraham, F. Preparation, Sintering and Leaching of Optimized Uranium Thorium Dioxides. *J. Nucl. Mater.* **2009**, *385* (2), 400–406.
- [65] Desigan, N.; Maji, D.; Ananthasivan, K.; Pandey, N. K.; Kamachi Mudali, U.; Joshi, J. B. Dissolution Behaviour of Simulated MOX Nuclear Fuel Pellets in Nitric Acid Medium. *Prog. Nucl. Energy* **2019**, *116*, 1–9.
- [66] D. Vollath, H. W., H. Elbel, E. Gunther. On the Dissolution of (U,Pu)O₂ Solid-Solutions with Different Plutonium Contents in Boiling Nitric-Acid. *Nucl. Technol.* **1985**, *71*, 240–245.
- [67] Ikeuchi, H.; Shibata, A.; Sano, Y.; Koizumi, T. Dissolution Behavior of Irradiated Mixed-Oxide Fuels with Different Plutonium Contents. *Procedia Chem.* **2012**, *7*, 77–83.
- [68] Horlait, D.; Claparède, L.; Tocino, F.; Clavier, N.; Ravaux, J.; Szenknect, S.; Podor, R.; Dacheux, N. Environmental SEM Monitoring of Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2} Mixed-Oxide Microstructural Evolution during Dissolution. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 5193–5203.
- [69] Tocino, F. Contrôle Microstructural Des Réactions Rédox à l'interface Solide/Solution Lors de La Dissolution d'oxydes Mixtes à Base d'uranium (+IV), Université de Montpellier, 2015.
- [70] Podor, R.; Le Goff, X.; Cordara, T.; Odorico, M.; Favrichon, J.; Claparède, L.; Szenknect, S.; Dacheux, N. 3D-SEM Height Maps Series to Monitor Materials Corrosion and Dissolution. *Mater. Charact.* **2019**, *150*, 220–228.
- [71] Cordara, T. Effet de la présence de produits de fission sur les mécanismes de dissolution de composés modèles à base d'uranium, Université de Montpellier, 2017.
- [72] Cordara, T.; Szenknect, S.; Podor, R.; Trillaud, V.; Claparède, L.; Le Goff, X.; Mesbah, A.; Lavalette, C.; Dacheux, N. Microstructural Evolution of UO₂ Pellets Containing Metallic Particles of Ru, Rh and Pd during Dissolution in Nitric Acid Solution: 3D-ESEM Monitoring. *Hydrometallurgy* **2019**, No. 188, 182–193.

- [73] Stokes, D. J. *Principles and Practice of Variable Pressure/Environmental Scanning Electron Microscopy (VP-ESEM)*; John Wiley & Sons, Ltd, 2008.
- [74] Royall, C. P.; Thiel, B. L.; Donald, A. M. Radiation Damage of Water in Environmental Scanning Electron Microscopy. *J. Microsc.* **2001**, *204* (3), 185–195.
- [75] Egerton, R. F.; Li, P.; Malac, M. Radiation Damage in the TEM and SEM. *Micron* **2004**, *35* (6), 399–409.
- [76] Löberg, J.; Mattisson, I.; Hansson, S.; Ahlberg, E. Characterisation of Titanium Dental Implants I: Critical Assessment of Surface Roughness Parameters. *Open Biomater. J.* **2014**, *5*, 18–35.
- [77] Franco, L. A.; Sinatora, A. 3D Surface Parameters (ISO 25178-2): Actual Meaning of Spk and Its Relationship to Vmp. *Precis. Eng.* **2015**, *40*, 106–111.
- [78] [Http://Bigwww.Epfl.Ch/Thevenaz/Stackreg/](http://Bigwww.Epfl.Ch/Thevenaz/Stackreg/). May 3, 2019.
- [79] [Https://Imagej.Net/Linear_Stack_Alignment_with_SIFT](https://Imagej.Net/Linear_Stack_Alignment_with_SIFT).
- [80] Lowe, D. G. Distinctive Image Features from Scale-Invariant Keypoints. *Int. J. Comput. Vis.* **2004**, *60* (2), 91–110.
- [81] Markovits, G. Y.; Schwartz, S. E.; Newman, L. Hydrolysis Equilibrium of Dinitrogen Trioxide in Dilute Acid Solution. *Inorg. Chem.* **1981**, No. 20, 445–450.
- [82] Schwartz, S. E. Kinetics of Reactive Dissolution of Nitrogen Oxides into Aqueous Solution. *Trace Atmospheric Const. Prop. Transform. Fates Adv. Environ. Sci. Technol.* **1983**, *12*, 1–116.
- [83] Lee, W. H.; Millen, D. J. The Electrical Conductances of Solutions in Nitric Acid. Part I. Solutions of Dinitrogen Pentoxide, and of Water. The Extent of the Self-Dissociation of Nitric Acid. *J. Chem. Soc.* **1956**, 4463–4469.
- [84] Parkhurst, David. L.; Appelo, C. A. J. *User's Guide to PHREEQC (Version 2) - A Computer Program for Speciation, Batch Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations*; Water-Resources Investigations Report; USGS Numbered Series 99-4259; 1999.
- [85] Novotny, P.; Sohnel, O. Densities of Binary Aqueous Solutions of 306 Inorganic Substances. *J. Chem. Eng. Data* **1988**, *33* (1), 49–55.
- [86] Giffaut, E.; Grivé, M.; Blanc, P.; Vieillard, P.; Colàs, E.; Gailhanou, H.; Gaboreau, S.; Marty, N.; Madé, B.; Duro, L. Andra Thermodynamic Database for Performance Assessment: ThermoChimie. *Appl. Geochem.* **2014**, *49*, 225–236.
- [87] Grivé, M.; Duro, L.; Colàs, E.; Giffaut, E. Thermodynamic Data Selection Applied to Radionuclides and Chemotoxic Elements: An Overview of the ThermoChimie-TDB. *Appl. Geochem.* **2015**, *55*, 85–94.
- [88] Guillaumont, R.; Fanghänel, T.; Neck, V.; Fuger, J.; Palmer, D. A.; Grenthe, I.; Rand, M. H. *Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium*; Bank, O. N. E. A. D., Series Ed.; Chemical Thermodynamics; North Holland Elsevier Science Publishers: Amsterdam, the Netherlands, 2003; Vol. 5.

**Chapitre III. Etude
multiparamétrique
de la dissolution des
composés $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$**

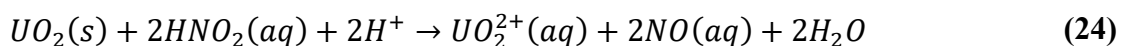
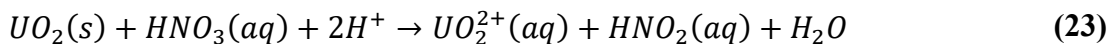
I. Introduction

L'étude multi-échelle de la dissolution, détaillée dans les parties précédentes a été appliquée aux solutions solides $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$. La dissolution du combustible nucléaire constituant une étape majeure lors des opérations de retraitement, l'acquisition de données cinétiques et la compréhension des mécanismes mis en jeu dans ces réactions de dissolution sont nécessaires.

L'approche utilisée au cours de ce travail a déjà donné lieu à plusieurs publications relatives à la dissolution de composés modèles du combustible nucléaire [1–9]. Les composés étudiés visent ici à reproduire le comportement du combustible MOX, dans lequel l'incorporation du thorium simule les propriétés réfractaires de PuO_2 au sein de solutions solides homogènes de compositions $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$ et $\text{Th}_{0,75}\text{U}_{0,25}\text{O}_2$. La première partie de ce chapitre est consacrée à l'étude multiparamétrique de la dissolution de ces composés selon une approche macroscopique, l'étude microscopique centrée sur les composés $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$ étant détaillée par la suite. Plusieurs travaux ont pu mettre en évidence une augmentation significative de la surface réactive en cours de dissolution sur des matériaux similaires [1,10,11]. L'un des objectifs de cette approche duale est alors de parvenir à corriger, in fine, la surface réactive en cours de dissolution afin d'obtenir des vitesses de dissolution normalisées quel que soit l'avancement de la dissolution.

II. Etude multiparamétrique de la dissolution des solutions solides $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$

Afin de mieux comprendre le mécanisme de dissolution des composés $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$ en milieu nitrique, plusieurs expériences ont été mises en place. Les facteurs variables sont nombreux et contribuent à la compréhension des différents mécanismes réactionnels intervenant lors de la dissolution. L'étude bibliographique ayant souligné le rôle prépondérant des réactions redox dans les mécanismes de dissolution des composés uranifères en milieu nitrique, la première étape a donc consisté à évaluer l'impact de la concentration du milieu nitrique. Les expériences menées ont ensuite permis d'isoler les effets de différentes espèces azotées ainsi que la composition chimique du matériau. Les réactions bilan reportées dans la littérature pour la dissolution d' UO_2 en milieu nitrique sont rappelées ici et sont utilisées comme support pour la compréhension des mécanismes de dissolution des composés $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$:



II.1. Influence des phénomènes redox en milieu nitrique

En milieu nitrique, la cinétique de dissolution des composés uranifères est principalement modifiée par deux contributions importantes : l'activité des protons et l'activité d'espèces oxydantes. L'hypothèse réalisée au cours de cette étude est que la contribution du proton demeure la même quel que soit le milieu acide étudié. Ainsi, les données cinétiques acquises préalablement lors de la dissolution des composés $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$ en milieu acide chlorhydrique ont permis d'évaluer le rôle du proton [12]. L'acquisition de données cinétiques en milieu nitrique a permis de quantifier uniquement l'influence des espèces oxydantes sur la vitesse de dissolution. Les expériences de dissolution ont été réalisées en milieu nitrique, à température ambiante et pour différentes concentrations d'acide nitrique (0,05 – 0,1 – 0,5 – 1 – 2 – 4 mol.L⁻¹). En fonction des vitesses de dissolution attendues, les expériences ont été menées en conditions statiques ou dynamiques selon les protocoles présentés dans le chapitre précédent. La Figure 29 présente l'évolution de la perte de masse normalisée, $N_L(i)$, et de la perte de masse relative, $\Delta m/m_0$ (%) relevées lors de la dissolution de pastilles de $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$ dans les conditions énoncées ci-dessus.

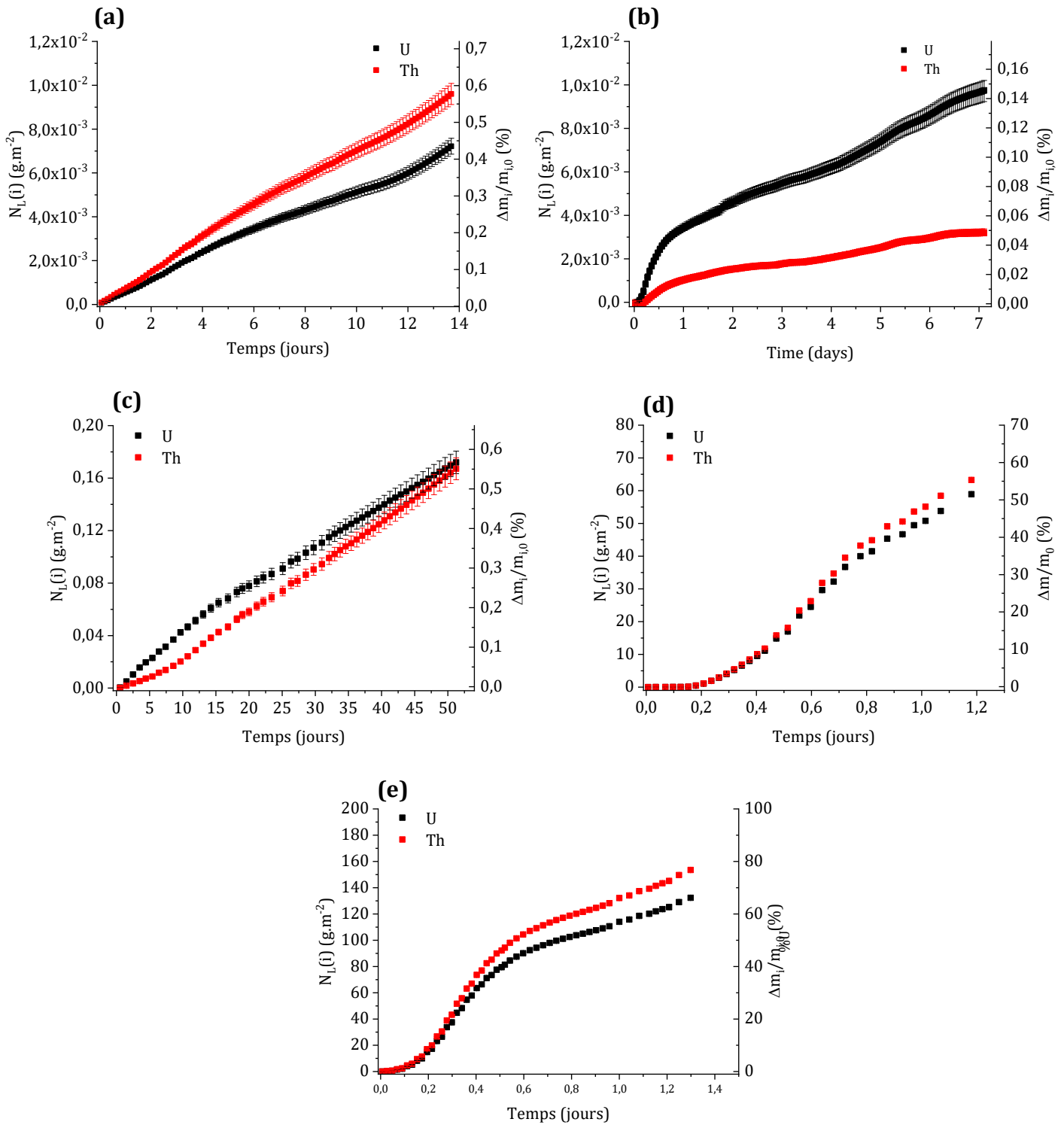


Figure 29. Évolutions des pertes de masse normalisées et des pertes de masse relatives obtenues lors de la dissolution d'échantillons frittés de $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$ dans HNO_3 0,05 mol.L⁻¹ (a), HNO_3 0,1 mol.L⁻¹ (b), HNO_3 1 mol.L⁻¹ (c), HNO_3 2 mol.L⁻¹ (d) et HNO_3 4 mol.L⁻¹ (e)

Les courbes présentent une allure similaire à celles obtenues lors de la dissolution de UO₂ en milieu nitrique [13]. La Figure 14 présentée au chapitre précédent résume, de manière schématique, l'évolution de la perte de masse relative ainsi que les différentes étapes observées et décrites ci-dessous lors de la dissolution des solides Th_{0,25}U_{0,75}O₂ en milieu nitrique. Les vitesses de dissolutions normalisées déterminées pendant la dissolution des composés frittés lors de l'étape 2 (Figure 14, Chapitre II), appelées $R_{L,2}(i)$, sont rassemblées dans le Tableau 12. Les pertes de masses relatives correspondant à chaque étape y sont également reportées dans les différentes conditions étudiées.

La première étape généralement observée correspond au relâchement rapide des éléments constitutifs du matériau en solution. Cette étape n'excède pas une perte de masse relative de l'ordre de 0,1% et peut être attribuée à la dissolution de phases de faible durabilité chimique en raison d'une légère oxydation ou d'une cristallinité dégradée.

Cette étape transitoire est suivie par un second régime au cours duquel la perte de masse évolue de manière linéaire. Cette étape 2 correspond donc à l'établissement d'un régime permanent au cours duquel la vitesse de dissolution est constante. Durant cette étape, l'évolution de la surface réactive et l'impact des phénomènes liés à la production d'espèces catalytiques peuvent être alors considérés comme négligeables. Les vitesses mesurées au cours de ce régime correspondent à des vitesses initiales en régime non catalysé et sont potentiellement contrôlées par l'activité du proton, des ions nitrate et de l'acide nitrique moléculaire HNO₃.

Dans cette étude, la troisième étape n'a pu être observée que pour des concentrations en acide nitrique supérieures à 2 mol.L⁻¹. Cette étape 3 se caractérise par une augmentation très nette de la vitesse de dissolution suivie d'un ralentissement (au-delà de 50 % de perte de masse relative environ). Cette augmentation a été attribuée à celle de la surface réactive du matériau en contact avec la solution et à celles des espèces produites par la réaction de dissolution. La diminution de la vitesse de dissolution s'explique par une stabilisation de la surface réactive et la consommation de HNO₂ selon la réaction (24).

Lorsque la perte de masse relative atteint environ 50%, l'étape 4, observée uniquement pour les expériences menées dans des solutions d'acide nitrique de concentrations supérieures à 2 mol.L⁻¹, correspond à l'établissement d'un second régime permanent. La vitesse de dissolution normalisée au cours de cette étape est constante, toutefois il est difficile d'en estimer la valeur numérique compte tenu de l'évolution très importante de la surface réactive à ce stade de la dissolution.

L'évolution des concentrations en uranium, en thorium et en HNO_2 déterminées au cours des expériences menées en conditions dynamiques et en milieu acide nitrique 2 et 4 mol.L^{-1} est reportée sur la Figure 30. La Figure 30 permet d'identifier les différentes étapes décrites sur la Figure 29 (d-e). Néanmoins, les étapes 1 et 2 sont difficilement observables en raison de leur faible durée, l'étape 3 se traduit par la présence d'un pic de concentrations en uranium, en thorium et en acide nitreux en sortie du réacteur. Il est important de signaler que la concentration mesurée en HNO_2 est systématiquement égale à celle de l'uranium ce qui apparaît en bon accord avec la littérature [14]. Cela suggère que le mécanisme présenté dans la partie précédente (Réactions (23) et (24)), impliquant l'existence d'un rapport équimolaire entre l'uranium et HNO_2 est bien le mécanisme mis en jeu au cours des étapes 3 et 4 lors de ces expériences. Après avoir atteint ce maximum, les concentrations élémentaires se stabilisent à des valeurs plus faibles (i.e. entre $1,5$ et $3,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) correspondant à la mise en place de la quatrième étape. Le dosage de HNO_2 dans ces conditions confirme l'importance de cette espèce dans le mécanisme de dissolution. Bien que son rôle soit difficile à identifier avec exactitude, cette espèce n'en demeure pas moins un excellent indicateur de la mise en place du régime de dissolution catalysé [10, 14, 15].

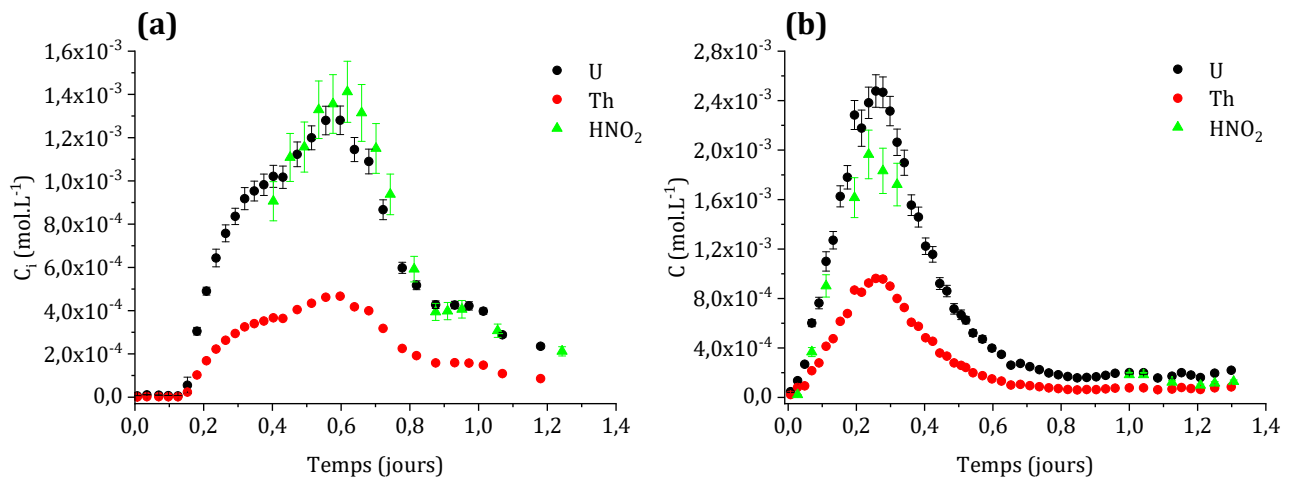


Figure 30. Évolutions des concentrations d'uranium, de thorium et de HNO_2 relevées lors de la dissolution des échantillons frittés de $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$ en conditions dynamiques, pour deux concentrations d'acide nitrique : 2 mol.L^{-1} (a) et 4 mol.L^{-1} (b).

L'analyse de l'évolution des pertes de masses normalisées a permis de déterminer les vitesses de dissolution normalisées associées à l'étape 2, $R_{L,2}(i)$, et parfois à l'étape 4, $R_{L,4}(i)$. Les vitesses obtenues ainsi que les rapports de congruence $r = R_L(\text{Th}) / R_L(\text{U})$ entre l'uranium

et le thorium sont reportés dans le Tableau 12. Les pertes de masses relatives sont également indiquées à la fin de chaque étape et/ou de l'expérience de dissolution.

Tableau 12. Vitesses de dissolutions normalisées $R_{L,2(i)}$ et $R_{L,4(i)}$ (exprimées en $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$) déterminées lors des expériences de dissolution des échantillons frittés de $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$ dans l'acide nitrique pour différentes concentrations. Les pertes de masses relatives associées à chaque étape ainsi que les rapports de congruence $r = R_L(\text{Th})/R_L(\text{U})$ sont également reportés dans ce tableau pour chaque condition de dissolution.

HNO₃	0,05 mol.L⁻¹	0,1 mol.L⁻¹	1 mol.L⁻¹	2 mol.L⁻¹	4 mol.L⁻¹
$R_{L,2}(\text{U})$	$(5,0 \pm 0,1) \times 10^{-4}$	$(1,02 \pm 0,01) \times 10^{-3}$	$(9,2 \pm 0,9) \times 10^{-2}$	$(3,3 \pm 0,3) \times 10^{-1}$	$10,26 \pm 0,06$
$R_{L,2}(\text{Th})$	$(6,0 \pm 0,1) \times 10^{-4}$	$(4 \pm 1) \times 10^{-4}$	$(1,04 \pm 0,09) \times 10^{-1}$	$(2,4 \pm 0,2) \times 10^{-1}$	$15,2 \pm 0,1$
r	$1,20 \pm 0,03$	$0,4 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$	$0,7 \pm 0,1$	$1,5 \pm 0,2$
$\Delta m/m_0$ (fin étape 2)	0,6 %	0,2 %	0,56 %	0,1 %	0,6 %
$R_{L,4}(\text{U})$	ND	ND	ND	35 ± 2	56 ± 1
$R_{L,4}(\text{Th})$	ND	ND	ND	30 ± 2	65 ± 1
r	ND	ND	ND	$0,87 \pm 0,06$	$1,16 \pm 0,05$
$\Delta m/m_0$ (fin de l'expérience)	ND	ND	ND	60 %	60 %

ND : valeur non déterminée

Dans le cas des expérimentations menées dans HNO₃ 0,1 mol.L⁻¹, le rapport de congruence r atteint $0,4 \pm 0,1$ ce qui traduit une dissolution préférentielle de l'uranium par rapport au thorium. Celle-ci doit être associée au faible avancement de la réaction dans ce milieu ($\Delta m/m_0 = 0,6\%$), conduisant à une plus forte contribution relative de phases minoritaires potentielles. Par ailleurs, dans ce milieu, les concentrations de thorium mesurées étaient proches de la limite de détection de la technique utilisée (ICP-AES) conduisant à une incertitude plus élevée sur les résultats obtenus. En revanche, pour l'ensemble des autres conditions expérimentales, les dissolutions se sont révélées congruentes, avec des rapports de congruence r compris entre 0,6 et 1,5. De plus, les valeurs de r se rapprochent de l'unité à plus fort avancement de la réaction de dissolution. Ces résultats paraissent cohérents avec la présence d'échantillons présentant une homogénéité cationique satisfaisante au sein de la solution solide Th_{0,25}U_{0,75}O₂.

Comme cela était attendu, les valeurs de $R_{L,2}$ reportées dans le Tableau 12 indiquent que la vitesse de dissolution augmente avec la concentration initiale de l'acide, traduisant l'impact simultané de l'augmentation de l'activité des protons, des nitrates et de HNO₃ sur la vitesse de dissolution (réaction (23)). Par ailleurs et comme attendu, les vitesses déterminées lors de l'étape 4, $R_{L,4}$, sont supérieures à celles relevées au cours de l'étape 2. À titre d'exemple, les vitesses mesurées atteignent $R_{L,2} = 3,3 \times 10^{-1} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ et $R_{L,4} = 35 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ dans HNO₃ 2 mol.L⁻¹ soit une augmentation de deux ordres de grandeurs pour la vitesse de dissolution entre les étapes 2 et 4 en milieu HNO₃ 2 mol.L⁻¹. Cette différence se réduit à un facteur 5 dans HNO₃ 4 mol.L⁻¹ ($R_{L,2} = 10,26 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ et $R_{L,4} = 56,2 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$). Ainsi, les valeurs de $R_{L,4}$ paraissent moins affectées par la variation de la concentration initiale de l'acide nitrique que les valeurs de $R_{L,2}$. Par ailleurs, les concentrations de HNO₂ mesurées au cours de l'étape 4 dans ces deux milieux sont proches avec $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, respectivement dans HNO₃ 2 mol.L⁻¹ et 4 mol.L⁻¹. Ainsi, la vitesse de dissolution mesurée en régime catalysé (étape 4) dépend de façon complexe des concentrations en protons, en nitrates en HNO₃ moléculaire et en HNO₂.

II.2. Influence des ions nitrates

La spéciation de l'azote dans l'acide nitrique a permis d'identifier deux espèces majoritaires, l'acide nitrique moléculaire HNO_3 et les ions nitrate NO_3^- . Plusieurs études ont montré un impact de la concentration en ions nitrate par l'ajout d'un sel de nitrate à la solution d'acide nitrique sur la dissolution de UO_2 [10,17]. Afin de pouvoir étudier indépendamment l'influence de la concentration en ions nitrate et en protons sur la vitesse de dissolution, deux séries d'expériences complémentaires ont donc été menées en fixant la concentration en protons entre 0,1 et 1 mol.L⁻¹ par ajout de HNO_3 et celle en ions nitrate entre 2 et 4 mol.L⁻¹ par ajout de nitrate d'ammonium (Ammonium Nitrate 98% ACS Reagent). Les évolutions de la perte de masse normalisée, $N_L(i)$ et de la perte de masse relative, $\Delta m/m_0$ (%) sont reportées sur la Figure 31 dans le cas de la dissolution d'échantillons frittés de $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$ dans HNO_3 0,1 mol.L⁻¹ + NH_4NO_3 1,9 mol.L⁻¹ et dans HNO_3 0,1 mol.L⁻¹ + NH_4NO_3 3,9 mol.L⁻¹.

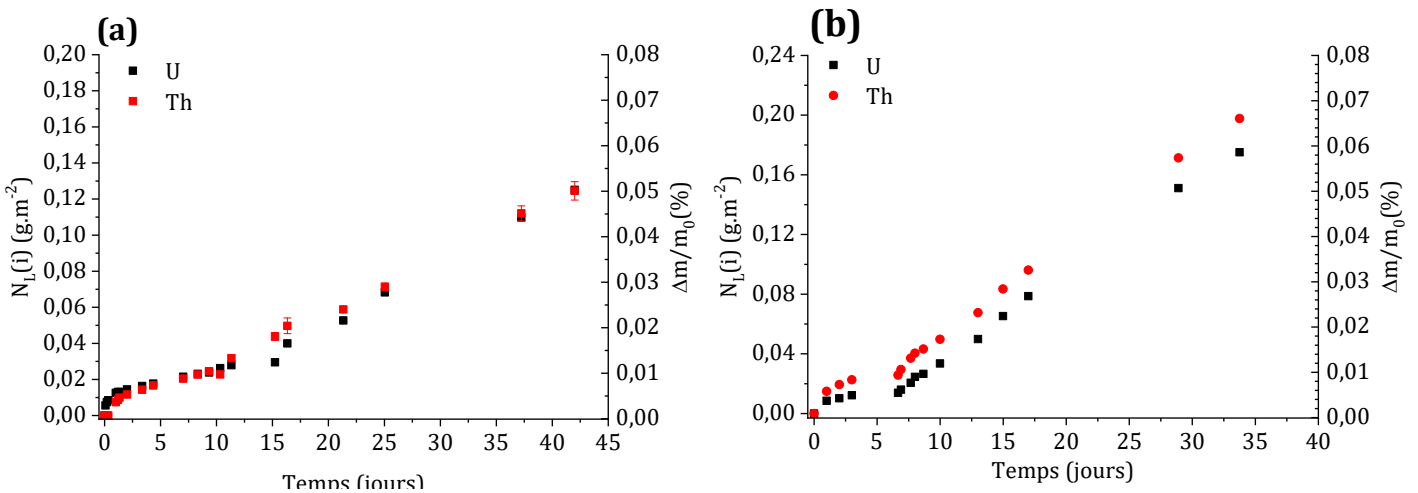


Figure 31. Évolutions de la perte de masse normalisée et de la perte de masse relative relevées lors de la dissolution d'échantillons frittés de $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$ dans HNO_3 0,1 mol.L⁻¹ + NH_4NO_3 1,9 mol.L⁻¹ (a) et dans HNO_3 0,1 mol.L⁻¹ + NH_4NO_3 3,9 mol.L⁻¹ (b).

L'allure des courbes obtenues lors de ces deux expériences de dissolution est conforme à l'étape 2 illustrée sur la Figure 13, même si l'étape 1 peut être aussi observée dans le milieu le moins agressif (HNO_3 0,1 mol.L⁻¹ + NH_4NO_3 1,9 mol.L⁻¹). L'évolution de la perte de masse est linéaire dans les deux cas. La perte de masse relative en fin d'expérience atteint 0,05% et 0,07% dans HNO_3 0,1 mol.L⁻¹ + NH_4NO_3 1,9 mol.L⁻¹ et dans HNO_3 0,1 mol.L⁻¹ + NH_4NO_3 3,9 mol.L⁻¹, respectivement pour des durées de dissolution de 28 et de 27 jours et en conditions statiques. Ces observations soulignent que le comportement de ces deux systèmes diffère des

dissolutions effectuées à concentration totale en azote comparable dans HNO₃ 2 mol.L⁻¹ et 4 mol.L⁻¹ (voir la partie précédente). Afin de compléter cette étude, deux expériences de dissolution de Th_{0,25}U_{0,75}O₂ ont été poursuivies en augmentant la fraction d'ions nitrate provenant de l'acide nitrique. L'acidité a été portée à 1 mol.L⁻¹ tandis que la concentration en ions nitrate a été ajustée à 2 et 4 mol.L⁻¹ par ajout d'un sel de nitrate d'ammonium.

Les vitesses de dissolution normalisées $R_{L,2}(i)$ déterminées lors de la dissolution d'échantillons frittés de Th_{0,25}U_{0,75}O₂ dans l'acide nitrique 0,1 mol.L⁻¹ et 1 mol.L⁻¹ et en présence de nitrate d'ammonium afin de porter la concentration d'ions nitrates à 2 mol.L⁻¹ et 4 mol.L⁻¹ sont rassemblées dans le Tableau 13. Les pertes de masses relatives à chaque étape figurent également dans ce tableau pour chaque condition. Les évolutions de la perte de masse normalisée, $N_L(U)$, et de la perte de masse relative, $\Delta m/m_0$ (%) sont reportées dans la Figure 32 pour des tests de dissolution menés sur des échantillons frittés de Th_{0,25}U_{0,75}O₂ dans HNO₃ 1 mol.L⁻¹ + NH₄NO₃ 1 mol.L⁻¹ (a) et HNO₃ 1 mol.L⁻¹ + NH₄NO₃ 3 mol.L⁻¹ (b).

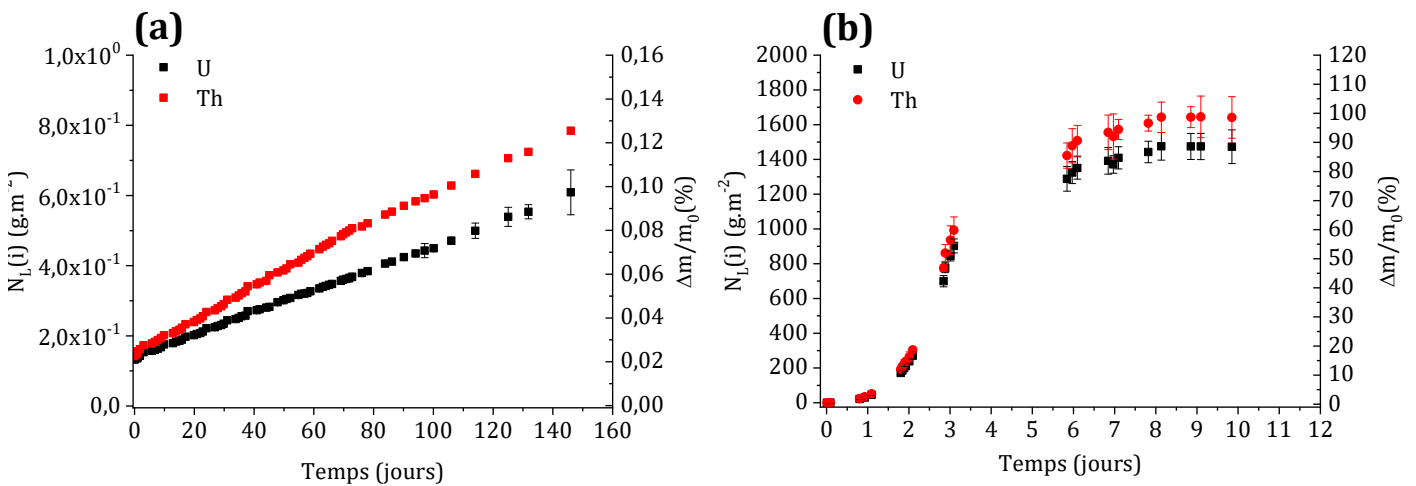


Figure 32. Évolutions de la perte de masse normalisées et de la perte de masse relative de Th_{0,25}U_{0,75}O₂ relevées lors de la dissolution d'échantillons frittés dans HNO₃ 1 mol.L⁻¹ + NH₄NO₃ 1 mol.L⁻¹ (a) et dans HNO₃ 1 mol.L⁻¹ + NH₄NO₃ 3 mol.L⁻¹ (b).

Dans le cas de la dissolution HNO₃ 1 mol.L⁻¹ + NH₄NO₃ 1 mol.L⁻¹ l'évolution de la perte de masse demeure linéaire tout au long de l'expérience, ce qui signifie qu'une augmentation de l'acidité, à cette concentration en ions nitrate, n'a pas d'effet sur la vitesse de dissolution ni sur le mécanisme mis en jeu (Tableau 13). En revanche dans le cas de la dissolution HNO₃ 1 mol.L⁻¹ + NH₄NO₃ 3 mol.L⁻¹, l'allure de la courbe de dissolution est différente. En effet, une accélération très importante de la vitesse de dissolution a été observée. Les étapes 1 et 2 sont ainsi quasiment inobservables et l'étape 3 se met en place rapidement. La courbe obtenue est alors typique de celle observée lors de la dissolution de ces composés dans

l'acide nitrique concentré ($\geq 2 \text{ mol.L}^{-1}$), avec une étape 4 survenant entre 60 et 80% de perte de masse relative. Contrairement aux dissolutions effectuées dans l'acide nitrique, ces expériences ont été effectuées en conditions statiques, ce qui explique les interruptions dans les courbes d'évolution de perte de masse et un raccourcissement des étapes initiales.

Tableau 13. Vitesses de dissolutions normalisées $R_{L,2}(i)$ (exprimées en $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$) déterminées pendant la dissolution des composés frittés $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$ dans l'acide nitrique avec ajout de NH_4NO_3 pour différentes concentrations, pertes de masses relatives à la fin de l'étape 2 et à la fin de l'expérience, rapport $r = R_L(\text{Th}) / R_L(\text{U})$ qui indique le caractère congruent de la dissolution.

Milieu	HNO_3 0,1 mol.L ⁻¹	HNO_3 0,1 mol.L ⁻¹	HNO_3 1 mol.L ⁻¹	HNO_3 1 mol.L ⁻¹
	NH_4NO_3 1,9 mol.L ⁻¹	NH_4NO_3 3,9 mol.L ⁻¹	NH_4NO_3 1 mol.L ⁻¹	NH_4NO_3 3 mol.L ⁻¹
$R_{L,2}(\text{U})$	$(3,1 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$(5,80 \pm 0,07) \times 10^{-3}$	$(3,1 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$6,5 \pm 0,5$
$R_{L,2}(\text{Th})$	$(3,2 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$(6,10 \pm 0,07) \times 10^{-3}$	$(4,3 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$6,1 \pm 0,6$
r	$1,03 \pm 0,05$	$1,05 \pm 0,02$	$1,39 \pm 0,06$	$0,9 \pm 0,1$
$\Delta m/m_0$	0,05 %	0,07 %	0,2 %	0,3 %
	Fin de l'expérience			Fin de l'étape 2
$R_{L,4}(\text{U})$	ND	ND	ND	$(68 - 157) \pm 8$
$R_{L,4}(\text{Th})$	ND	ND	ND	$(81 - 172) \pm 9$
r	ND	ND	ND	$(1,1 - 1,2) \pm 0,1$
$\Delta m/m_0$	ND	ND	ND	50-100%
	Fin de l'expérience			

ND : valeur non déterminée

Comme pour les tests de dissolution menés précédemment, la dissolution apparaît congruente pour l'ensemble des milieux considérés (rapport de congruence compris entre 0,9 et 1,4). Par ailleurs, les vitesses de dissolution de l'uranium et du thorium obtenues pour les deux milieux dont la concentration totale en nitrates atteint 2 mol.L⁻¹ (i.e. HNO₃ 0,1 mol.L⁻¹ + NH₄NO₃ 1,9 mol.L⁻¹ et HNO₃ 1 mol.L⁻¹ + NH₄NO₃ 1 mol.L⁻¹ sont égales ($R_{L,2} = 3,1 \times 10^{-3} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$), mais de deux ordres de grandeur inférieures à celles obtenues dans HNO₃ 2 mol.L⁻¹ ($R_{L,2} = 3,3 \times 10^{-1} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$). En revanche, lors des tests menés avec une concentration totale en nitrates de 4 mol.L⁻¹, une augmentation de la concentration d'acide nitrique de 0,1 mol.L⁻¹ à 1 mol.L⁻¹ conduit à une augmentation de la vitesse de dissolution de trois ordres de grandeurs ($R_{L,2} = 5,8 \times 10^{-3} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ dans HNO₃ 0,1 mol.L⁻¹ + NH₄NO₃ 3,9 mol.L⁻¹ et $R_{L,2} = 6,5 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ dans HNO₃ 1 mol.L⁻¹ + NH₄NO₃ 3 mol.L⁻¹), s'approchant de la vitesse de dissolution mesurée milieu HNO₃ 4 mol.L⁻¹ ($R_{L,2} = 10,26 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$). Ainsi, si l'acidité du milieu et la concentration en ions nitrate sont suffisantes, une fraction de l'acide nitrique peut être substituée par un sel de nitrate sans que cela ne vienne affecter la cinétique de dissolution du solide. L'établissement d'une étape 4 similaire à celle observée dans les dissolutions dans HNO₃ 2 et 4 mol.L⁻¹ a pu être observé lors de la dissolution dans HNO₃ 1 mol.L⁻¹ + NH₄NO₃ 3 mol.L⁻¹. Entre 50% et 100% de perte de masse relative le $R_{L,4}(U)$ est compris entre 68 et 157 g.m⁻².j⁻¹, la valeur numérique précise étant difficilement accessible compte tenu de l'allure de la courbe de perte de masse et de l'évolution potentielle de la surface réactive à ce stade de dissolution. La vitesse normalisée est néanmoins proche de celle estimée dans HNO₃ 4 mol.L⁻¹ pour un avancement de dissolution comparable ($R_{L,4}(U) = 56 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$). L'écart entre ces valeurs peut être également attribué à l'utilisation de conditions statiques dans l'expérience avec ajout d'ions nitrate a priori plus favorables à l'accumulation d'espèces catalytiques.

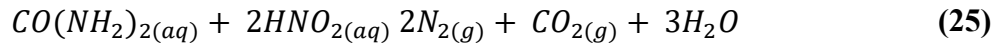
II.3. Influence de la concentration en acide nitreux

L'étude bibliographique relative à la dissolution en milieu nitrique des solides à base d'uranium a permis d'établir le caractère autocatalytique de cette réaction de dissolution. Néanmoins, l'espèce responsable de ce phénomène n'est pas encore parfaitement identifiée à ce jour, même si le rôle de l'acide nitreux, HNO₂ paraît prépondérant. Afin de mettre en évidence l'impact de cette espèce sur la cinétique et sur le mécanisme de dissolution, des expériences de dissolution ont été définies en développant 3 méthodes :

- Dosage de la concentration de HNO₂ au cours des tests de dissolution en milieu nitrique (méthode présentée dans ce chapitre, partie II.1) ;
- Ajout d'un agent antinitreux au sein de la solution d'acide nitrique ;
- Ajout de HNO₂ au sein de la solution d'acide nitrique.

II.3.1. Ajout d'un agent antinitreux

L'étude bibliographique a mis en évidence le rôle supposé de l'acide nitreux dans le phénomène d'autocatalyse lors de la dissolution de composés uranifères en milieu nitrique. Une expérience de dissolution a été réalisée en milieu nitrique en présence d'un agent antinitreux (i.e. l'urée) afin d'éliminer HNO₂ du milieu réactionnel [18,19] selon la réaction (25) :



Dans ce but, une solution d'urée de concentration égale à 5×10^{-3} mol.L⁻¹ a été préparée par dissolution de 0,300g d'urée (ACS Reagent Ph Eur.) dans HNO₃ 2 mol.L⁻¹. L'évolution des concentrations en uranium, thorium et acide nitreux mesurées en solution lors de la dissolution d'une pastille frittée de Th_{0,25}U_{0,75}O₂ dans HNO₃ 2 mol.L⁻¹ en présence d'urée est représentée sur la Figure 33 (a), tandis que l'évolution de la perte de masse relative et de la perte de masse normalisée est représentée sur la Figure 33 (b).

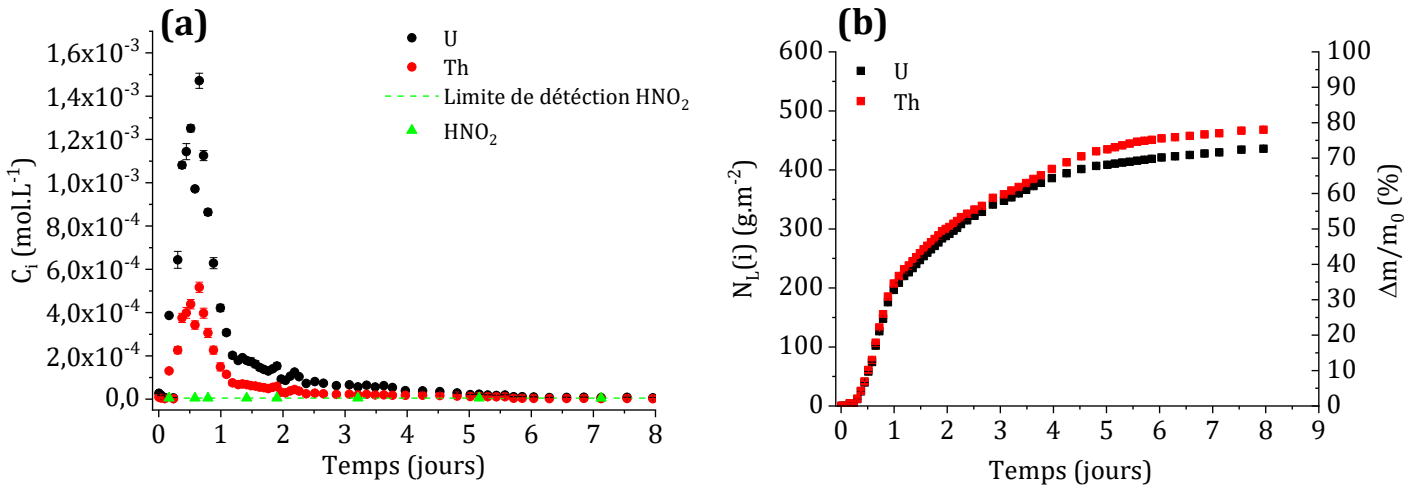


Figure 33. Évolution des concentrations en uranium, en thorium et en acide nitreux (a) et évolutions de la perte de masse normalisées et de la perte de masse relative (b) relevées lors de la dissolution d'une pastille frittée de Th_{0,25}U_{0,75}O₂ dans HNO₃ 2 mol.L⁻¹ en présence d'urée.

Les concentrations de HNO_2 en présence d'urée se sont révélées inférieures à la limite de détection de la méthode utilisée (1,5 ppm). Bien que les concentrations à l'interface solide/solution soient impossibles à mesurer, l'absence de HNO_2 au sein de la solution valide le choix de l'urée en tant qu'agent antinitreux.

Les résultats reportés sur la Figure 34 permettent de comparer les deux expériences menées en présence et en l'absence d'agent antinitreux, dans les mêmes conditions d'acidité et de concentration en ions nitrates (i.e. HNO_3 2 mol.L⁻¹). Les vitesses de dissolution normalisées $R_{L,2(i)}$ associées à chaque expérience, les pertes de masses relatives correspondant à chaque étape ainsi que les rapports de congruence sont reportés dans le Tableau 14. Sur la Figure 34, il apparaît que les deux courbes sont superposées pour les étapes 2 et 3 indiquant alors que la vitesse de dissolution augmente de manière significative malgré l'absence de HNO_2 . Ce résultat souligne que l'augmentation de la vitesse de la réaction dans l'étape 3 n'est pas reliée directement à la présence de HNO_2 en solution. En revanche, une nette différence survient en présence d'urée au-delà d'une perte de masse relative de 50%.

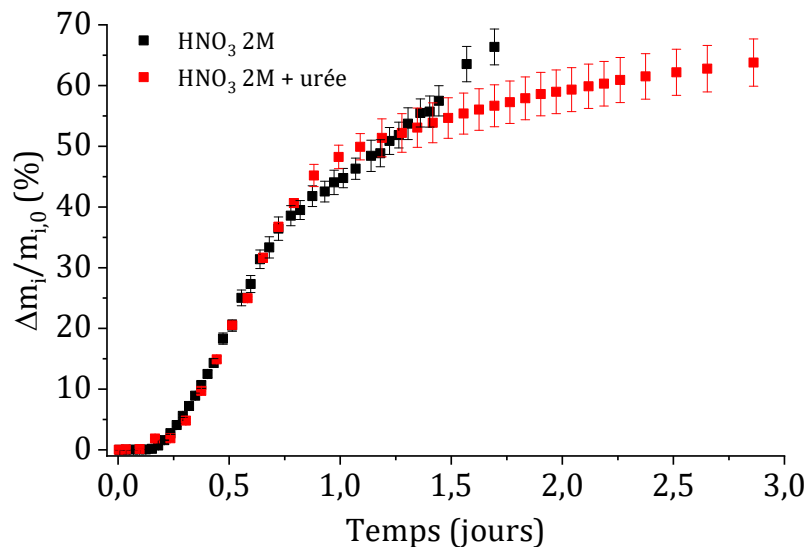


Figure 34. Comparaison des pertes de masse mesurées lors de la dissolution d'échantillons frittés de $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$ dans HNO_3 2 mol.L⁻¹ en absence et en présence d'urée à 5×10^{-3} mol.L⁻¹.

Tableau 14. Vitesses de dissolutions normalisées $R_{L,2}(i)$ et $R_{L,4}(i)$ (exprimées en $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$) déterminées lors de la dissolution des échantillons frittés de $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$ dans l'acide nitrique $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ avec/sans ajout d'urée. Pertes de masses relatives correspondant à chaque étape et rapports de congruence $r = R_L(\text{Th}) / R_L(\text{U})$ associés.

	$\text{HNO}_3 \text{ 2 mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{HNO}_3 \text{ 2 mol}\cdot\text{L}^{-1} + \text{Urée}$ $5 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
$R_{L,2}(\text{U})$	$(3,3 \pm 0,3) \times 10^{-1}$	$(5,4 \pm 0,1) \times 10^{-1}$
$R_{L,2}(\text{Th})$	$(2,4 \pm 0,2) \times 10^{-1}$	$(5,1 \pm 0,2) \times 10^{-1}$
R	$0,7 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,3$
$\Delta m/m_0$ (fin étape 2)	0,1 %	0,15 %
$R_{L,4}(\text{U})$	35 ± 2	$2,50 \pm 0,02$
$R_{L,4}(\text{Th})$	56 ± 2	$2,66 \pm 0,03$
R	$0,87 \pm 0,06$	$0,94 \pm 0,01$
$\Delta m/m_0$ (fin de l'expérience)	60 %	75 %

À perte de masse relative égale, il paraît justifié de faire l'hypothèse que la surface des deux pastilles étudiées dans ces deux expériences est équivalente. Ce postulat permet de comparer les deux vitesses de dissolution normalisées $R_{L,4}(i)$ (Tableau 14) mesurées avec et sans ajout d'urée. La vitesse de dissolution relevée dans l'acide nitrique $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ lors de l'étape 4 (soit en présence de $3 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ d' HNO_2) atteint $R_{L,4}(\text{U}) = 35 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ contre un $R_{L,4}(\text{U}) = 2,50 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ en présence d'urée. L'ajout d'urée induit donc un ralentissement d'un facteur 14 sur la vitesse de dissolution estimée lors de l'étape 4. Ce résultat indique un impact non-négligeable de HNO_2 sur la vitesse de dissolution en régime catalysé, même si une accélération de la vitesse de dissolution est observée malgré la présence de l'agent antinitreux. La différence de vitesse mesurée en présence d'urée entre les étapes 2 et 4 pourrait être uniquement attribuée à l'augmentation de la surface réactive de l'échantillon. En faisant cette hypothèse, le facteur 5 observé entre les vitesses $R_{L,2}$ et $R_{L,4}$ correspondrait à l'augmentation de la surface réactive enregistrée entre 50 et 75 % de perte de masse relative. Il est néanmoins difficile d'établir si cette évolution de surface est pilotée uniquement par l'avancement de la dissolution en régime non catalysé, ou si l'action de l'agent antinitreux étant limitée à la surface

externe de l'échantillon n'empêche pas le développement du mécanisme de dissolution catalysé à l'intérieur de la pastille.

II.3.2. Ajout de HNO₂

L'expérience menée en présence d'un agent antinitreux a permis de souligner l'impact de HNO₂ sur les vitesses de dissolution des échantillons frittés de Th_{0,25}U_{0,75}O₂ en régime catalysé (étape 4). Toutefois, cet effet se manifeste pour un avancement important de la dissolution (i.e. une perte de masse relative > 50%) ce qui indique l'existence probable d'un seuil de concentration en HNO₂ pour que l'accélération de la vitesse de dissolution soit significative. D'autre part, à ce stade d'avancement important de la dissolution, la surface réactive du solide n'est pas connue. Dans ces conditions, l'évaluation de la vitesse de dissolution normalisée nécessaire à la comparaison des différentes expériences est impossible.

Toutefois, ce problème peut être contourné en déterminant la vitesse de dissolution dans un domaine où la surface réactive est proche de la surface réactive initiale. L'ajout de NaNO₂ à une solution de HNO₃ 1 mol.L⁻¹ est la solution retenue afin de maintenir une concentration en HNO₂ suffisamment élevée tout en demeurant dans un domaine où la variation de la surface reste modérée. Cette méthode permet de quantifier l'impact de la concentration en HNO₂ sur la vitesse de dissolution normalisée et de mieux cerner la valeur de concentration en HNO₂ au-delà de laquelle l'accélération de la dissolution devient significative. Après s'être assuré de la stabilité dans le temps des solutions chargées en HNO₂ (cf. Chapitre II), plusieurs expériences ont été menées en conditions dynamiques sur des pastilles frittées de Th_{0,25}U_{0,75}O₂ en utilisant différentes solutions de HNO₃ 1 mol.L⁻¹ contenant 5×10^{-4} mol.L⁻¹, 1×10^{-3} mol.L⁻¹ et 2×10^{-3} mol.L⁻¹ de HNO₂. La concentration en HNO₂ a été mesurée au sein de la solution de dissolution après dissolution d'un sel de nitrite NaNO₂ (Sodium Nitrite 97+% ACS Reagent). L'évolution des concentrations en uranium, en thorium et en acide nitreux au sein de la solution est présentée sur la Figure 35 pour les 3 concentrations de HNO₂ considérées.

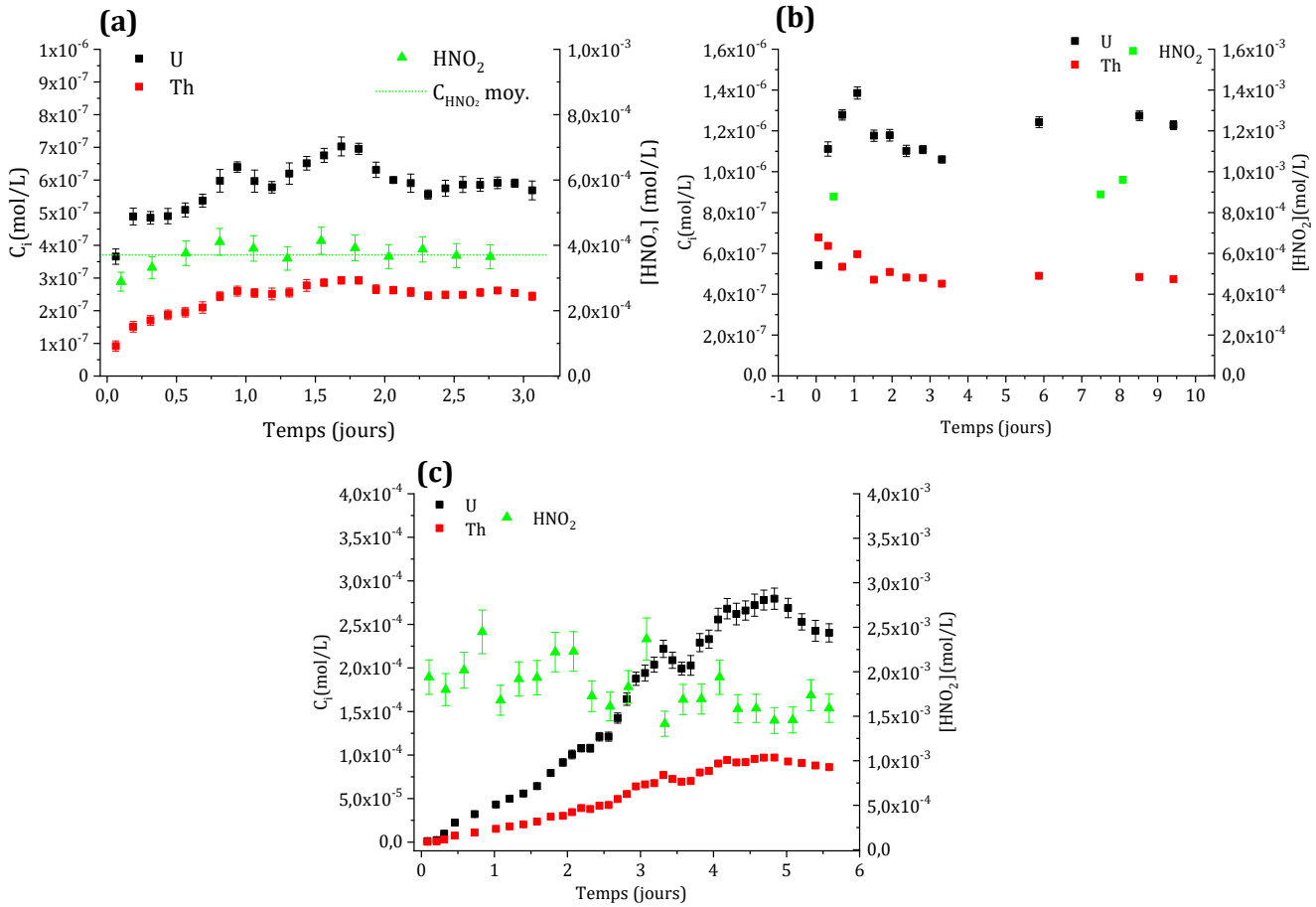


Figure 35. Évolutions des concentrations en uranium, en thorium et en acide nitreux relevées lors de la dissolution de Th_{0,25}U_{0,75}O₂ dans HNO₃ 1 mol.L⁻¹ avec ajout de HNO₂ égal à 5 × 10⁻⁴ mol.L⁻¹ (a), 1 × 10⁻³ mol.L⁻¹ (b) et 2 × 10⁻³ mol.L⁻¹ (c). Ces dissolutions ont été réalisées en conditions dynamiques.

Les expériences menées en conditions dynamiques et en présence de concentrations de HNO₂ égales à 5 × 10⁻⁴ mol.L⁻¹ et à 1 × 10⁻³ mol.L⁻¹ présentent des comportements similaires. Les concentrations en uranium et en thorium demeurent constantes pour toute la durée des expériences, ce qui permet de mesurer des vitesses de dissolution. En revanche lorsque le milieu de dissolution contient 2 × 10⁻³ mol.L⁻¹ de HNO₂, les concentrations en uranium et en thorium augmentent jusqu'à une perte de masse relative de 20 à 25%. Dans ces conditions, il est impossible de mesurer une vitesse de dissolution normalisée compte tenu d'un avancement trop important de la réaction de dissolution (Figure 35 (c)). Par ailleurs, pour les trois expériences menées, la concentration en HNO₂ moyenne demeure constante et inférieure de 10 à 20 % à celle fixée par dissolution de NaNO₂ dans HNO₃. Cela confirme la stabilité de cette espèce dans les conditions de l'expérience. L'évolution des pertes de masses normalisées et relatives ainsi

que les vitesses de dissolution mesurées dans les trois expériences sont présentées sur la Figure 36. Il est important de comprendre ici que les vitesses de dissolution déterminées dans le premier régime permanent (étape 2) correspondent à des vitesses mesurées en régime catalysé grâce à l'ajout de concentrations de HNO₂ du même ordre de grandeur que celles mesurées précédemment lors de la dissolution de ces composés pendant l'étape 3 (Figure 30).

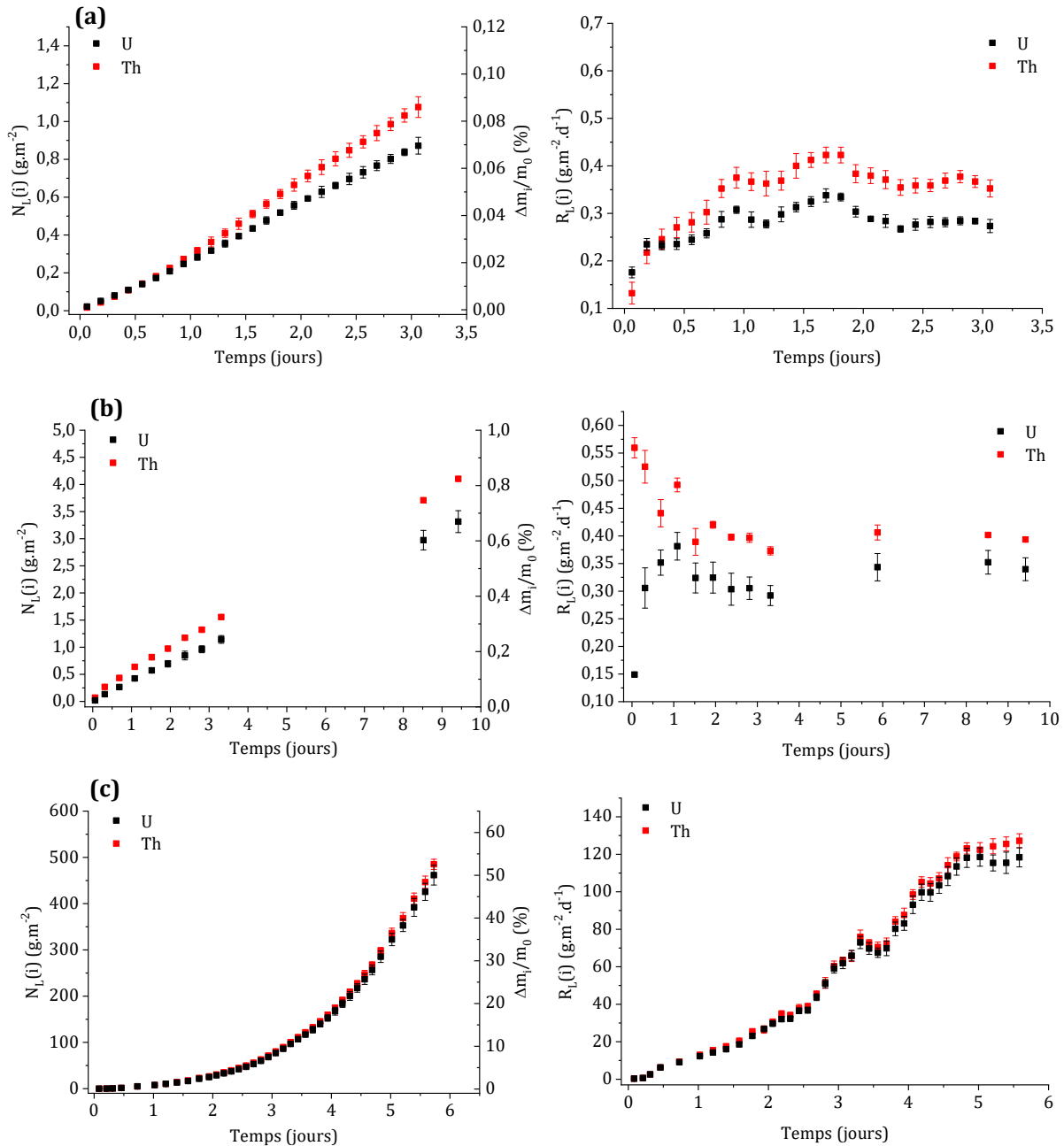


Figure 36. Évolutions des pertes de masses normalisées et des vitesses de dissolution normalisées $R_L(i)$ relevées lors de la dissolution de Th_{0,25}U_{0,75}O₂ dans HNO₃ 1 mol.L⁻¹ avec ajout de HNO₂ égal à 5 × 10⁻⁴ mol.L⁻¹ (a), 1 × 10⁻³ mol.L⁻¹ (b) et 2 × 10⁻³ mol.L⁻¹ (c).

Les concentrations constantes en uranium et en thorium reportées pour les expériences menées avec des concentrations de HNO₂ de 5×10^{-4} mol.L⁻¹ et de 1×10^{-3} mol.L⁻¹ ont permis d'accéder aux pertes de masse normalisées cumulées ainsi qu'aux vitesses de dissolution normalisées $R_{L,2}$. En effet, dans ces deux milieux, les pertes de masses relatives atteignent respectivement 0,08% et 0,6%, ce qui demeure inférieur aux limites pour lesquelles une évolution significative de la surface réactive est observée. En outre, dans le cas de l'expérience menée avec une concentration en HNO₂ égale à 2×10^{-3} mol.L⁻¹, la vitesse de dissolution normalisée a été déterminée sur un intervalle restreint permettant de garantir une faible évolution de la surface réactive, c'est-à-dire en-deçà de 2% de perte de masse relative. Les variations de concentrations observées dans ce domaine permettent d'expliquer l'incertitude élevée associée à la valeur de $R_{L,2}$. Au-delà, la réaction de dissolution produit également de l'acide nitreux, la concentration produite par la dissolution est cependant trop faible par rapport à la concentration imposée pour pouvoir être détectée. La surface réactive augmente également ce qui explique l'allure de la courbe des pertes de masses. Toutes les vitesses sont reportées dans le Tableau 15.

Tableau 15. Vitesses de dissolution normalisées $R_{L,2}(i)$ (exprimées $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$) déterminées pendant la dissolution des composés frittés Th_{0,25}U_{0,75}O₂ dans l'acide nitrique 1 mol.L⁻¹ avec ajout de HNO₂ à différentes concentrations. Les pertes de masses relatives correspondant à chaque étape figurent également dans ce tableau pour chaque condition, ainsi que le rapport de congruence $r = R_L(\text{Th}) / R_L(\text{U})$.

	HNO ₃ 1 mol.L ⁻¹ +			
	HNO ₂ 5 × 10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹	HNO ₂ 1 × 10 ⁻³ mol.L ⁻¹	HNO ₂ 2 × 10 ⁻³ mol.L ⁻¹	---
$R_{L,2}(\text{U})$	$(2,94 \pm 0,04) \times 10^{-1}$	$(3,3 \pm 0,1) \times 10^{-1}$	5 ± 1	$(9,2 \pm 0,9) \times 10^{-2}$
$R_{L,2}(\text{Th})$	$(3,77 \pm 0,07) \times 10^{-1}$	$(4,2 \pm 0,2) \times 10^{-1}$	5 ± 1	$(1,04 \pm 0,09) \times 10^{-1}$
r	1,28 ± 0,03	1,28 ± 0,07	1,0 ± 0,3	1,1 ± 0,1
$\Delta m/m_0$	0,08 %	0,6 %	1,5 %	0,56 %

Comme c'est le cas dans l'acide nitrique, les tests de dissolution effectués ici montrent que la dissolution est congruente. Par ailleurs, les trois expériences menées en présence d'un ajout de HNO₂ montrent que les vitesses de dissolution obtenues, $R_{L,2}$, sont systématiquement supérieures à la valeur obtenue sans ajout de HNO₂ (i.e. $R_{L,2} = 9,2 \times 10^{-2}$ $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ dans HNO₃ 1 mol.L⁻¹). Elles se rapprochent de celles déterminées dans HNO₃ 2 mol.L⁻¹ ($R_{L,2} = 3,3 \times 10^{-1}$

g.m⁻².j⁻¹) dans le cas des ajouts de 5×10^{-4} mol.L⁻¹ et de 1×10^{-3} mol.L⁻¹, et même dans HNO₃ 4 mol.L⁻¹ (R_{L,2} = 10,26 g.m⁻².j⁻¹) lors d'un ajout de 2×10^{-3} mol.L⁻¹.

De plus, l'interruption de l'expérience menée en présence de 2×10^{-3} mol.L⁻¹ de HNO₂ a permis de réaliser des observations du solide à l'issue de son altération. Ainsi, les micrographies présentées sur la Figure 37 correspondent à des pastilles dissoutes dans HNO₃ 1 mol.L⁻¹ en présence de 2×10^{-3} mol.L⁻¹ de HNO₂ et dans HNO₃ 2 mol.L⁻¹ pour des taux d'avancement de 53% et 52,6%, respectivement.

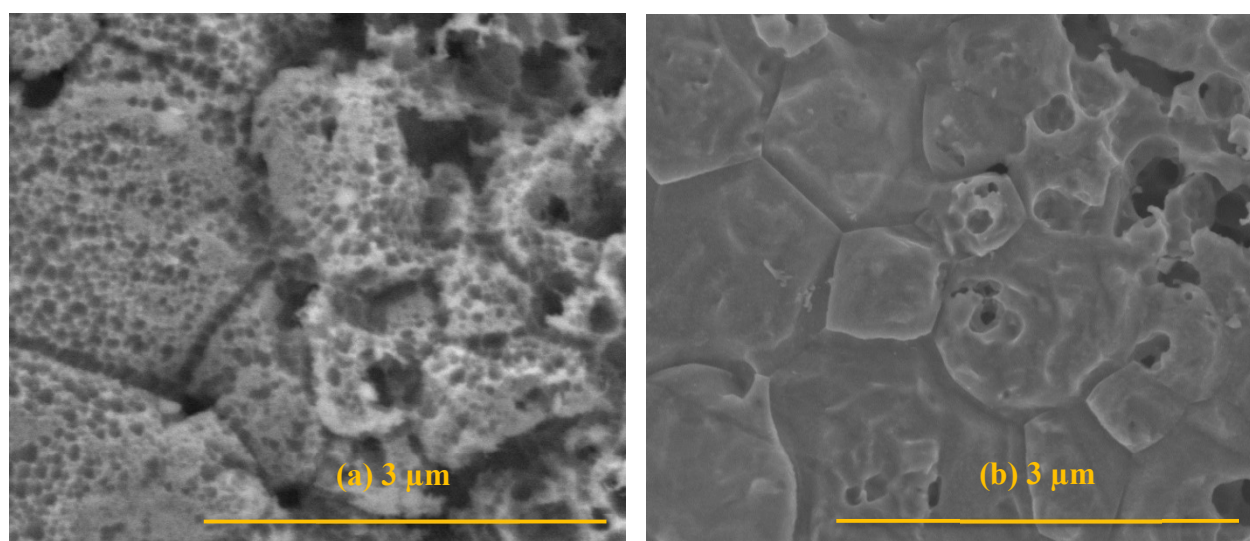


Figure 37. Micrographies présentant la microstructure d'échantillons frittés à l'issue de leur dissolution (pertes de masse relatives comparables de 53%) dans HNO₃ 1 mol.L⁻¹ en présence d'un ajout de HNO₂ 2×10^{-3} mol.L⁻¹ (a) et dans HNO₃ 2 mol.L⁻¹ (b)

À perte de masse relative équivalente, la micrographie présentée Figure 37 (a) montre une évolution microstructurale de la pastille dissoute en présence de HNO₂ différente de celle observée après dissolution dans l'acide nitrique seul. En effet, même s'il est possible d'observer des puits de corrosion intra-granulaires pour les deux échantillons, ceux-ci sont nettement plus nombreux en présence de HNO₂ et recouvrent la quasi-totalité des grains. Ces puits de corrosion sont également parfaitement visibles tout le long des joints de grains. En comparaison, la surface des grains paraît avoir été attaquée de manière uniforme dans HNO₃ 2 mol.L⁻¹ et en absence d'HNO₂ ajouté. Ce type d'évolution microstructurale a également été observée sur UO₂ par T. Cordara [20] lors d'une dissolution oxydante en milieu acide nitrique (HNO₃ 1 mol.L⁻¹ - 60°C). Dans le cas de l'ajout de HNO₂, ces observations, se rapprochent des résultats obtenus dans le domaine de la corrosion des métaux avec les phénomènes de piqûres importants, confirmant ainsi le caractère oxydant de HNO₂.

II.4. Influence de la composition chimique de l'échantillon

La dissolution oxydante des matériaux est liée d'une part à la présence d'espèces oxydantes au sein du milieu réactionnel (telles que HNO₃, HNO₂) mais également d'une espèce à oxyder ce qui est le cas de l'uranium (IV) dans cette étude. En faisant varier la composition chimique des matériaux, un impact important de la chimie redox sur la durabilité chimique des échantillons peut être mis en évidence. Pour vérifier ce point, des tests de dissolution ont été réalisés en milieu HNO₃ 2 et 4 mol.L⁻¹ sur des pastilles frittées de Th_{0,75}U_{0,25}O₂. En raison du caractère très réfractaire à la dissolution attendu pour de tels composés [3,21], ces tests ont été effectués en conditions statiques pour permettre l'accumulation des éléments relâchés à l'intérieur du réacteur et ainsi faciliter la détermination des concentrations élémentaires. Les évolutions des pertes de masse normalisées et relatives relevées lors de la dissolution d'échantillons frittés de Th_{0,75}U_{0,25}O₂ dans HNO₃ 2 mol.L⁻¹ et HNO₃ 4 mol.L⁻¹ sont reportées sur la Figure 38.

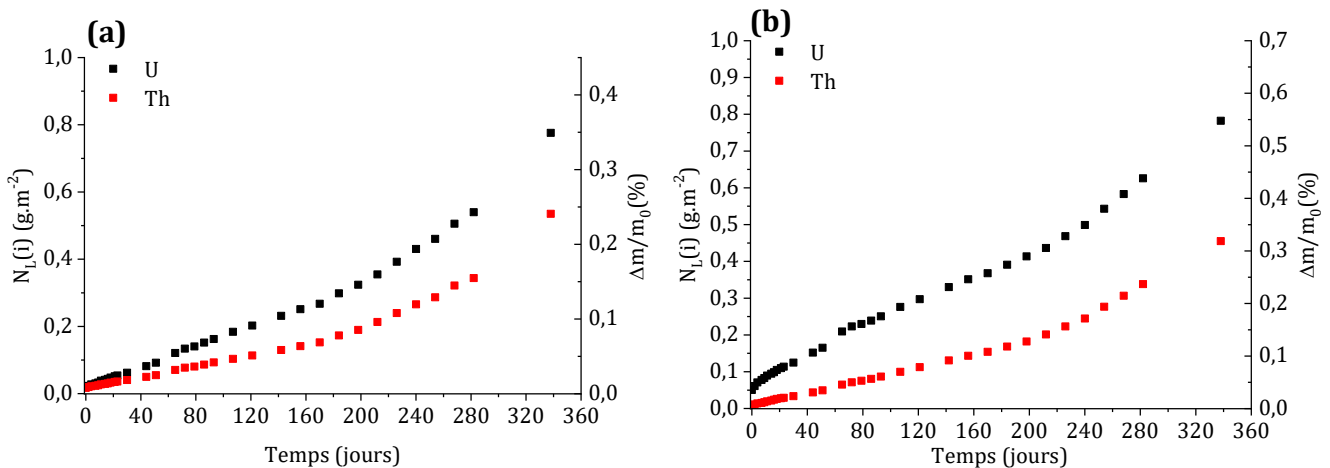


Figure 38. Évolutions des pertes de masse normalisées et des pertes de masse relatives obtenues lors de la dissolution d'échantillons frittés de Th_{0,75}U_{0,25}O₂ dans HNO₃ 2 mol.L⁻¹ (a) et dans HNO₃ 4 mol.L⁻¹ (b).

Les résultats obtenus pour les solutions solides enrichies en thorium présentent un comportement totalement différent de ceux relevés pour des solides riches en uranium. En effet malgré des temps de dissolution très longs (environ un an), la perte de masse relative atteint 0,3% et 0,5% dans HNO₃ 2 mol.L⁻¹ et 4 mol.L⁻¹, respectivement. Par ailleurs, les vitesses de dissolution commencent à augmenter au-delà de 0,1% et 0,4% pour les deux expériences probablement en raison de l'évolution de la surface réactive. Pour rappel, l'évolution de la surface réactive sur les solutions solides Th_{0,25}U_{0,75}O₂ survient aux alentours de 2% de perte de

masse. Il est possible d'avancer que le mécanisme de dissolution étant différent, l'évolution de surface réactive n'est pas comparable dans les deux systèmes étudiés ici.

Afin de souligner l'impact de HNO₂ sur le mécanisme de dissolution, une expérience de dissolution sur le même matériau a été conduite dans les conditions HNO₃ 2 mol.L⁻¹ en présence d'un ajout de HNO₂ 1 × 10⁻³ mol.L⁻¹. La Figure 39 présente les évolutions des pertes de masse normalisées et relatives relevées lors de la dissolution d'échantillons frittés de Th_{0,75}U_{0,25}O₂ dans HNO₃ 2 mol.L⁻¹ en présence d'une concentration de HNO₂ 1 × 10⁻³ mol.L⁻¹.

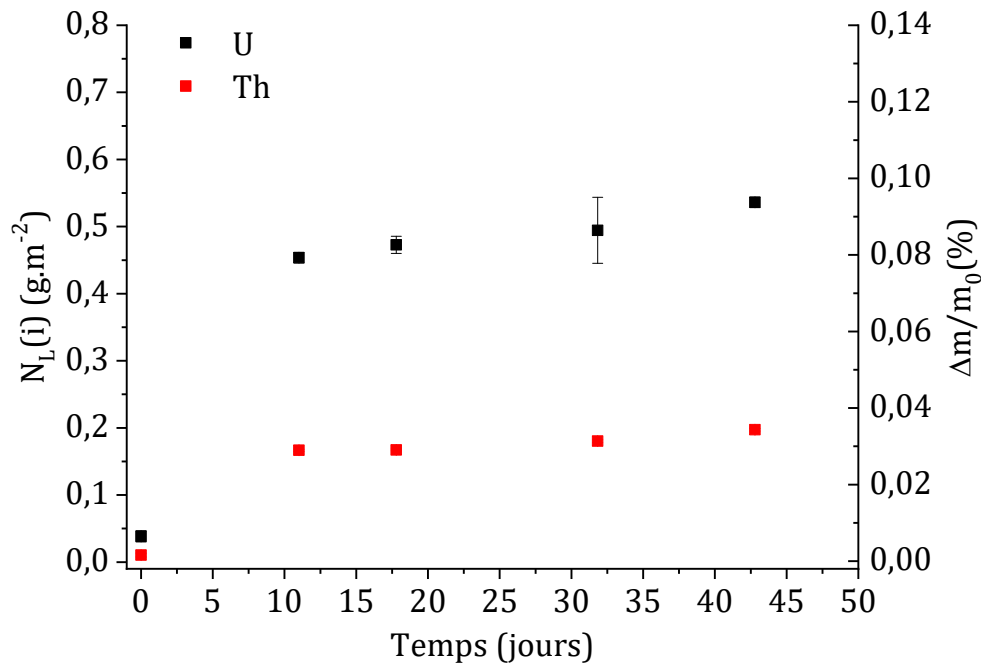


Figure 39. Évolutions des pertes de masse normalisées et des pertes de masse relatives relevées lors de la dissolution d'échantillons frittés de Th_{0,75}U_{0,25}O₂ dans HNO₃ 2 mol.L⁻¹ en présence d'un ajout de HNO₂ 1 × 10⁻³ mol.L⁻¹.

Cette expérience permet de mettre en évidence un comportement singulier de cette solution solide dans ces conditions expérimentales. En effet, comme dans les autres expériences, la vitesse de dissolution normalisée calculée à partir du relâchement en uranium est nettement supérieure à celle relevée pour le thorium. Toutefois, l'écart entre les deux éléments est plus important, comme l'indique les pertes de masses relatives qui atteignent 0,1% et 0,03%, respectivement pour l'uranium et le thorium. Sur ces composés, riches en thorium, la présence de phases minoritaires légèrement enrichies en uranium pourrait expliquer cet écart, étant donné l'avancement de dissolution très faible atteint lors de ces expériences. Les vitesses

de dissolution normalisées, $R_{L,2}$, déterminées à partir de ces trois expériences sont reportées dans le Tableau 16. Ces vitesses ont été mesurées lors du régime permanent survenant après le pulse initial, soit entre 40 et 180 jours pour la dissolution dans HNO₃ 2 mol.L⁻¹ ; entre 40 et 200 jours pour la dissolution dans HNO₃ 4 mol.L⁻¹ et entre 10 et 45 jours pour la dissolution dans HNO₃ 2 mol.L⁻¹ en présence d'un ajout de HNO₂ 1 × 10⁻³ mol.L⁻¹.

Tableau 16. Vitesses de dissolution normalisées $R_{L,2}(i)$ (exprimées en g.m⁻².j⁻¹) obtenues lors de la dissolution des échantillons frittés de Th_{0,75}U_{0,25}O₂ dans HNO₃ 2 mol.L⁻¹, dans HNO₃ 4 mol.L⁻¹ et dans HNO₃ 2 mol.L⁻¹ en présence d'un ajout de HNO₂ 1 × 10⁻³ mol.L⁻¹. Pertes de masses relatives et rapports de congruence $r = R_L(\text{Th}) / R_L(\text{U})$ associés.

	HNO ₃ 2 mol.L ⁻¹	HNO ₃ 4 mol.L ⁻¹	HNO ₃ 2 mol.L ⁻¹ + HNO ₂ 1×10 ⁻³ mol.L ⁻¹
$R_{L,2}(\text{U})$	$(1,50 \pm 0,03) \times 10^{-3}$	$(1,80 \pm 0,03) \times 10^{-3}$	$(2,58 \pm 0,07) \times 10^{-3}$
$R_{L,2}(\text{Th})$	$(8,0 \pm 0,3) \times 10^{-4}$	$(9,0 \pm 0,2) \times 10^{-4}$	$(1,0 \pm 0,2) \times 10^{-3}$
r	0,54 ± 0,03	0,50 ± 0,01	0,38 ± 0,08
$\Delta m/m_0$	0,1 %	0,45 %	0,1 %

Les vitesses de dissolution mesurées dans ces conditions sur Th_{0,75}U_{0,25}O₂ sont inférieures à celles mesurées sur Th_{0,25}U_{0,75}O₂, ce qui est en bon accord avec la littérature [3,21]. La vitesse de dissolution du thorium n'est pas impactée par les variations de concentrations en HNO₃ ou l'ajout de HNO₂, alors que la vitesse de dissolution de l'uranium l'est faiblement.

II.5. Établissement des lois de vitesses

Les résultats obtenus lors de la dissolution des composés Th_{0,25}U_{0,75}O₂ dans HNO₃ à différentes concentrations ont permis d'observer que l'augmentation de la concentration initiale en HNO₃ conduisait à une augmentation de la vitesse de dissolution $R_{L,2}(i)$. L'étude bibliographique réalisée dans le chapitre précédent a montré qu'en régime non catalysé, la vitesse de dissolution r_{nc} (dont la valeur numérique correspond ici à $R_{L,2}$) dépend principalement de l'activité en proton et de l'activité d'une espèce oxydante présente en milieu acide nitrique,

sans que cette espèce soit clairement identifiée. Il peut s'agir des ions nitrate ou de l'acide nitrique non dissocié HNO₃ selon l'équation (26) [22–24].

$$r_{nc} = k_H(H^+)^n + k_{nc}(ox)^m \quad (26)$$

Où k_H représente la constante de vitesse du mécanisme de dissolution par le proton, exprimé en g.m⁻².j⁻¹

k_{nc} représente la constante de vitesse du régime non catalysé, exprimé en g.m⁻².j⁻¹

(H⁺) l'activité en proton

n l'ordre partiel de la réaction par rapport au proton

(ox) l'activité en espèce oxydante

m l'ordre partiel par rapport à l'espèce oxydante

Afin de dissocier l'impact du proton et de l'espèce oxydante, des résultats de dissolution des composés Th_{0,25}U_{0,75}O₂ tirées de la thèse de F. Tocino ont été utilisés [12]. Ces dissolutions, entreprises dans l'acide chlorhydrique permettent de calculer les paramètres cinétiques de la loi de vitesse suivante :

$$r_H = k_H(H^+)^n \quad (27)$$

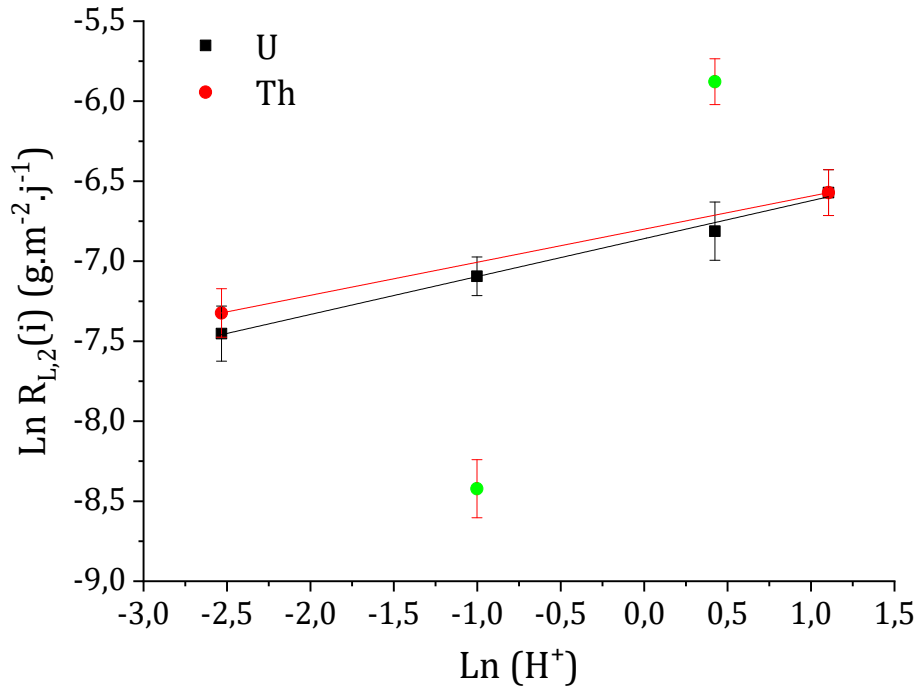


Figure 40. Variations de $\text{Ln } R_{L,2}(i)$ en fonction de $\text{Ln } (H^+)$ (l'activité en protons) obtenues lors de tests de dissolution d'échantillons frittés de $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$ réalisés dans $\text{HCl } 0,1 - 0,5 - 2 - 4 \text{ mol.L}^{-1}$. Les lignes continues représentent les régressions linéaires obtenues à partir de ces données. Les points verts ne sont pas pris en compte dans la régression linéaire, ils correspondent à des $R_{L,2}(\text{Th})$ aberrants, liés à des concentrations en Th trop faibles pour être mesurées par ICP-OES.

Les paramètres cinétiques déterminés pour l'uranium par régression linéaire selon l'équation (27) sont présentés dans le Tableau 17.

Tableau 17. Valeurs des paramètres cinétiques déterminés pour l'uranium par régression linéaire lors de tests de dissolution d'échantillons frittés de $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$ en milieu acide chlorhydrique ($0,1 - 0,5 - 2 - 4 \text{ mol.L}^{-1}$).

	$k_H \text{ (g.m}^{-2}\text{.j}^{-1}\text{)}$	N	R^2	Domaine de validité
H^+	$(1,050 \pm 0,003) \times 10^{-3}$	$0,24 \pm 0,01$	0,99	$\text{HCl } 0,1 - 4 \text{ mol.L}^{-1}$

L'ordre partiel fractionnaire indique que la dissolution est contrôlée cinétiquement par un phénomène de surface, ce qui est conforme à la littérature [12,21,26,27]. L'impact du proton sur les vitesses de dissolution obtenues en milieu nitrique est supposé être correctement décrit par cette expression établie en milieu chlorhydrique.

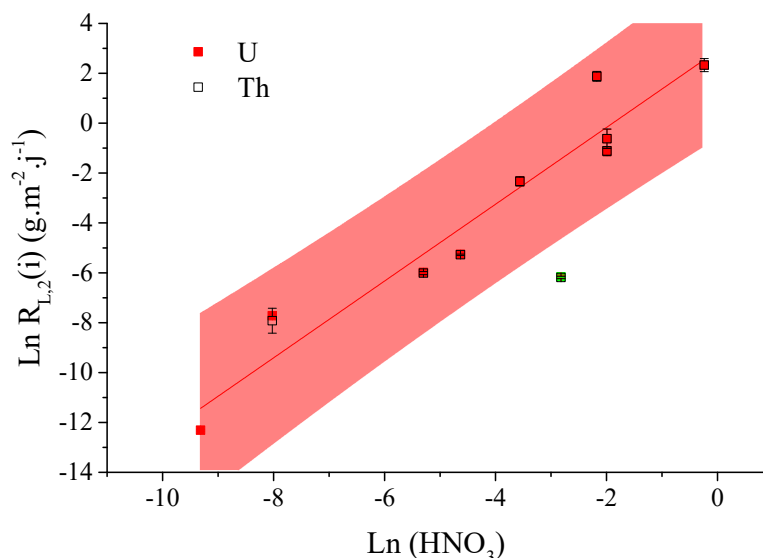


Figure 42. Variation de $\text{Ln } R_{L,2}(i)$ en fonction de $\text{Ln (HNO}_3\text{)}$ (activité en acide nitrique moléculaire) obtenue lors de tests de dissolution d'échantillons frittés de $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$ réalisés dans HNO_3 0,05 – 0,1 – 1 – 2 – 4 mol.L⁻¹, dans HNO_3 2 mol.L⁻¹ avec ajout d'urée, dans HNO_3 0,1 mol.L⁻¹ avec ajout de NaNO_3 1,9 – 3,9 mol.L⁻¹ et dans HNO_3 1 mol.L⁻¹ avec ajout de NaNO_3 1 – 3 mol.L⁻¹. Les points verts ne sont pas pris en compte dans la régression linéaire. La zone rouge correspond à l'intervalle de confiance du modèle à 95%.

Sur la Figure 41, il apparaît une forte dispersion des résultats liée à l'étendue des conditions expérimentales employées dans cette étude. Néanmoins, l'équation (26) où l'espèce oxydante considérée est NO_3^- peut difficilement être considérée comme prédictive. Cette observation indique que la variation de l'activité en NO_3^- ne contrôle pas directement la vitesse de dissolution en régime non catalysé. Il est important de comprendre que les activités des espèces NO_3^- et HNO_3 ne sont pas des variables indépendantes. Cependant, les paramètres de l'équation (26) sont déterminés de façon bien plus précise en considérant HNO_3 comme espèce oxydante. Ainsi, le modèle établi à partir de l'activité en HNO_3 reproduit plus fidèlement les résultats obtenus expérimentalement et le caractère prédictif du modèle s'améliore. Ces observations tendent à souligner l'influence prépondérante de l'espèce HNO_3 dans le mécanisme de dissolution.

Les paramètres cinétiques déterminés par régression linéaire selon l'équation (26) sont présentés dans le Tableau 18.

Tableau 18. Valeurs des paramètres cinétiques déterminées par régression linéaire lors des tests de dissolution d'échantillons frittés de Th_{0,25}U_{0,75}O₂ dans HNO₃ 0,05 – 0,1 – 1 – 2 – 4 mol.L⁻¹, dans HNO₃ 2 mol.L⁻¹ avec ajout d'urée, dans HNO₃ 0,1 mol.L⁻¹ avec ajout de NaNO₃ 1,9 – 3,9 mol.L⁻¹ et dans HNO₃ 1 mol.L⁻¹ avec ajout de NaNO₃ 1 – 3 mol.L⁻¹, en fonction de l'activité en ions nitrates dissociés ou en fonction de l'activité de l'acide nitrique moléculaire.

(ox)	k _{nc} (g.m ⁻² .j ⁻¹)	m	R ²	Domaine de validité
NO ₃ ⁻	(7 ± 1200)×10 ⁻²	2,7 ± 0,6	0,74	0,1 - 4 mol.L ⁻¹
HNO ₃	18,36 ± 0,04	1,5 ± 0,2	0,93	0,1 - 4 mol.L ⁻¹

L'ordre partiel par rapport à la concentration de l'espèce oxydante, m déterminé dans la littérature pour UO₂, varie entre 1 et 4,45 pour une valeur moyenne de 2,3 [3, 10, 16, 22, 24, 28, 29]. Cependant les conditions expérimentales et les méthodes de détermination des vitesses sont très variables. Si certaines études ont été réalisées dans des conditions favorisant la production de HNO₂ (température comprise entre 40 et 90°C, acidité initiale importante), d'autres reposent sur des mesures de vitesses initiales ou ont été réalisées à ébullition. Pour ces dernières, les vitesses ont été plus probablement mesurées en régime non catalysé et les auteurs reportent des valeurs d'ordre partiel par rapport à la concentration totale en espèces azotées, C_{HNO3} comprises entre 1,35 et 2,06 avec une valeur moyenne de 1,78. La valeur de $m = 1,5 \pm 0,2$ obtenue dans ce travail, se situe dans cet intervalle de valeurs, ce qui conduit à formuler l'hypothèse selon laquelle HNO₃ non dissocié est également l'espèce oxydante impliquée dans le mécanisme de dissolution de UO₂ en milieu nitrique et que son influence sur la vitesse est tout à fait comparable au système Th_{0,25}U_{0,75}O₂.

L'étude bibliographique a montré que la vitesse de dissolution de UO₂ en milieu acide nitrique pouvait être considérée comme la somme de deux contributions, la vitesse en régime non catalysé (r_{nc}) et la vitesse en régime catalysé (r_c) suivant l'équation (28) :

$$r = r_{nc} + r_c \quad (28)$$

$$r_{nc} = k_H(H^+)^n + k_{nc}(HNO_3)^m$$

$$r_c = f(cat, H^+, HNO_3, NO_3^- \dots)$$

Où f représente la loi de vitesse en régime catalysé et (cat) est l'activité en catalyseur.

Par analogie, ce formalisme a été utilisé dans ce travail pour décrire la cinétique de dissolution de Th_{0,25}U_{0,75}O₂. L'établissement d'une loi de vitesse globale passe donc par la description de la vitesse en régime catalysé. La forme de la fonction f , et les variables dont elle dépend ne sont *a priori* pas connues pour ce système. Pour UO₂, Ikeda *et al.* [22] ont proposé une loi de vitesse en régime catalysé fonction de la concentration de différentes espèces réactives suivant l'équation (7) :

$$r = (k_{nc} + k_c[HNO_2]^p)[NO_3^-]^m \quad (29)$$

Où k_c représente la constante de vitesse du régime catalysé, en $g.m^{-2}.j^{-1}.mol^{-(m+p)}.L^{(m+p)}$

$[HNO_2]$ la concentration en acide nitreux, en $mol.L^{-1}$

$[NO_3^-]$ la concentration totale en ions nitrate, en $mol.L^{-1}$

p l'ordre partiel par rapport à l'acide nitreux

m l'ordre partiel par rapport aux ions nitrate

Les expériences de dissolution menées en milieu acide nitrique avec et sans urée ont illustré l'influence de la concentration en acide nitreux, HNO₂ lors de l'étape 4 de la dissolution. Il a été considéré que, si HNO₂ n'est pas l'espèce catalytique, sa présence traduisait l'établissement du régime de dissolution catalysé. Les valeurs numériques des vitesses de dissolution normalisées mesurées au cours des expériences en milieu acide nitrique et en régime catalysé, $R_{L,4}(i)$ ne peuvent toutefois pas être utilisées pour établir une loi de vitesse compte tenu de la forte augmentation de la surface réactive du solide au cours de l'étape 3. Seules les expériences menées en milieu HNO₃ 1 mol.L⁻¹ avec différentes concentrations en HNO₂ permettent de se placer dans des conditions similaires au régime catalysé tout en déterminant des vitesses de dissolution normalisées à faible avancement de dissolution. Dans ces conditions, la surface réactive initiale du solide peut être considérée comme pertinente pour évaluer la vitesse de dissolution normalisée, $R_{L,2}(i)$.

Ces expériences n'ayant été menées que dans un seul milieu, HNO₃ 1 mol.L⁻¹, la dépendance de la fonction f vis-à-vis d'autres espèces présentes en milieu nitrique (notamment H⁺, HNO₃) ne peut être pas établie. La variation de la vitesse de dissolution en fonction de la concentration mesurée en HNO₂ par la méthode de Griess est reportée sur la Figure 43. Les bandes colorées correspondent à la gamme des valeurs des concentrations de HNO₂ relevées lors des étapes 3 et 4 de la dissolution des composés Th_{0,25}U_{0,75}O₂ dans l'acide nitrique 2 et 4 mol.L⁻¹ en conditions dynamiques. Ces valeurs justifient le choix des concentrations en HNO₂ imposées dans ces expériences.

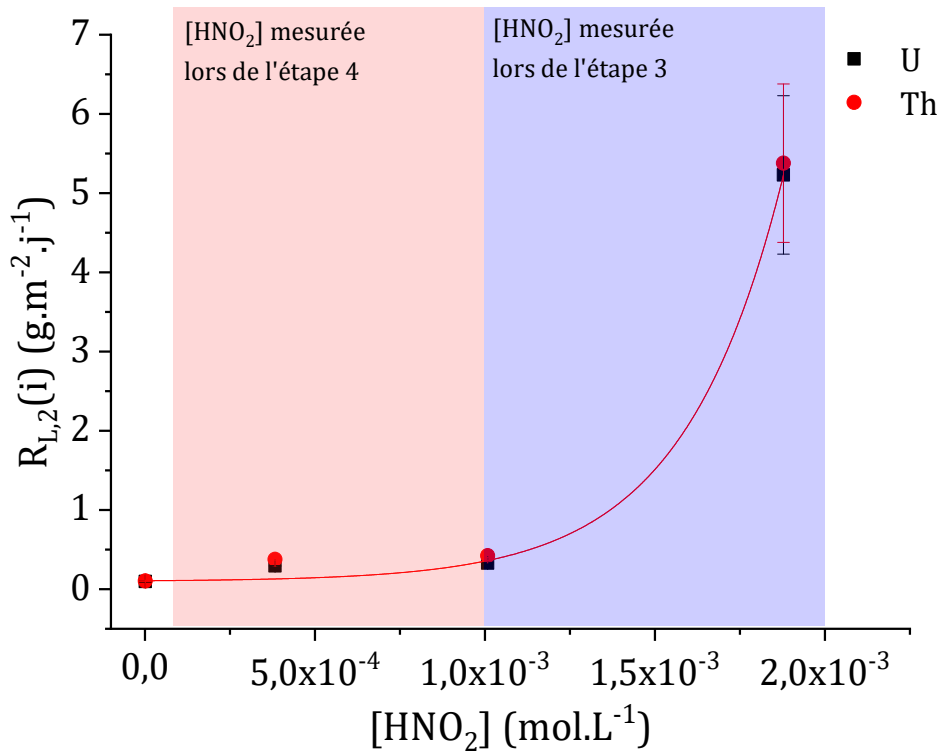


Figure 43. Variation de $R_{L,2}(i)$ en fonction de la concentration en HNO_2 obtenue lors de tests de dissolution d'échantillons frittés de $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$ réalisés dans HNO_3 1 mol.L^{-1} avec ajout de HNO_2 $5 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-3} - 2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Les résultats obtenus dans le cadre de cette étude montrent une dépendance exponentielle de la vitesse de dissolution avec la concentration en acide nitreux. D'après ces résultats, la loi de vitesse du régime catalysé faisant intervenir le moins de paramètres s'écrit :

$$r_c = A \times e^{\frac{(\text{HNO}_2)}{p}} \quad (30)$$

Avec : $A = 0,009 \pm 0,008$ en $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ et $p = (2,9 \pm 0,4) \times 10^{-4}$

Ainsi, les résultats obtenus ne montrent pas une dépendance de la vitesse de dissolution normalisée vis-à-vis de l'activité en (HNO_2) de la même forme que celle proposée par Ikeda *et al.* [22] pour UO_2 . L'effet de seuil clairement démontré dans ce travail pour le système $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$, ne peut être reproduit par une loi puissance. Il semble en effet, que l'influence de l'espèce HNO_2 ne devienne significative qu'au-delà de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. En deçà de cette valeur, les vitesses de dissolution normalisées demeurent du même ordre de grandeur (augmentant seulement d'un facteur 3) que celle mesurée en régime non catalysé dans les mêmes conditions

(Tableau 15). Cet effet « seuil » pourrait être attribué à la présence de Th au sein de la solution solide, jouant pour U un rôle protecteur vis-à-vis de l'oxydation par HNO₂.

Il convient toutefois de préciser que les expériences menées dans HNO₃ 2 et 4 mol.L⁻¹ ont permis d'observer une augmentation significative de la vitesse γ compris pour des concentrations en HNO₂ inférieures d'un ordre de grandeur environ à cette valeur seuil. Il est donc possible que la concentration en HNO₂ mesurée en solution en sortie de réacteur soit différente de la concentration locale régnant dans certaines parties du matériau moins soumises à l'agitation. Cette hypothèse d'accumulation de HNO₂ au sein du réseau de pores créé à l'intérieur de la pastille paraît tout à fait plausible compte tenu des évolutions microstructurales observées par MEBE en cours de dissolution (Figure 37). De plus, l'équation (29) proposée par Ikeda *et al.* fait également apparaître une dépendance de la vitesse de dissolution en régime catalysé vis à vis des concentrations en proton et HNO₃. Cette dépendance peut expliquer l'augmentation significative de la vitesse de dissolution observée dans les milieux HNO₃ 2 et 4 mol.L⁻¹ pour une concentration en HNO₂ inférieure à la valeur seuil déterminée dans ce travail uniquement en milieu HNO₃ 1 mol.L⁻¹.

Il est également intéressant de noter que les expériences menées proches de 2×10^{-3} mol.L⁻¹ de HNO₂ se situent à la limite de solubilité de HNO₂. Dès lors, il n'est pas exclu qu'une partie non négligeable de HNO₂ soit décomposée dès le départ sous forme de NO_x dissous et que la solution demeure sursaturée du fait de l'utilisation de paraffine pour éviter la volatilisation de HNO₂. Cette hypothèse est appuyée par les dosages de HNO₂, qui présentent un écart systématique compris entre -20 et -30% par rapport à la quantité de NaNO₂ introduite initialement. La présence de ces espèces oxydantes vis-à-vis de l'uranium IV, en plus de HNO₂ pourraient contribuer à l'augmentation de la vitesse de dissolution. La concentration de NO_x dans les solutions préparées par dissolution de NaNO₂ est probablement différente de celle générée lors des dissolutions dans HNO₃ 2 et 4 mol.L⁻¹, ce qui peut également expliquer l'augmentation de la vitesse observée lors des étapes 3 et 4 pour une concentration en HNO₂ inférieure à la valeur seuil déterminée dans ce travail en milieu HNO₃ 1 mol.L⁻¹ (*i.e.* $\sim 10^{-3}$ mol.L⁻¹). Ainsi, bien que la concentration en HNO₂ apparaisse comme un facteur prépondérant d'accélération de la cinétique de dissolution, et que la présence de cette espèce traduise indubitablement l'établissement d'un régime catalysé, il semble que HNO₂ ne puisse pas être considérée comme la seule espèce intervenant dans le mécanisme réactionnel.

III. Suivi de la dissolution à l'échelle microscopique

Le suivi microscopique de l'évolution de l'interface solide/ solution en cours de dissolution est un outil permettant d'apporter des informations cruciales concernant le mécanisme réactionnel. Néanmoins, cette méthode nécessite de nombreuses heures d'acquisition d'images et le traitement d'un volume de données important. Il est donc nécessaire de cibler les conditions expérimentales les plus pertinentes. Dans cette partie sur la dissolution des oxydes mixtes uranium-thorium, nous avons montré que les seules conditions qui permettent d'observer les mécanismes catalysé et non-catalysé et qui soient compatibles avec les protocoles de dissolution statique et dynamique sont : HNO₃ 2 mol.L⁻¹ et température ambiante. Ces conditions ont donc été retenues pour effectuer le suivi operando de la dissolution à l'échelle microscopique avec pour objectif, d'une part, de vérifier si un changement de mécanisme de dissolution est observable à l'échelle microscopique et d'autre part, de quantifier l'évolution de la surface réactive en cours de dissolution.

III.1. Suivi operando de la dissolution par Microscopie Electronique à Balayage en mode Environnemental

III.1.1. Approche macroscopique

De manière conventionnelle, en parallèle au suivi operando de la dissolution, l'étude macroscopique est effectuée selon le même protocole que les expériences précédentes. Chaque prélèvement de dissolution correspond à une prise d'image par MEBE. L'évolution des concentrations des trois espèces d'intérêt ainsi que des pertes de masses normalisées et relatives est représentée sur la Figure 44.

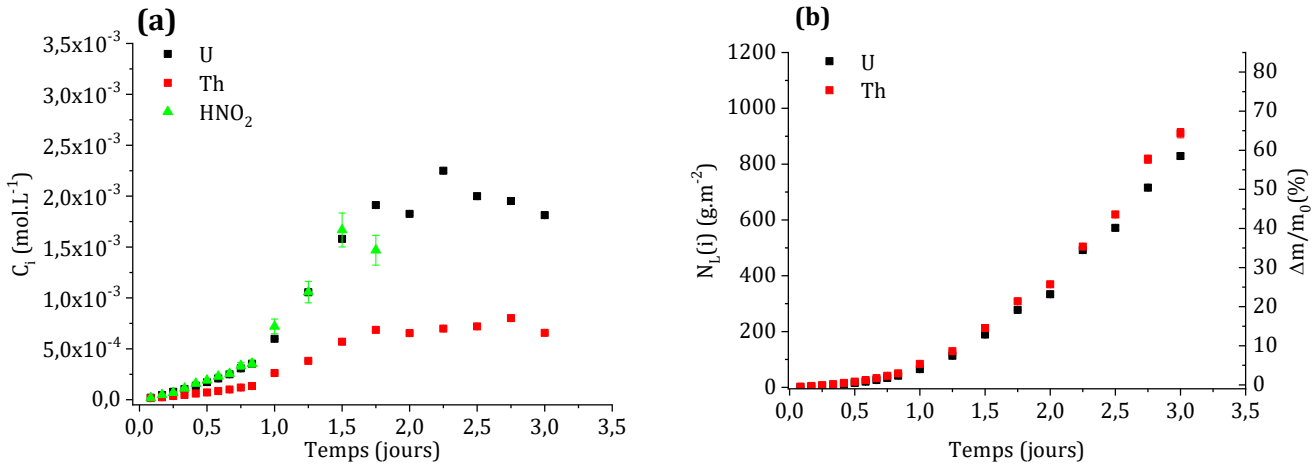


Figure 44. Évolution des concentrations en uranium, thorium et acide nitreux (a) et évolution de la perte de masse normalisées et de la perte de masse relative de $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$ (b) relevées lors du suivi microscopique de la dissolution d'une pastille dans HNO_3 2 mol.L⁻¹.

L'évolution des pertes de masses relevées lors de cette expérience de dissolution est non-linéaire ce qui traduit un passage rapide à l'étape 3. En effet, la concentration en HNO_2 dans le milieu de dissolution augmente de façon importante lors des 1,5 premiers jours de dissolution (Figure 44). Lors de l'étude multiparamétrique, cette dissolution a été effectuée en conditions dynamiques (Figure 30), ce qui permet d'allonger la durée des différentes étapes et d'observer par conséquent l'étape 2. En conditions statiques, l'étape 2 ne peut être observée et l'étape 3 démarre immédiatement. La dissolution a finalement été interrompue après environ 60% de perte de masse relative car à ce stade, les propriétés mécaniques de la pastille sont largement dégradées et sa manipulation devient difficile. Comme dans les expériences précédentes, la concentration en HNO_2 est égale à celle de l'uranium au cours de la dissolution. Afin de s'assurer de la validité de cette expérience, celle-ci a été reproduite dans les mêmes conditions sans suivi operando. L'évolution des pertes de masses est représentée sur la Figure 45.

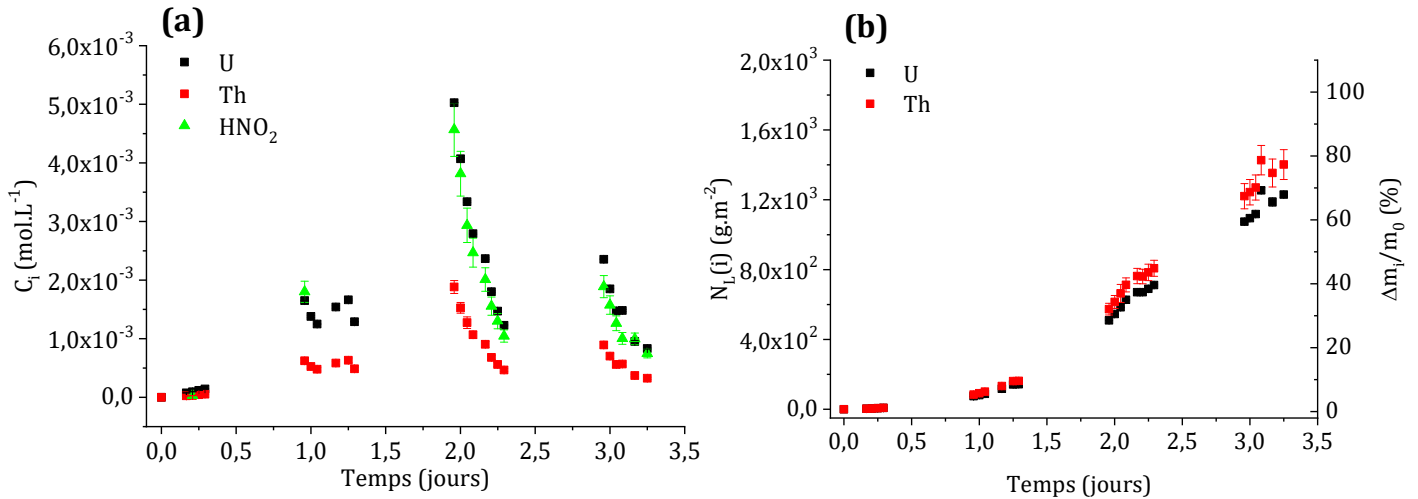


Figure 45. Évolution des concentrations en uranium, thorium et acide nitreux (a) et évolution de la perte de masse normalisées et de la perte de masse relative de $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$ (b) relevées lors de la dissolution d'une pastille dans HNO_3 2 mol.L⁻¹ en conditions statiques sans suivi microscopique.

Comme lors de la dissolution avec suivi operando, l'évolution des pertes de masses est non-linéaire et traduit un passage rapide à l'étape 3. Si la fréquence des prélèvements est différente pour des raisons opératoires, l'évolution de ces deux courbes est similaire. Il est à noter qu'un avancement plus important est atteint dans le même temps pour la dissolution sans suivi (35% de perte de masse en deux jours sans suivi, contre 20% avec suivi), ce qui indique que le fait de retirer la pastille du réacteur pour observation par MEBE n'est pas sans effet sur la cinétique de dissolution. L'étude préliminaire sur la stabilité de HNO_2 en milieu acide a montré que la concentration de cette espèce pouvait rapidement chuter, ce qui pourrait expliquer le retard de l'expérience avec suivi operando, puisque la dissolution est interrompue le temps d'acquérir les images MEBE et parfois plus longtemps. Cependant, l'écart reste minime et ne perturbe pas le mécanisme de dissolution qui semble similaire dans ces deux expériences.

III.1.2. Approche microscopique

Chaque point présenté sur la Figure 44 correspond à une prise d'image. Deux séries de 5 images ont été choisies pour représenter cette expérience. Ces deux séries présentent deux zones du même échantillon présentant des grains de tailles différentes. Les micrographies enregistrées à un grandissement de $\times 20000$ sont présentées sur la Figure 46.

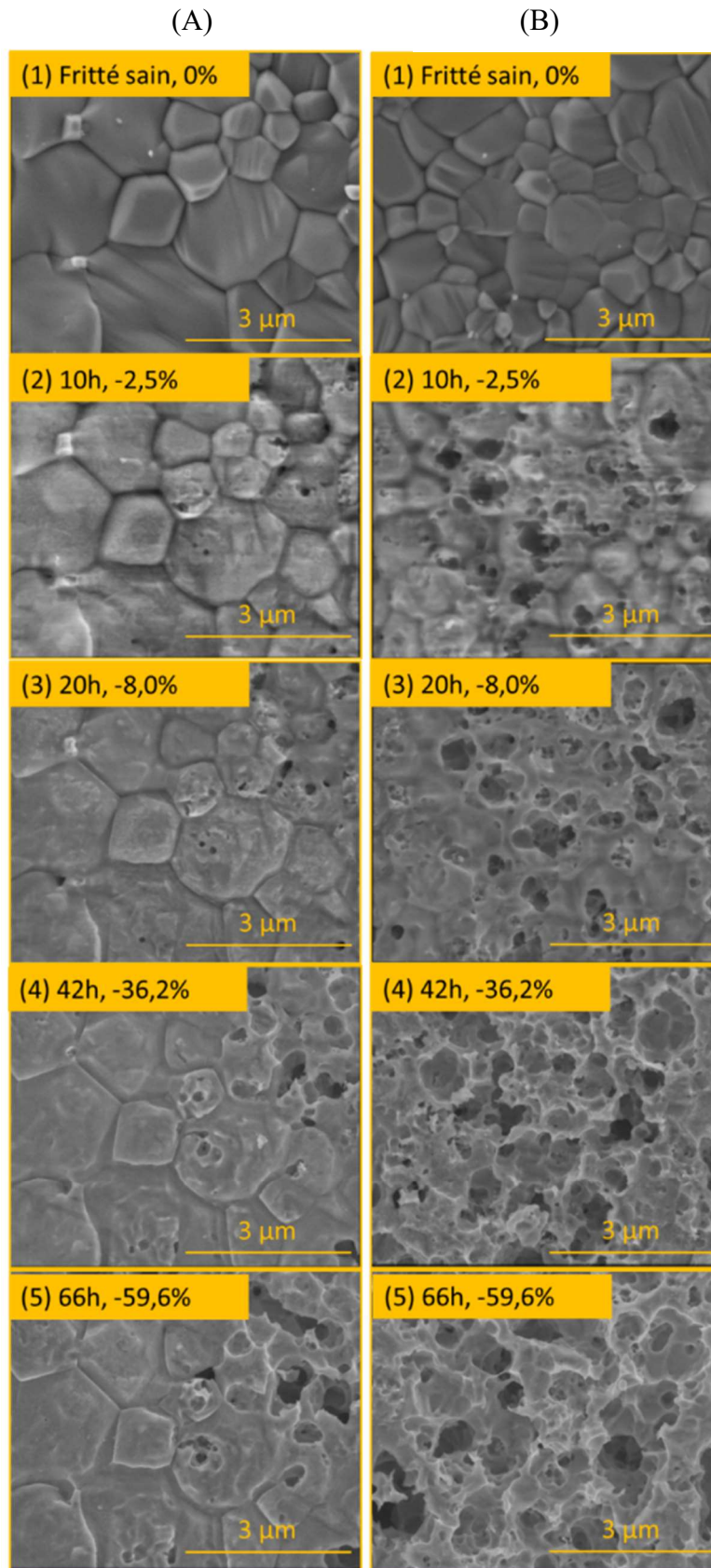


Figure 46. Micrographies enregistrees par MEBE de la surface d'un echantillon fritte de $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$. Les series (A) et (B) representent les zones 1 et 2 suivies au cours de cette experience de dissolution dans HNO_3 2 mol.L^{-1} .

L'examen qualitatif de la série d'images présentées Figure 46 révèle plusieurs phénomènes. Tout d'abord, sur la série d'image (A) tous les grains ne sont pas attaqués de la même façon. À la surface de certains grains, les cristallites peuvent être révélées par l'oxydation du matériau, notamment sur l'image (2) pour 2,5% de perte de masse. Rapidement, la surface des grains de plus grosse taille paraît lisse, à cause du retrait normal du matériau. Des puits de corrosion intra granulaires se développent également et les joints de grains ne semblent pas particulièrement creusés. Le fait que tous les grains ne subissent pas le même phénomène pourrait être lié à des différences d'orientation cristalline [30].

La série d'image (B) présente une granulométrie différente de la série (A) avec des grains plus nombreux et de plus petites tailles. Ces grains semblent davantage soumis à une dissolution par coalescence des puits de corrosion. Les cristallites ne sont pas révélées par l'attaque, qui dissout la totalité du grain en laissant une structure de type « squelette » ou « éponge » à la surface du matériau. Ce comportement est également visible sur les grains de plus petite taille sur la série d'image (A).

Ces observations suggèrent une forte évolution de la surface réactive du matériau en cours de dissolution. La dissolution rapide des grains les plus petits contribue au développement d'un réseau de porosité interne, conduisant à une augmentation très importante de la surface réactive du matériau par rapport à la surface initialement accessible à la solution. La subsistance de cette structure de type « squelette » maintient l'intégrité de la pastille, qui peut encore être manipulée alors qu'elle a perdu plus de la moitié de sa masse initiale. À l'intérieur de ce réseau, une accumulation des espèces produites par la réaction de dissolution est envisageable du fait d'un faible renouvellement de la solution de dissolution [24].

III.2. Données quantitatives extraites

Les reconstructions 3D obtenues à partir des séries d'images MEBE ont permis de suivre l'évolution de la surface réactive du matériau en cours de dissolution. Accéder à l'évolution de cette grandeur permettrait de déterminer des vitesses de dissolution normalisées quel que soit l'avancement de la réaction. À partir des reconstructions 3D des images enregistrées dans les deux zones sélectionnées à la surface de la pastille (grandissement $\times 20000$), le logiciel MEX Alicona calcule le rapport entre l'aire de la surface reconstruite et l'aire de l'image, ou aire projetée [9]. L'évolution du rapport aire réelle sur aire projetée des zones Z1 et Z2 reconstruites en 3D est représentée sur la Figure 47.

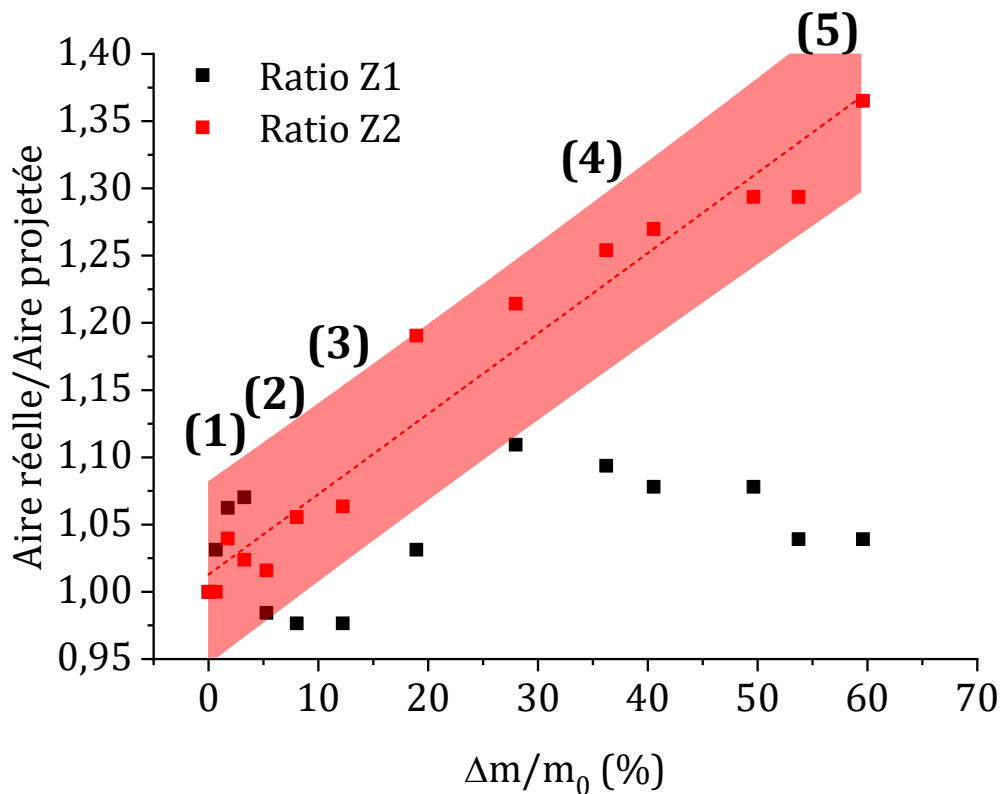


Figure 47. Évolution du rapport entre l'aire de la surface reconstruite par MEX et l'aire de l'image des zones Z1 et Z2 à un grandissement $\times 20000$, lors de la dissolution d'un échantillon fritté de $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$ dans HNO_3 2 mol.L^{-1} . Les points numérotés correspondent aux pertes de masses des images présentées dans la Figure 46.

Les deux zones suivies présentent deux comportements différents. Le rapport aire réelle sur aire projetée n'évolue pas de façon significative pour la zone 1 (Figure 46 (A)). Les reconstructions 3D obtenues sur cette zone ne permettent pas de mettre en évidence une évolution de la surface réactive. Ce résultat correspond à une dissolution par retrait normal de la surface. En revanche, l'aire de la surface reconstruite dans la zone 2 évolue faiblement ($\times 1,4$ à la fin de l'expérience soit 59,6% de perte de masse relative), mais de façon significative. Dans le cadre de la thèse de T. Cordara [9,20,31], le même type de suivi a été réalisé sur du dioxyde d'uranium dopé avec des particules métalliques d'éléments platinoïde. Une évolution significative de la surface reconstruite a également été observée. Dans l'étude de Cordara *et al.* [31], lorsque la perte de masse relative atteint 23,8%, le rapport entre l'aire de la surface reconstruite et l'aire projetée vaut 1,85, contre environ 1,1 dans cette étude. Il est intéressant de noter que dans l'étude de Cordara *et al.*, l'augmentation de surface est causée par une dissolution hétérogène localisée aux joints de grains et à proximité des particules métalliques.

Les données présentées sur la Figure 47 ont permis de calculer la surface réactive et ainsi de normaliser les pertes de masses obtenues par les dosages élémentaires en solution. De plus, les reconstructions 3D ont permis de mesurer des pertes de masses normalisées « microscopiques » grâce au calcul du volume dissous entre chaque reconstruction [9]. La valeur de ce volume permet de calculer une vitesse de dissolution locale pour la zone 2. Ces résultats sont présentés sur la Figure 48.

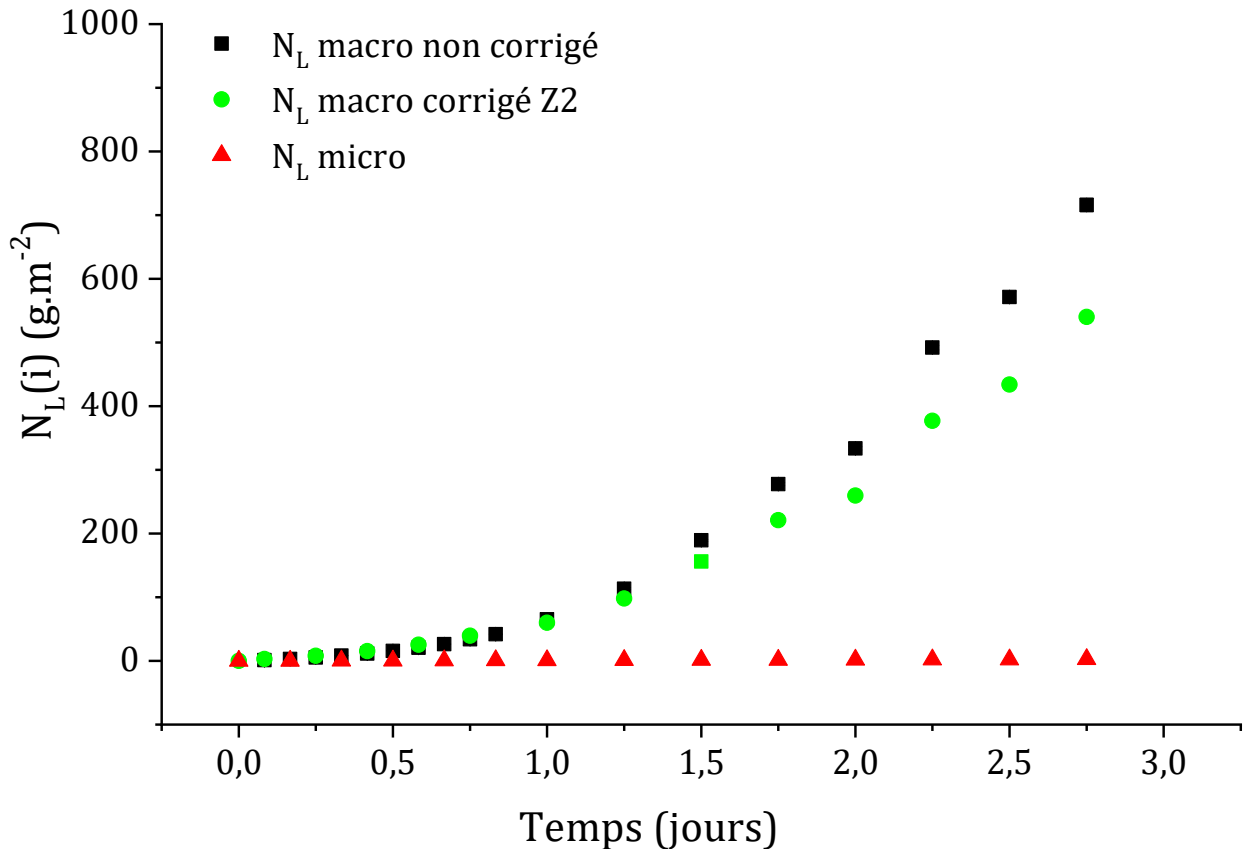


Figure 48. Évolution des pertes de masse normalisées $N_L(U)$ déterminées à l'échelle macroscopique avec et sans correction de la surface réactive et $N_L(U)$ déterminées à l'échelle microscopique lors de la dissolution d'un échantillon fritté de Th_{0,25}U_{0,75}O₂ dans HNO₃ 2 mol.L⁻¹.

Les évolutions des pertes de masses déterminées aux échelles macroscopique et microscopique diffèrent fortement. Les pertes de masses microscopiques mesurées à partir des reconstructions 3D sont largement inférieures aux pertes de masses mesurées macroscopiquement, y compris après correction de l'évolution de la surface. De même, la vitesse de dissolution estimée à partir des données microscopiques est plus faible et demeure

constante, alors que le passage à l'étape 3 de la dissolution se traduisant par une forte augmentation de la vitesse est observé macroscopiquement (Tableau 19).

Tableau 19. Comparaison des vitesses de dissolution mesurées lors du suivi de la dissolution operando par MEBE avec les vitesses macroscopiques mesurées dans différentes conditions. Les $R_L(U)$ sont exprimées en $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$.

Suivi macroscopique et microscopique Conditions statiques HNO_3 2 mol.L ⁻¹			Suivi macroscopique Conditions dynamiques	
Données macroscopiques	Données macroscopiques corrigées	Données microscopiques	HNO_3 2 mol.L ⁻¹	HNO_3 2 mol.L ⁻¹ + urée
$R_{L,2}(U)$		$0,6 \pm 0,2$	$0,33 \pm 0,03$	$0,54 \pm 0,01$
$R_{L,3}(U)$	350 ± 25	264 ± 15	71 ± 7	66 ± 5
$R_{L,4}(U)$	ND	ND	35 ± 2	$2,5 \pm 0,2$

ND : valeur non déterminée

La comparaison des données fournies dans le Tableau 19 montre que la vitesse macroscopique mesurée à l'étape 3 de la dissolution en conditions statiques ($R_{L,3}(U) = 264 - 350 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ selon que l'évolution de la surface soit considérée ou non) est 400 à 500 fois plus élevée que la vitesse microscopique obtenue à partir des reconstructions 3D ($R_{L,2}(U) = 0,6 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$). En revanche la valeur obtenue par reconstruction 3D de la zone considérée est parfaitement cohérente avec les valeurs mesurées au cours de l'étape 2 de la dissolution en conditions dynamiques, c'est-à-dire en régime non catalysé et en milieu HNO_3 2mol.L⁻¹ ($R_{L,2}(U) = 0,33$ à $0,54 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ selon que l'urée ait été ajoutée ou non au milieu de dissolution). Cette observation permet d'émettre l'hypothèse que l'évolution microstructurale de la zone suivie à l'échelle microscopique est représentative du mécanisme de dissolution non catalysé.

Cette observation indique que seul le mécanisme de dissolution non catalysé est observable par MEBE à la surface de la pastille, sans doute à cause de l'agitation de la solution au sein du réacteur de dissolution qui empêche l'accumulation des espèces catalytiques. Si cette accumulation n'a lieu que dans le réseau poral créé au cœur de la pastille, les relâchements élémentaires mesurés à l'échelle macroscopique en sont affectés, alors que la surface externe de la pastille n'apparaît que faiblement attaquée.

Cette hypothèse s'appuie également sur les images de la surface de la pastille enregistrées lors de la dissolution effectuée avec ajout de HNO_2 $2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. L'image

présentée dans la partie II.3.2 - Figure 37, montre en effet, l'existence d'un intense phénomène de corrosion par piqûres observé à la surface de la pastille uniquement lorsque HNO_2 a été ajouté à la solution de dissolution. Dans ce cas la concentration en HNO_2 à la surface de l'échantillon est comparable à celle imposée dans la solution de dissolution et l'évolution microstructurale observée par MEBE est caractéristique du régime de dissolution catalysé. En absence d'ajout, il est fort probable que ce phénomène se développe uniquement au cœur de la pastille du fait de l'accumulation des espèces catalytiques dans des zones de faible renouvellement de la solution et ne soit donc pas visible par MEBE. Dès lors, l'évolution des volumes dissous déterminée par traitement des images MEBE-3D correspond au régime de dissolution non catalysé maintenu à la surface de la pastille par l'agitation mécanique de la solution et il est fort probable que l'augmentation de la surface réactive quantifiée de la même façon soit largement sous-estimée à l'échelle de l'échantillon.

Ces résultats mettent en lumière les limites du suivi operando de la dissolution par MEBE-3D. En effet, dans cette étude, bien que le matériau initial soit dense et homogène, la dissolution progresse différemment au cœur de l'échantillon et à la surface de celui-ci. Il en résulte que les données extraites du suivi par analyse d'images MEBE-3D ne sont pas représentatives du comportement macroscopique de l'échantillon dans sa globalité, dès lors que le régime catalysé s'établit.

IV. Bilan du chapitre III

L'étude multiparamétrique de la dissolution d'échantillons de Th_{0,25}U_{0,75}O₂ et de Th_{0,75}U_{0,25}O₂ a été menée dans plusieurs solutions d'acide nitrique (0,05 - 0,1 - 1 - 2 - 4 mol.L⁻¹) en présence de certains réactifs (ions nitrates, acide nitreux, agent antinitreux). Les résultats obtenus au cours de cette étude multiparamétrique ont permis d'identifier les espèces jouant un rôle prépondérant dans le mécanisme de dissolution et d'établir des lois de vitesses permettant de quantifier leur impact sur la vitesse de dissolution.

Les résultats obtenus sur les composés Th_{0,25}U_{0,75}O₂ ont permis d'identifier 4 étapes. La première étape correspond à un pulse de dissolution, pour une perte de masse relative très faible (< 0,05%). La seconde étape correspond à l'établissement d'un régime permanent. Les vitesses mesurées au cours de cette étape ($R_{L,2}$) ont été normalisées par la surface initiale de la pastille, la perte de masse relative n'excédant pas 1,5% au cours de cette étape. La troisième étape est caractérisée par une accélération très importante de la cinétique de dissolution résultant de deux phénomènes conjugués. D'une part, la concentration en espèces azotées catalysant la réaction devient suffisante pour influencer significativement la vitesse de dissolution, d'autre part, la surface réactive des échantillons augmente avec l'avancement de la dissolution. Il en résulte alors une augmentation plus rapide de la concentration en espèces catalytiques. Ce phénomène se traduit par l'augmentation de la concentration en HNO₂ mesurée au cours de l'étape 3. Une fois que la perte de masse relative atteint 60%, la surface réactive des matériaux n'augmente plus significativement et la concentration en HNO₂ se stabilise ce qui permet l'établissement d'un nouveau régime permanent au cours de l'étape 4. Cette dernière étape a été observée uniquement au cours des expériences en milieu acide nitrique 2 et 4 mol.L⁻¹. Dans ces conditions, la production d'espèces catalytiques a été suffisante pour atteindre rapidement un stade avancé de dissolution.

L'ajout d'un sel de nitrates pour remplacer une partie de l'acide nitrique a été effectué dans l'étude multiparamétrique de la dissolution des composés Th_{0,25}U_{0,75}O₂. Il apparaît que la concentration en ions nitrate n'a pas une forte influence sur la cinétique de dissolution pour une acidité faible (0,1 mol.L⁻¹). En revanche, si une concentration suffisante en proton est atteinte, l'ajout de 3 mol.L⁻¹ d'ions NO₃⁻ à une solution de HNO₃ 1 mol.L⁻¹ permet d'atteindre des vitesses comparables à celles mesurées dans l'acide nitrique 4 mol.L⁻¹.

Les expériences visant à déterminer l'impact de HNO₂ sur les cinétiques de dissolution des composés Th_{0,25}U_{0,75}O₂ ont consisté à maintenir une concentration constante en HNO₂ au

cours de la dissolution et à utiliser un agent antinitreux. L'ajout d'un agent antinitreux à une solution d'acide nitrique 2 mol.L^{-1} a permis de montrer que l'étape 3 de la dissolution n'était pas modifiée par l'absence d' HNO_2 dans la solution de dissolution injectée. En revanche, la vitesse déterminée au cours de l'étape 4 diminue d'un facteur 14 dans ces conditions. Les expériences réalisées en maintenant une concentration en HNO_2 constante en cours de dissolution ont permis de quantifier l'impact de la concentration en HNO_2 sur la vitesse de dissolution en milieu acide nitrique 1 mol.L^{-1} . La variation de la vitesse de dissolution avec la concentration en HNO_2 suit une loi exponentielle. Pour cette raison, une concentration en HNO_2 de l'ordre de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ doit être atteinte pour que la vitesse de dissolution soit multipliée par 3. En revanche entre 1×10^{-3} et $2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ la vitesse est multipliée par 10. L'ensemble de ces résultats illustre le rôle crucial de l'acide nitreux dans l'établissement du régime de dissolution catalysé.

Enfin, les expériences menées sur les composés $\text{Th}_{0,75}\text{U}_{0,25}\text{O}_2$ ont mis en lumière l'importance de la chimie redox de l'uranium IV sur la cinétique de dissolution des composés $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$. De plus, malgré l'homogénéité cationique de ces composés, la dissolution de ces matériaux apparaît à la limite de la congruence fixée dans le Chapitre II. Cette observation est accentuée lors de l'ajout de HNO_2 , espèce plus oxydante de l'uranium IV que HNO_3 .

Les données de vitesses obtenues au cours de cette étude multiparamétrique ont permis d'établir des lois de vitesses conformément à la nomenclature définie dans le chapitre II. Ces lois de vitesses, données nécessaires au dimensionnement de réacteurs industriels permettent de dégager les ordres partiels de réaction par rapport aux espèces impliquées dans le mécanisme de dissolution des composés $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$. Il a donc été établi notamment qu'en régime non-catalysé, la vitesse de dissolution est dépendante de l'activité du proton et de l'acide nitrique moléculaire HNO_3 . HNO_3 est donc l'espèce oxydante responsable de l'oxydation de l'uranium IV lors du régime non catalysé. La définition complète des paramètres cinétiques du régime catalysé ne peut être établi actuellement avec le jeu de données à disposition. Néanmoins les résultats suggèrent une dépendance exponentielle de la vitesse à l'activité de HNO_2 , ce qui expliquerait l'effet de seuil de concentrations observable.

Le suivi operando de la dissolution a également été effectué afin d'appliquer la méthodologie d'approche duale développée au LIME au cours des dernières années. Les résultats ainsi obtenus visaient à quantifier l'augmentation de la surface réactive en cours de dissolution. Néanmoins, l'établissement de la réaction de dissolution catalysée, principalement

localisée au cœur de l'échantillon, n'a pas permis d'évaluer cette augmentation par l'analyse des images MEBE-3D de la surface externe.

Fiche résumé du chapitre III

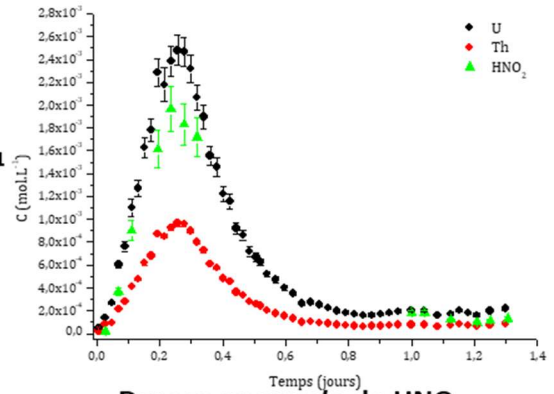
Etude multiparamétrique de la dissolution

Th_{0,25}U_{0,75}O₂

HNO₃ 0,05 – 4 mol.L⁻¹
 HNO₃ 0,1 mol.L⁻¹ NH₄NO₃ 1,9-3,9 mol.L⁻¹
 HNO₃ 1 mol.L⁻¹ NH₄NO₃ 1-3 mol.L⁻¹
 HNO₃ 1 mol.L⁻¹ HNO₂ 5×10⁻⁴ - 2×10⁻³ mol.L⁻¹

Th_{0,75}U_{0,25}O₂

HNO₃ 2 – 4 mol.L⁻¹
 HNO₃ 2 mol.L⁻¹ HNO₂ 1×10⁻³ mol.L⁻¹



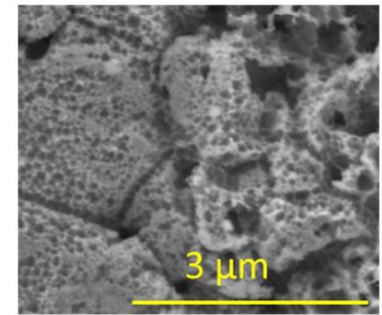
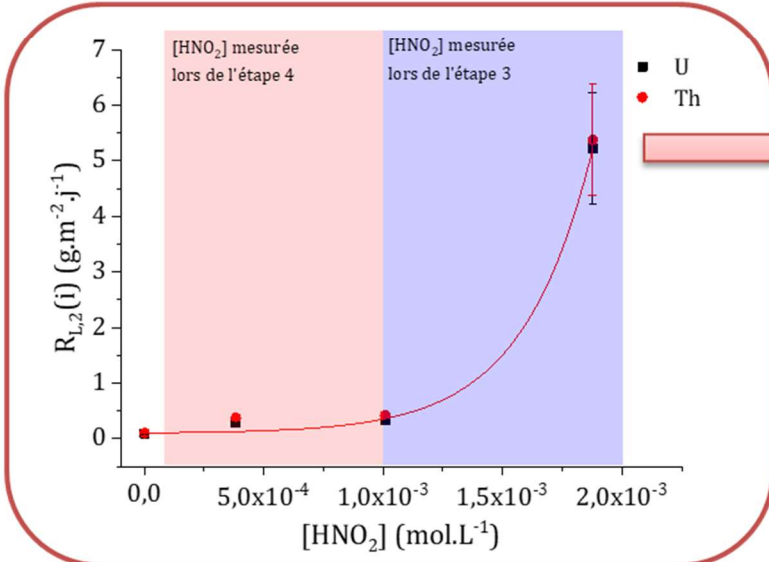
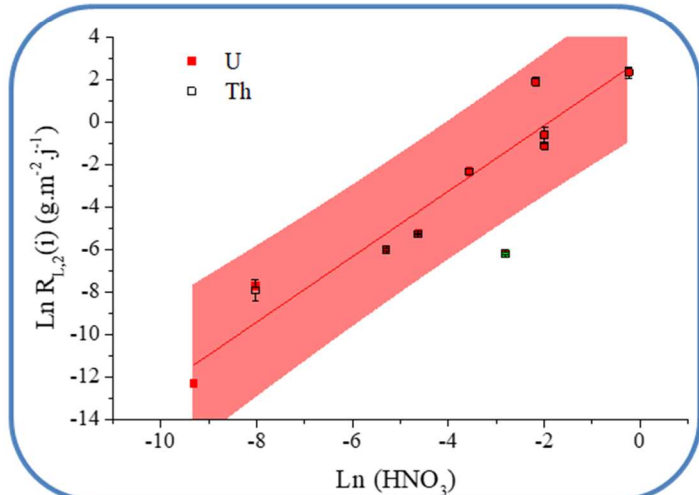
Dosage *operando* de HNO₂

Approche découplée :

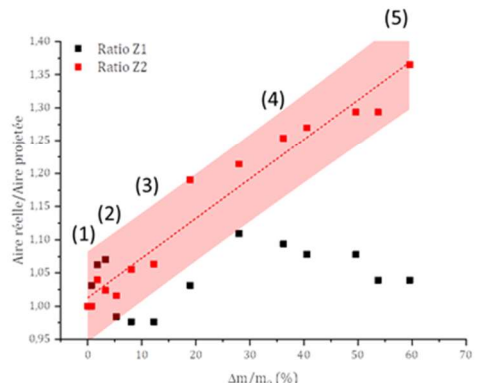
- Régime non-catalysé dans HNO₃
- Régime catalysé par ajout de HNO₂

$$r = r_{nc} + r_c$$

$$= k_{nc}[H^+]^n[HNO_3]^m + k_c[H^+]^n[HNO_3]^m[Z]^p$$



Evolution de la microstructure lors de l'ajout de HNO₂



Suivi microscopique de l'interface solide/solution par MEBE :

- Evolution de la surface réactive
- Phénomène catalysé siégeant à l'intérieur de la porosité du matériau

Références

- [1] Horlait, D.; Claparède, L.; Tocino, F.; Clavier, N.; Ravaux, J.; Szenknect, S.; Podor, R.; Dacheux, N. Environmental SEM Monitoring of Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2} Mixed-Oxide Microstructural Evolution during Dissolution. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 5193–5203.
- [2] Claparède, L.; Clavier, N.; Dacheux, N.; Moisy, P.; Podor, R.; Ravaux, J. Influence of Crystallization State and Microstructure on the Chemical Durability of Cerium-Neodymium Mixed Oxides. *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (18), 9059–9072.
- [3] Claparède, L.; Tocino, F.; Szenknect, S.; Mesbah, A.; Clavier, N.; Moisy, P.; Dacheux, N. Dissolution of Th_{1-x}U_xO₂: Effects of Chemical Composition and Microstructure. *J. Nucl. Mater.* **2015**, *457*, 304–316.
- [4] Horlait, D.; Clavier, N.; Szenknect, S.; Dacheux, N.; Dubois, V. Dissolution of Cerium(IV)-Lanthanide(III) Oxides: Comparative Effect of Chemical Composition, Temperature, and Acidity. *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (6), 3868–3878.
- [5] D. Horlait, F. T., N. Clavier, N. Dacheux, S. Szenknect. Multiparametric Study of Th_{1-x}Ln_xO_{2-x/2} Mixed Oxides Dissolution in Nitric Acid Media. *J. Nucl. Mater.* **2012**, *429*, 237–244.
- [6] Tocino, F.; Szenknect, S.; Mesbah, A.; Clavier, N.; Dacheux, N. Dissolution of Uranium Mixed Oxides: The Role of Oxygen Vacancies vs the Redox Reactions. *Prog. Nucl. Energy* **2014**, *72*, 101–106.
- [7] Szenknect, S.; Mesbah, A.; Horlait, D.; Clavier, N.; Dourdain, S.; Ravaux, J.; Dacheux, N. Kinetics of Structural and Microstructural Changes at the Solid/Solution Interface during Dissolution of Cerium(IV)-Neodymium(III) Oxides. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (22), 12027–12037.
- [8] Claparède, L.; Clavier, N.; Dacheux, N.; Mesbah, A.; Martinez, J.; Szenknect, S.; P. Moisy. Multiparametric Dissolution of Thorium–Cerium Dioxide Solid Solutions. *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (22), 11702–11714.
- [9] Podor, R.; Le Goff, X.; Cordara, T.; Odorico, M.; Favrichon, J.; Claparède, L.; Szenknect, S.; Dacheux, N. 3D-SEM Height Maps Series to Monitor Materials Corrosion and Dissolution. *Mater. Charact.* **2019**, *150*, 220–228.
- [10] Taylor, R. F.; Sharratt, E. W.; Chazal, L. E. M. d.; Logsdail, D. H. Dissolution Rates of Uranium Dioxide Sintered Pellets in Nitric Acid Systems. *J. Appl. Chem.* **1963**, *13*, 32–40.
- [11] Fukasawa, T.; Ozawa, Y. Relationship between Dissolution Rate of Uranium Dioxide Pellets in Nitric Acid Solutions and Their Porosity. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1986**, *6* (106), 345–356.
- [12] Tocino, F. Contrôle Microstructural Des Réactions Rédox à l'interface Solide/Solution Lors de La Dissolution d'oxydes Mixtes à Base d'uranium (+IV). *Thèse Univ. Montp.* **2015**.
- [13] Cordara, T.; Szenknect, S.; Claparede, L.; Podor, R.; Mesbah, A.; Lavalette, C.; Dacheux, N. Kinetics of Dissolution of UO₂ in Nitric Acid Solutions: A Multiparametric Study of the Non-Catalysed Reaction. *J. Nucl. Mater.* **2017**.
- [14] Fukasawa, T.; Ozawa, Y.; Kawamura, F. Generation and Decomposition Behavior of Nitrous Acid during Dissolution of UO₂ Pellets by Nitric Acid. *Nucl. Technol.* **1991**, *94*, 108–113.
- [15] Shabbir, M.; Robins, R. G. Kinetics of the Dissolution of Uranium Dioxide in Nitric Acid. I. *J. Appl. Chem.* **1968**, *18*, 129–134.
- [16] Ikeda, Y.; Yasuike, Y.; Takashima, Y.; Park, Y. Y.; Asano, Y.; Tomiyasu, H. ¹⁷O NMR Study on Dissolution Reaction of UO₂ in Nitric Acid-Mechanism of Electron Transfer. *J. Nucl. Sci. Technol.* **1993**, *30*, 962–964.

- [17] Uriarte, A. L.; Rayney, R. H. Dissolution of High Density UO_2 , PuO_2 and $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ Pellets in Organic Acids. *Oak Ridge Natl. Lab.* **1965**, ORNL-3695.
- [18] Pogorelko, O. N.; Ustinov, O. A. Effect of the Urea on the Dissolution of U, UO_2 and U_3O_8 in Concentrated HNO_3 and on the Release of Nitrogen Oxides. *Radiochemistry* **1993**, 35 (2), 182–186.
- [19] Mahfud, L.; Ronze, D.; Wehrer, A.; Zoulalian, A. Réduction de l'acide Nitreux Par Une Solution Aqueuse d'urée Ou d'acide Sulfamique En Vue Du Traitement Des NO_x d'un Effluent Gazeux. *Chem. Eng. J.* **1998**, 70 (2), 85–92.
- [20] Cordara, T. Effet de la présence de produits de fission sur les mécanismes de dissolution de composés modèles à base d'uranium, Université de Montpellier, 2017.
- [21] Heisbourg, G.; Hubert, S.; Dacheux, N.; Purans, J. Kinetic and Thermodynamic Studies of the Dissolution of Thoria-Urania Solid Solutions. *J. Nucl. Mater.* **2004**, 335, 5–13.
- [22] Ikeda, Y.; Yasuike, Y.; Nishimura, K.; Hasegawa, S.; Takashima, Y. Kinetic Study on Dissolution of UO_2 Powders in Nitric Acid. *J. Nucl. Mater.* **1995**, 224 (3), 266–272.
- [23] Charlier, F. Réactions Autocatalytiques Hétérogènes - Vers Le Dimensionnement Des Réacteurs Industriels de Dissolution de Dioxyde d'uranium, Université de Lorraine, 2017.
- [24] Marc, P. Etude de Réactions Hétérogènes Autocatalytiques. Application à La Dissolution de Dioxyde d'uranium, Université de Lorraine, 2014.
- [26] Heisbourg, G.; Hubert, S.; Dacheux, N.; Ritt, J. The Kinetics of Dissolution of $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$ Solid Solutions in Nitric Media. *J. Nucl. Mater.* **2003**, 321, 141–151.
- [27] Heisbourg, G. Synthèse, Caractérisation et Études Cinétiques et Thermodynamique de La Dissolution de ThO_2 et Des Solutions Solides $\text{Th}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{U}, \text{Pu}$), Université Paris XI, 2003.
- [28] Leudet, A.; Mugnier, A. “Étude Cinétique de La Dissolution Des Pastilles d' UO_2 Non Irradiées”, Document Technique DEN, Réf. NT SDP/85-03. **1985**.
- [29] Zhao, Y.; Chen, J. Studies on the Dissolution Kinetics of Ceramic Uranium Dioxide Particles in Nitric Acid by Microwave Heating. *J. Nucl. Mater.* **2008**, 373 (1–3), 53–58.
- [30] Rennie, S.; Lawrence Bright, E.; Sutcliffe, J. E.; Darnbrough, J. E.; Burrows, R.; Rawle, J. L.; Nicklin, C.; Lander, G. H.; Springell, R. S. The Role of Crystal Orientation in the Dissolution of UO_2 Thin Films. *Corros. Sci.* **2018**, 145, 162–169.
- [31] Cordara, T.; Szenknect, S.; Podor, R.; Trillaud, V.; Claparède, L.; Le Goff, X.; Mesbah, A.; Lavalette, C.; Dacheux, N. Microstructural Evolution of UO_2 Pellets Containing Metallic Particles of Ru, Rh and Pd during Dissolution in Nitric Acid Solution: 3D-ESEM Monitoring. *Hydrometallurgy* **2019**, No. 188, 182–193.

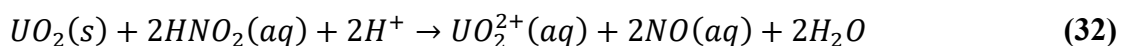
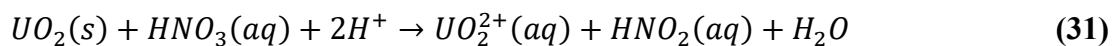
**Chapitre IV. Etude
multiparamétrique
de la dissolution des
composés $U_xCe_{1-x}O_2$**

I. Introduction

Le deuxième système d'intérêt étudié dans le cadre de cette étude est le système $U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$. Ces composés modèles présentent la particularité d'une chimie redox bien plus complexe que celle des composés $Th_{1-x}U_xO_2$ et permettent d'approcher le comportement des solutions solides $U_xPu_{1-x}O_2$. Le cérium constitue un simulant du plutonium pour plusieurs raisons dans le cas de l'étude de la dissolution, notamment à travers l'existence de degrés d'oxydations stables similaires et un rayons ioniques voisins [1–5].

Cependant la littérature fait état de peu d'études de la dissolution des oxydes mixtes uranium-cérium [6,7]. Les résultats de Desigan *et al.* [6] ont mis en évidence un effet de l'incorporation du cérium dans la solution solide $U_xCe_{1-x}O_2$ sur la durabilité chimique des matériaux étudiés. Ils attribuent cet effet à la chimie redox de l'uranium (IV) et du cérium (III) et/ou (IV). Cette étude met également en évidence un phénomène de latence pour atteindre le régime catalysé, augmentant avec la proportion de cérium incorporé dans le matériau. Tocino *et al.* [7] ont étudié l'incorporation de lanthanides trivalents dans les solutions solides de type $An^{IV}_xLn^{III}_{1-x}O_z$ (avec $An = U, Th$ et $Ln = Nd, Gd$) et le cas du Ce a été traité en parallèle car le cérium peut présenter deux degrés d'oxydations (III et IV) dans les composés $U_xCe_{1-x}O_{2-y}$. Les résultats de dissolution sur les composés $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$ ont montré un comportement à la dissolution semblable à celui des composés contenant 25% de lanthanides trivalents. Ce résultat indique qu'une partie importante du cérium est au degré d'oxydation (III) au sein de la solution solide. Pour une fraction molaire en cérium (III) de 25%, la structure cubique face centrée de la solution solide est maintenue. La compensation de charge est alors assurée soit par des lacunes en oxygène soit par de l'uranium au degré d'oxydation V ou VI au sein du matériau [8].

Comme dans le cas du système $Th_{1-x}U_xO_2$, des expériences de dissolutions ont été menées dans l'acide nitrique sur $U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$. L'objectif de cette étude est donc d'étudier l'influence de la concentration en acide nitrique et en HNO_2 sur le mécanisme et les cinétiques de dissolution. L'étude bibliographique a permis de mettre en évidence le rôle prépondérant de la chimie redox dans les mécanismes de dissolutions de composés uranifères en milieu nitrique. En particulier, les équations bilan mises en jeu lors de la dissolution oxydante d' UO_2 et la réaction de réduction du Ce(IV) par l'acide nitreux, détaillées dans le chapitre II, sont rappelées ici [9–11] :



II. Etude multiparamétrique de la dissolution des solutions solides $U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$ en milieu nitrique

Cette partie présente l'étude multiparamétrique de la dissolution d'échantillons frittés $U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$ selon l'approche macroscopique décrite dans le Chapitre II. Elle est centrée sur la quantification de l'influence de HNO_3 et de HNO_2 sur la cinétique de dissolution. Dans un premier temps, le régime non-catalysé a été étudié en faisant varier la concentration des solutions d' HNO_3 . Le régime catalysé a ensuite été contrôlé en procédant à des expériences de dissolution impliquant des solutions contenant de l'acide nitreux à différentes concentrations maintenues constantes.

II.1. Influence de l'acide nitrique

II.1.1. Description générale de la dissolution

Les expériences de dissolution ont été réalisées en milieu nitrique, à température ambiante à différentes concentrations en acide nitrique (0,1 - 0,5 - 1 - 2 - 3 - 4 mol.L⁻¹). En fonction des vitesses de dissolution des échantillons, les expériences ont été menées en conditions statiques (pour les expériences menées avec HNO_3 0,1 - 0,5 - 1 - 2 mol.L⁻¹), ou dynamiques (pour celles menées avec HNO_3 3 - 4 mol.L⁻¹) selon les protocoles présentés dans le chapitre II. Faire varier la concentration en HNO_3 a permis de mettre en évidence et de quantifier l'impact des réactions redox sur la vitesse de dissolution. La Figure 49 présente les évolutions des pertes de masse normalisée, $N_L(i)$, et des pertes de masse relative, $\Delta m/m_0$ (%) relevées lors de la dissolution d'échantillons frittés de $U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$ dans les conditions énoncées ci-dessus.

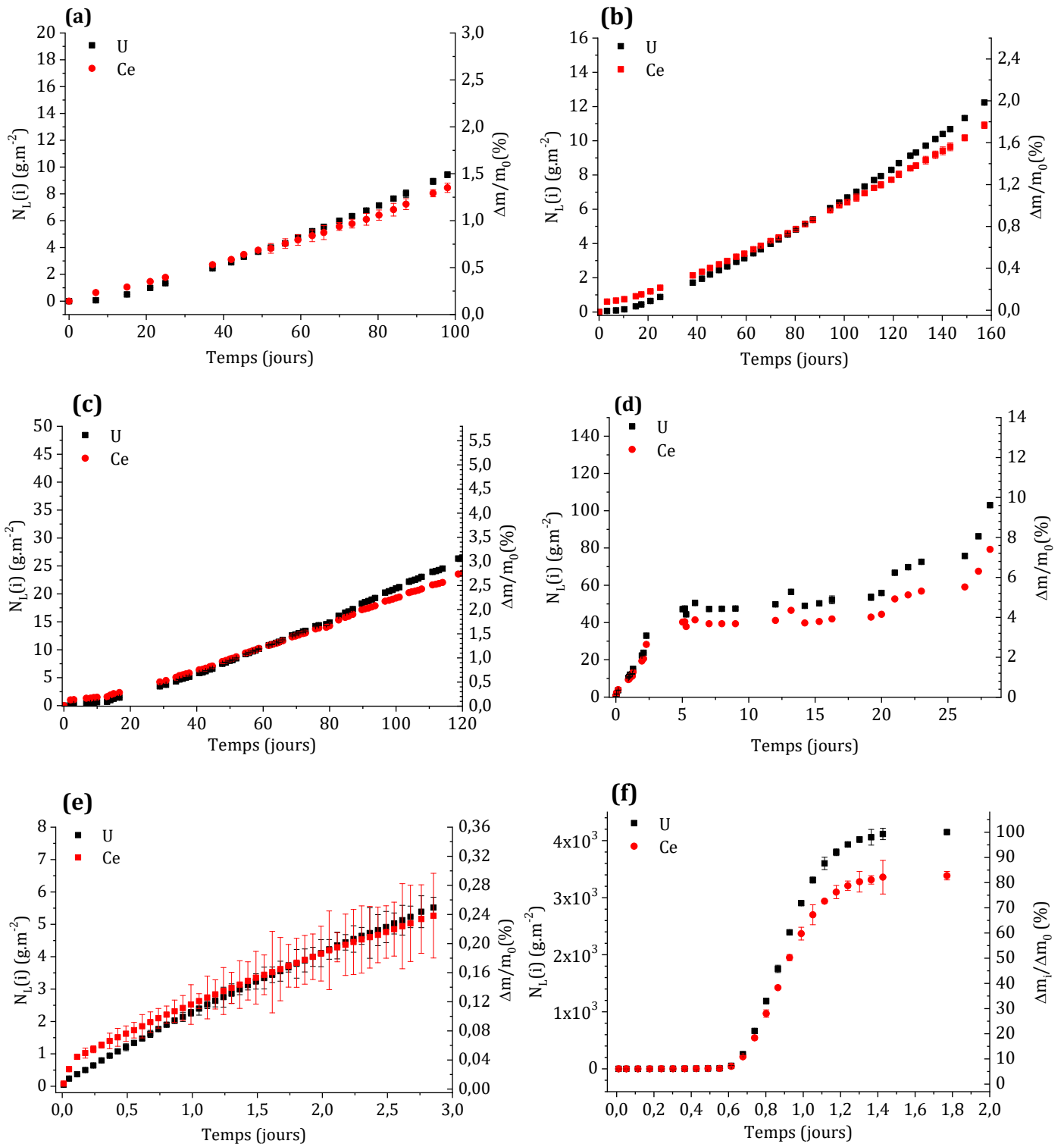


Figure 49. Evolutions des pertes de masse normalisées et des pertes de masse relatives obtenues lors de la dissolution d'échantillons frittés de $U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$ dans HNO_3 $0,1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ (a), $0,5 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ (b), $1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ (c), $2 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ (d), $3 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ (e) et $4 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ (f).

Les résultats obtenus lors de la dissolution de ces composés présentent de nombreuses similitudes avec ceux reportés dans la partie précédente ainsi que sur UO_2 [12]. L'observation d'un pulse initial (étape 1) n'est pas évidente sur les courbes présentées Figure 49, notamment pour des acidités inférieures ou égales à 1 mol.L^{-1} . Ce pulse est en revanche observable lors des expériences à 2 et 3 mol.L^{-1} . La seconde étape, associée à l'établissement d'une évolution linéaire des pertes de masse, est en revanche observée pour l'ensemble de ces expériences, autorisant la détermination des vitesses de dissolution normalisées $R_{L,2}$.

L'étape 3 n'a pu être observée que lors de la dissolution effectuée dans HNO_3 4 mol.L^{-1} . Il apparaît donc que les conditions pour accéder au régime catalysé sont plus difficiles à atteindre que dans le cas des composés $Th_{0,25}U_{0,75}O_2$. En effet, le régime permanent correspondant à l'étape 2 de la dissolution se maintient jusqu'à un avancement de dissolution de l'ordre de 3 à 4 % de perte de masse relative. Pour mémoire, la transition entre l'étape 2 et l'étape 3 intervenait pour une perte de masse relative de l'ordre de 2% lors de la dissolution des échantillons de $Th_{0,25}U_{0,75}O_2$. Il en résulte un allongement de la durée de la période d'induction dans le cas du système $U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$. Cette observation est en bon accord avec l'étude menée par Desigan *et. al* [6]. Par la suite, l'étape 3 permet d'observer une évolution importante de la vitesse de dissolution liée à l'augmentation de la surface réactive ainsi qu'aux concentrations d'espèces autocatalytiques.

Une autre différence majeure avec le système $Th_{0,25}U_{0,75}O_2$ est l'absence d'étape 4. Pour rappel, pour ce système, l'étape 4 est définie par un ralentissement de la vitesse de dissolution et l'établissement d'un second régime permanent au-delà de 50 % de perte de masse relative dans le cas du système $Th_{0,25}U_{0,75}O_2$. Ce second régime permanent s'établit alors que la surface réactive de l'échantillon en cours de dissolution n'évolue plus, mais que la concentration en HNO_2 dans la solution demeure suffisante pour catalyser la réaction. Dans le cas de $U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$, l'étape 3 s'achève avec la dissolution quasi-complète de l'échantillon ($\Delta m/m_0 \geq 90 \%$). L'analyse de la concentration en HNO_2 dans le réacteur de dissolution montre que la production de cette espèce intervient au cours de l'étape 3 (Figure 50).

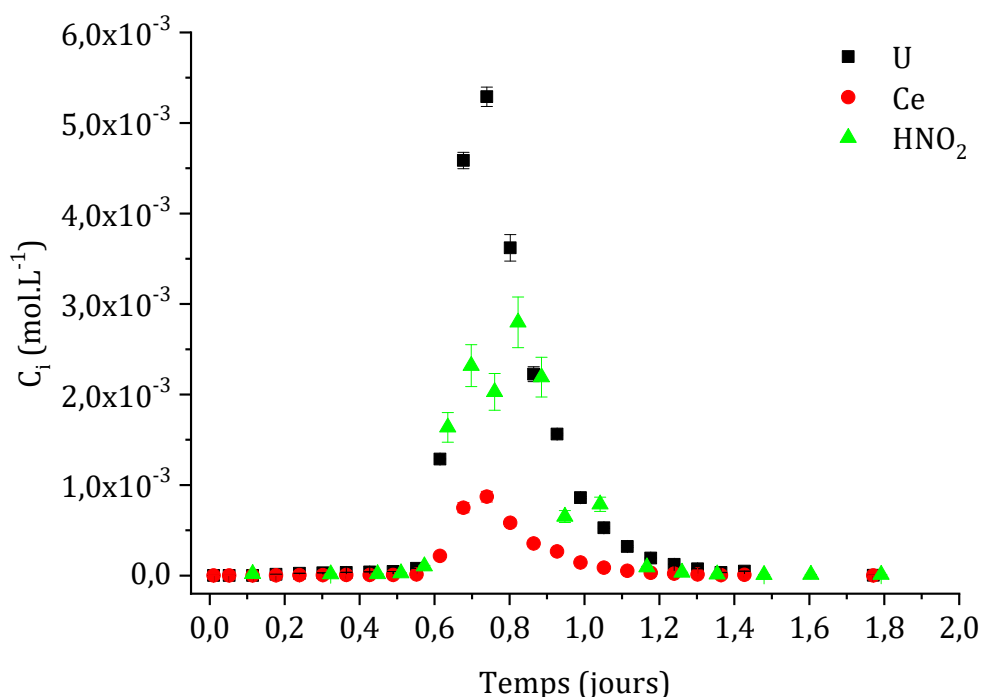


Figure 50. Évolutions des concentrations d'uranium, de cérium et de HNO_2 relevées lors de la dissolution d'un échantillon fritté de $U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$ en conditions dynamiques, dans l'acide nitrique 4 mol.L^{-1} .

Les variations de la concentration en HNO_2 et en uranium sont concomitantes, comme cela a été observé lors de la dissolution de UO_2 [10,11,13,14]. Cependant, lorsque la concentration en uranium atteint sa valeur maximale ($5,3 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$), la concentration en HNO_2 ne dépasse pas $3 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Ainsi, le rapport équimolaire existant en solution entre HNO_2 et U au cours de l'étape 3 pour $Th_{0,25}U_{0,75}O_2$ n'est pas respecté. L'acide nitreux étant instable au-delà de $2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, il est possible qu'une part non négligeable de HNO_2 se soit décomposée avant l'analyse. Une autre explication repose sur l'étude bibliographique qui rapporte l'existence d'une réaction redox en solution entre Ce (IV) et HNO_2 (Equation (33)) [9]. Une fraction de HNO_2 produit par oxydation de l'uranium (IV) a donc pu être consommée par la réaction de réduction de Ce (IV). Cette hypothèse explique par ailleurs l'allongement de la période dite d'induction qui caractérise, pour l'oxydation de l'uranium (IV), le passage du régime non catalysé au régime catalysé.

II.1.2. Etude du régime non-catalysé

L'analyse des pertes de masse normalisées détaillées précédemment a permis de mesurer des vitesses de dissolution normalisées lors de l'étape 2 de la réaction de dissolution,

soit en régime non catalysé pour l'oxydation de l'uranium (IV), $R_{L,2}(i)$. Ces vitesses sont reportées dans le Tableau 20 ainsi que le rapport de congruence $r = R_L(Ce) / R_L(U)$. Les pertes de masses relatives associées sont également indiquées. Tous les tests de dissolutions menés dans HNO_3 se sont révélés congruents (valeurs de r comprises entre 0,7 et 1), quelle que soit l'acidité initiale. Ainsi, ce résultat valide le protocole de synthèse d'une solution solide homogène contenant 25 mol.% de cérium. Les valeurs de $R_{L,2}$ reportées dans le Tableau 20 illustrent la dépendance de la vitesse de dissolution en régime non catalysé par rapport à la concentration en HNO_3 initiale.

Les valeurs obtenues dans cette étude diffèrent néanmoins de celles reportées pour UO_2 [15] et $Th_{0,25}U_{0,75}O_2$ dans les mêmes conditions. En particulier, dans HNO_3 0,1 mol.L⁻¹ la vitesse de dissolution relevée pour $U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$ en régime non-catalysé atteint $R_{L,2} = 9,3 \times 10^{-3}$ g.m⁻².j⁻¹ soit environ un ordre de grandeur plus élevée que celle reportée pour $Th_{0,25}U_{0,75}O_2$ ($R_{L,2} = 1,02 \times 10^{-3}$ g.m⁻².j⁻¹). Cet écart entre les vitesses de dissolution des 2 systèmes décroît lorsque l'acidité du milieu augmente, jusqu'à devenir négligeable dans HNO_3 4 mol.L⁻¹ ($R_{L,2} = 11$ g.m⁻².j⁻¹ et $R_{L,2} = 10,26$ g.m⁻².j⁻¹ respectivement pour $U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$ et $Th_{0,25}U_{0,75}O_2$). L'incorporation de cérium dans des oxydes mixtes à base d'uranium induit une dégradation de la durabilité chimique en milieu acide nitrique faiblement concentré (typiquement pour $C_{HNO_3} < 1$ mol/L). Ces résultats indiquent également que lorsque l'acidité augmente, l'incorporation de cérium dans la structure du matériau a un effet moins prononcé sur les cinétiques de dissolution. La réaction d'oxydation de l'uranium (IV) par HNO_3 devient donc prédominante et contrôle la cinétique de dissolution lorsque l'acidité est importante (typiquement pour $C_{HNO_3} \geq 1$ mol/L).

Tableau 20. Vitesses de dissolution normalisées $R_{L,2}(i)$ (exprimées en $g.m^{-2}.j^{-1}$) déterminées lors des expériences de dissolution des échantillons frittés de $U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$ dans l'acide nitrique pour différentes concentrations. Les pertes de masses relatives associées ainsi que les rapports de congruence $r = R_L(Ce)/R_L(U)$ sont également reportés dans ce tableau pour chaque condition de dissolution

HNO₃	0,1 mol.L⁻¹	0,5 mol.L⁻¹	1 mol.L⁻¹	2 mol.L⁻¹	3 mol.L⁻¹	4 mol.L⁻¹
$R_{L,2}(U)$	$(9,3 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$(7,7 \pm 0,2) \times 10^{-3}$	$0,233 \pm 0,002$	$0,9 \pm 0,2$	$2,0 \pm 0,1$	11 ± 6
$R_{L,2}(Ce)$	$(7,0 \pm 0,2) \times 10^{-3}$	$(6,7 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$0,207 \pm 0,002$	$0,7 \pm 0,2$	$1,69 \pm 0,02$	10 ± 5
r	$0,75 \pm 0,02$	$0,87 \pm 0,03$	$0,89 \pm 0,01$	$0,7 \pm 0,2$	$0,84 \pm 0,01$	1 ± 1
$\Delta m/m_0$	2 %	2 %	2 %	1,6 %	0,25 %	1,3 %
Fin de l'étape 2						

II.1.3. Comparaison avec le système $Th_{0,25}U_{0,75}O_2$

La cinétique de dissolution du système $U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$ présente une dépendance vis-à-vis de la concentration initiale en HNO_3 . Comme le système $Th_{0,25}U_{0,75}O_2$, il est apparu intéressant de représenter l'évolution des vitesses de dissolution en fonction des espèces présentes en solution. Dans ce travail, la forme des lois de vitesses décrivant la cinétique de dissolution de deux systèmes ainsi que les paramètres d'influence ont été considérés *a priori* similaires. Néanmoins, dans le cas de $U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$, il n'existe pas de données mesurées en milieu chlorhydrique pour déterminer indépendamment l'influence du proton. L'approche utilisée dans le cas du système $Th_{0,25}U_{0,75}O_2$ ne peut donc pas être directement employée. Afin de limiter le nombre de paramètres cinétiques introduits, la vitesse de dissolution du système $U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$ en régime non-catalysé a donc été décrite par l'équation (35) [16–18] :

$$r_{nc} = k_{nc}(H^+)^n(HNO_3)^m \quad (35)$$

Où k_{nc} , en $g.m^{-2}.j^{-1}$ représente la constante de vitesse du régime non catalysé

(H^+) l'activité du proton

n l'ordre partiel de la réaction par rapport au proton

(HNO_3) l'activité en acide nitrique non dissocié

m l'ordre partiel par rapport à l'espèce HNO_3

Les vitesses de dissolution reportées dans le Tableau 20 ont été représentées en fonction de l'activité de l'acide nitrique moléculaire HNO_3 et comparées à celles relevées pour la solution solide $Th_{0,25}U_{0,75}O_2$ (Figure 51). La dépendance des vitesses de dissolution vis-à-vis de l'activité en HNO_3 n'est pas identique sur l'ensemble du domaine étudié pour les solutions solides $U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$. Cette observation a déjà été faite dans la littérature pour les solutions solides $U_xLn_{1-x}O_{2-y}$ (Ln = élément lanthanide trivalent) [7,19]. Pour une acidité initiale inférieure à 1 mol.L^{-1} , la dépendance de la vitesse vis-à-vis de l'activité en espèce oxydante est faible, voire insignifiante dès lors que $C_{HNO_3} \leq 0,5 \text{ mol/L}$. En revanche, lorsque l'acidité initiale dépasse 1 mol.L^{-1} la vitesse de dissolution augmente avec l'activité en HNO_3 moléculaire, considérée ici comme espèce oxydante prépondérante de l'uranium (IV) (Figure 51).

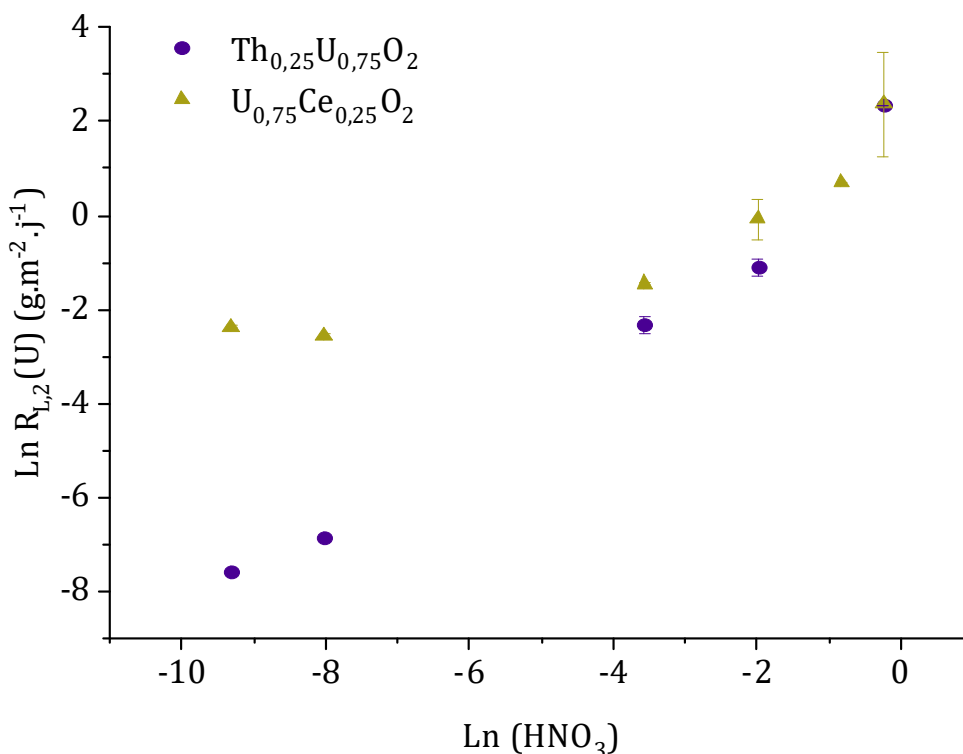


Figure 51. Variations de $\text{Ln } R_{L,2}(i)$ en fonction de $\text{Ln } (\text{HNO}_3)$ obtenues lors de tests de dissolution d'échantillons frittés de $\text{U}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_2$ et de $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$.

Un écart entre les deux systèmes est particulièrement observé pour les plus faibles acidités. Le comportement singulier relevé pour $\text{U}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_2$ par rapport à $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$ a également été observé pour des oxydes mixtes à base d'uranium contenant des éléments lanthanides trivalents [7]. A ce titre, plusieurs hypothèses peuvent alors être envisagées pour expliquer un tel comportement :

- *Hypothèse 1 :*

Une fraction significative du cérium (IV) a été réduite en cérium (III) lors de l'étape de frittage sous atmosphère réductrice. Il est donc possible qu'une fraction de l'uranium soit également présent au degré d'oxydation (V) ou (VI) afin d'assurer la compensation de charges. Cela conduirait à l'existence de phases plus solubles que celles à base d'uranium (IV). Tocino [19] a montré par spectroscopie EELS associée à de la microscopie électronique en transmission que les composés $\text{U}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_{2-y}$ préparés contenaient une fraction non négligeable de cérium (III) mais pas (V) et/ou (VI) ce qui semblerait indiquer que dans ces conditions de synthèse, la compensation de charges soit assurée par la présence de lacunes en oxygène [8]. La présence de ces lacunes diminuerait l'énergie de cohésion du matériau et, de ce fait, affecterait la durabilité chimique intrinsèque de la solution solide, y compris en absence de réaction redox à

l'interface comme cela a été montré pour le système $Th_xNd_{1-x}O_{2-x/2}$ [20]. Ce point particulier mérite d'être étudié de manière plus approfondie, sur plusieurs séries d'échantillons

▪ *Hypothèse 2 :*

En supposant que tout le cérium est présent au degré d'oxydation (IV) au sein du solide, il est possible que même à faible acidité, le cérium (IV) réagisse avec les espèces présentes en milieu nitrique, augmentant ainsi les vitesses de dissolution. A ce titre, la dissolution réductrice s'est révélée particulièrement efficace pour accélérer la cinétique de dissolution de CeO_2 , matériau considéré comme très réfractaire [21–23]. L'équation (33) montre que l'acide nitreux est une espèce susceptible de réduire le cérium (IV) en cérium (III). Néanmoins, cette espèce est présente en quantité non détectable dans l'acide nitrique dilué. La production localisée de HNO_2 par oxydation de l'uranium (IV) à l'interface solide/solution est peut-être suffisante.

▪ *Hypothèse 3 :*

L'acide nitreux peut être considéré comme un oxydant de l'uranium (IV) et un réducteur du cérium (IV), car les potentiels chimiques des couples formés avec HNO_2 sont compris entre celui du couple $Ce(IV)/Ce(III)$ et du couple $U(VI)/U(IV)$ respectivement 1,443 et 0,27 V/ENH. Or cela implique qu'une réaction d'oxydo-réduction entre $Ce(IV)$ et $U(IV)$ est thermodynamiquement possible et même favorisée, à cause de l'écart de potentiel important. Cela a été mis en évidence par Asano *et. al* qui utilisent le cérium (IV) comme oxydant dans HNO_3 [24]. En phase solide cette réaction ne survient certainement pas, en revanche il est possible qu'elle ait lieu à l'interface solide/solution.

A ce stade de l'étude, aucune de ces hypothèses formulées ne peut être écartée. Cela requiert le développement d'un travail expérimental afin de proposer des conclusions précises sur ce point. Notamment une caractérisation poussée des solides devrait être menée afin de définir la spéciation du cérium et de l'uranium à l'issue du traitement thermique en conditions réductrices.

Lorsque l'acidité est plus importante, les vitesses de dissolution en régime non-catalysé du système $U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$ sont proches de celles obtenues pour $Th_{0,25}U_{0,75}O_2$ dans les mêmes conditions. Dans des conditions très oxydantes vis-à-vis de l'uranium (IV), le mécanisme prépondérant de dissolution consiste donc dans l'oxydation de l'uranium (IV) en uranium (VI) par HNO_3 . La chimie redox du cérium présente peu d'impact sur la vitesse de dissolution relevée en régime non-catalysé au-delà d'une concentration d'acide nitrique égale à 1 mol.L⁻¹.

II.2. Influence de l'acide nitreux

II.2.1. Étude du régime catalysé

La méthodologie appliquée lors de la dissolution des solutions solides $Th_{0,25}U_{0,75}O_2$ par ajout de HNO_2 a été reproduite pour les solutions solides $U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$. Plusieurs expériences ont été menées en conditions dynamiques sur des échantillons frittés de $U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$ en imposant des concentrations de HNO_2 égales à $5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ dans une solution de HNO_3 1 mol.L^{-1} par dissolution de $NaNO_2$. Les évolutions des concentrations en uranium, en cérium et en acide nitreux au sein de la solution sont présentées sur la Figure 52 pour les 3 concentrations de HNO_2 considérées.

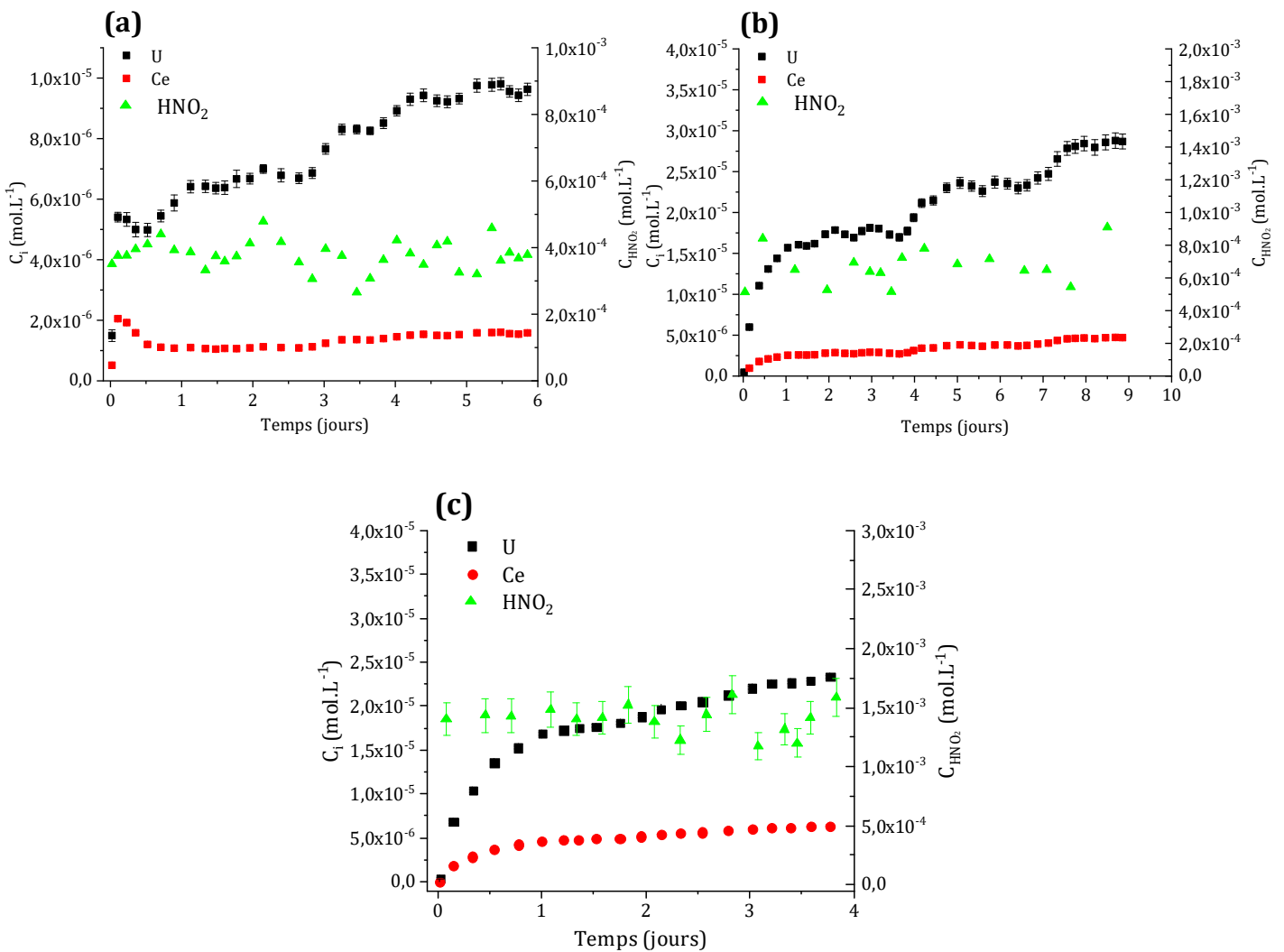


Figure 52. Évolutions des concentrations en uranium, cérium et acide nitreux relevées lors de la dissolution de $U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$ dans HNO_3 1 mol.L^{-1} avec ajout de HNO_2 : $5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (a), $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (b) et $2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (c). Ces dissolutions ont été réalisées en conditions dynamiques.

Comme pour les expériences menées sur les solutions solides $Th_{0,25}U_{0,75}O_2$, les solutions de HNO_2 sont apparues stables dans le temps, même si la concentration stabilisée était légèrement inférieure à la valeur ciblée initialement. Les concentrations d'uranium et de cérium sont en constante augmentation, notamment au début de l'expérience avec une étape de pulse. Il est possible de mesurer une vitesse de dissolution normalisée après ce pulse en s'assurant que les pertes de masses relatives ne dépassent pas 2%. L'évolution des pertes de masse normalisées et relatives ainsi que les vitesses de dissolution mesurées dans les trois expériences est reportée sur la Figure 53.

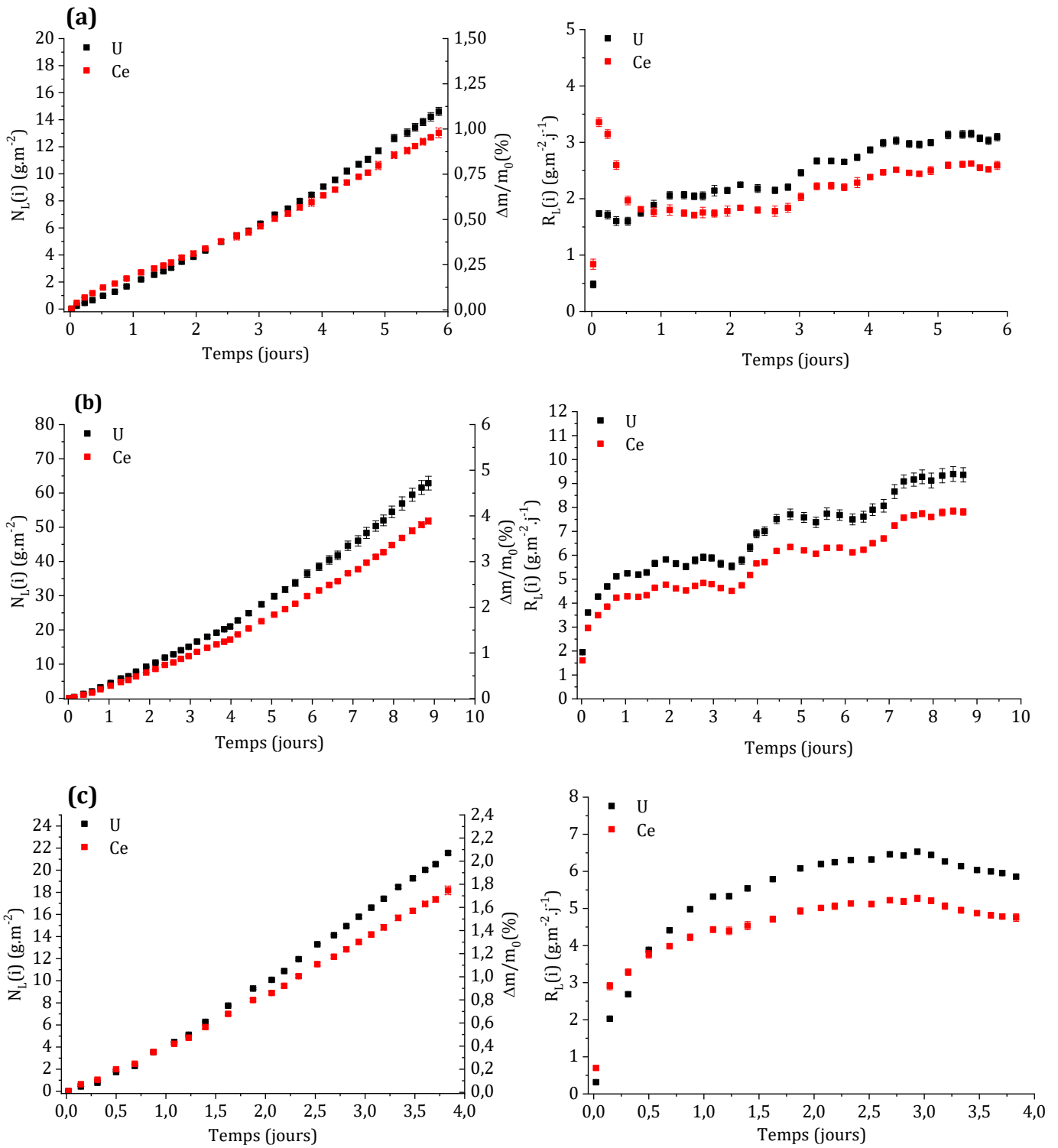


Figure 53. Évolutions de la perte de masse normalisée, de la perte de masse relative et des vitesses de dissolution normalisées $R_L(i)$ relevées lors de la dissolution de $U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$ dans HNO_3 1 mol.L^{-1} avec ajout de HNO_2 : $5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (a), $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (b) et $2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (c).

L'évolution des pertes de masses normalisées peut être considérée comme linéaire dans les limites fixées dans cette étude, c'est-à-dire jusqu'à 2% de pertes de masse relative, autorisant la détermination des valeurs de $R_{L,2}$ pour ces 3 expériences (Tableau 21). Les variations de concentrations dans cet intervalle permettent d'expliquer les incertitudes élevées associées aux valeurs de $R_{L,2}$.

Tableau 21. Vitesses de dissolutions normalisées $R_{L,2}(i)$ (exprimées $g.m^{-2}.j^{-1}$) déterminées pendant la dissolution des composés frittés $U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$ dans l'acide nitrique 1 mol.L⁻¹ avec ajout de HNO_2 à différentes concentrations. Les pertes de masses relatives correspondant à chaque étape figurent également dans ce tableau pour chaque condition, de même que le rapport $r = R_L(Ce) / R_L(U)$ qui indique le caractère congruent de la dissolution.

HNO_3 1 mol.L⁻¹				
	HNO_2 5×10^{-4} mol.L⁻¹	HNO_2 1×10^{-3} mol.L⁻¹	HNO_2 2×10^{-3} mol.L⁻¹	---
$R_{L,2}(U)$	$2,500 \pm 0,004$	$5,60 \pm 0,01$	$7,33 \pm 0,01$	$0,233 \pm 0,002$
$R_{L,2}(Ce)$	$2,200 \pm 0,007$	$4,60 \pm 0,02$	$6,04 \pm 0,03$	$0,207 \pm 0,002$
R	$0,880 \pm 0,003$	$0,821 \pm 0,004$	$0,824 \pm 0,004$	$0,89 \pm 0,01$
$\Delta m/m_0$	2 %	2 %	2 %	2 %

Les trois expériences montrent que la dissolution est congruente et que les vitesses de dissolution peuvent être comparées aux résultats obtenus lors des expériences menées dans HNO_3 1 mol.L⁻¹ sans ajout de HNO_2 . L'ajout d'une concentration de 5×10^{-4} mol.L⁻¹ de HNO_2 conduit à une augmentation de la vitesse de dissolution d'environ un facteur 10 par rapport à celle relevée dans HNO_3 1 mol.L⁻¹ (respectivement $R_{L,2} = 2,5$ g.m⁻².j⁻¹ et $R_{L,2} = 0,233$ g.m⁻².j⁻¹). Cette augmentation atteint un facteur 24 en présence d'une concentration de HNO_2 égale à 1×10^{-3} mol.L⁻¹ ($R_{L,2} = 5,5$ g.m⁻².j⁻¹) et un facteur 31 lorsque cette concentration est portée à 2×10^{-3} mol.L⁻¹ ($R_{L,2} = 7,3$ g.m⁻².j⁻¹).

Il est également intéressant de noter que les vitesses mesurées pour $U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$ en présence de HNO_2 à des concentrations égales à 5×10^{-4} et 1×10^{-3} mol.L⁻¹ sont supérieures d'un ordre de grandeur à celles déterminées pour $Th_{0,25}U_{0,75}O_2$. En revanche, cette différence s'estompe lorsque la concentration de HNO_2 est portée à 2×10^{-3} mol.L⁻¹ : $R_{L,2} = 7,3$ g.m⁻².j⁻¹

pour $U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$ et $R_{L,2} = 5 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ pour $Th_{0,25}U_{0,75}O_2$. Cette dernière observation apparaît cohérente avec les résultats obtenus lors des expériences menées dans HNO_3 , pour lesquelles l'écart entre les systèmes $Th_{0,25}U_{0,75}O_2$ et $U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$ tend à se réduire lorsque la concentration en espèces oxydantes augmente, suggérant la prépondérance de la réaction d'oxydation de l'uranium (IV) par HNO_3 et/ou HNO_2 .

II.2.2. Comparaison avec le système $Th_{0,25}U_{0,75}O_2$

Les expériences de dissolution menées en présence d'un ajout de HNO_2 ont pour but de mesurer des vitesses de dissolution en régime catalysé. La variation de $\ln R_{L,2}(i)$ en fonction de l'activité en HNO_2 obtenue lors de tests de dissolution d'échantillons frittés de $U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$ réalisés dans HNO_3 1 mol.L^{-1} avec ou sans ajout de HNO_2 $5 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-3} - 2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ est reportée sur la Figure 54.

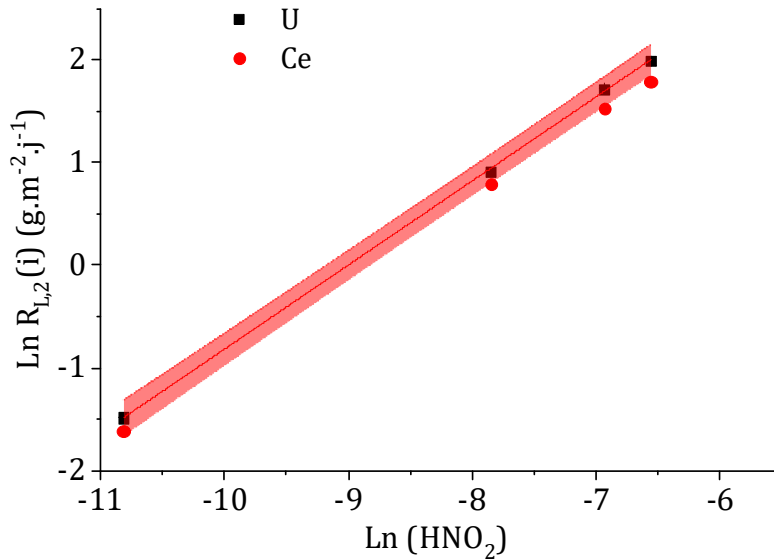


Figure 54. Variation de $\ln R_{L,2}(i)$ en fonction de l'activité en HNO_2 obtenue lors de tests de dissolution d'échantillons frittés de $U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$ réalisés dans HNO_3 1 mol.L^{-1} avec ou sans ajout de HNO_2 $5 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-3} - 2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

La dépendance des vitesses de dissolution vis-à-vis de l'activité en HNO_2 représentée en échelle logarithmique est linéaire, indiquant que la loi de vitesse du régime catalysé r_c est une fonction puissance de l'activité de HNO_2 de la forme :

$$r_c = k_c(HNO_2)^p \quad (36)$$

Où k_c représente la constante de vitesse du régime catalysé exprimée en $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$

(HNO_2), l'activité de l'acide nitreux

p , l'ordre partiel de la réaction par rapport à HNO_2

Les paramètres cinétiques associés à l'équation (36) sont présentés dans le Tableau 22.

Tableau 22. Valeurs des paramètres cinétiques déterminées par régression linéaire lors de tests de dissolution d'échantillons frittés de $U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$ dans HNO_3 1 mol.L^{-1} avec ajout de HNO_2 $5 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-3} - 2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en fonction de l'activité en acide nitreux HNO_2 .

	$k_c \text{ (g.m}^{-2}.\text{j}^{-1})$	p	R^2	Domaine de validité
HNO_2	$7,38 \pm 0,07$	$0,820 \pm 0,009$	0,9996	$2 \times 10^{-5} - 1,4 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Ces résultats peuvent être comparés à ceux obtenus pour $Th_{0,25}U_{0,75}O_2$ dans les mêmes conditions (Figure 55). Cette comparaison montre une nette différence de comportement pour ces deux types de solutions solides.

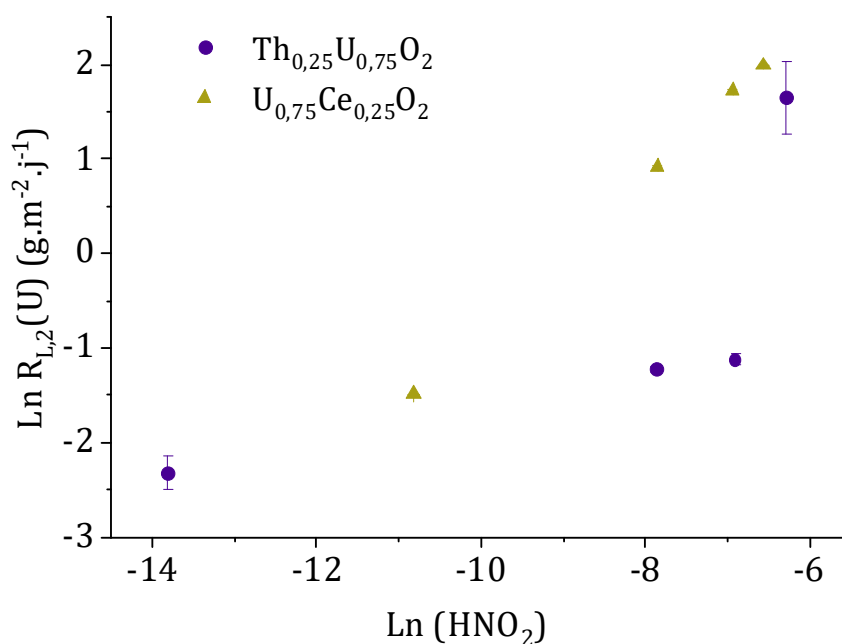


Figure 55. Comparaison entre les variations de $\ln R_{L,2}(i)$ en fonction de $\ln(HNO_2)$ (l'activité en acide nitreux) obtenues lors de tests de dissolution d'échantillons frittés de $U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$ et de $Th_{0,25}U_{0,75}O_2$ pour différentes concentrations de HNO_2 .

Il est important de signaler que les deux points présentant les vitesses les plus faibles pour les deux systèmes correspondent aux expériences menées dans HNO_3 1 mol.L^{-1} sans ajout

de HNO_2 . Dans le cas des solutions solides $Th_{0,25}U_{0,75}O_2$, la concentration en HNO_2 étant trop faible pour être mesurée par la méthode de Griess, en raison de l'utilisation des conditions dynamiques, l'hypothèse réalisée a consisté à la considérer comme étant égale à la concentration en uranium mesurée par ICP-AES. La dissolution de $U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$ a été réalisée en conditions statiques permettant une légère accumulation de HNO_2 . Contrairement à ce qui est observé pour la solution solide $U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$, les résultats obtenus pour $Th_{0,25}U_{0,75}O_2$ montrent l'existence d'un effet de seuil vis-à-vis de la concentration en HNO_2 . L'absence d'un tel effet de seuil pour $U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$ et les vitesses de dissolution plus importantes tendent à souligner l'impact de HNO_2 sur la durabilité chimique des solutions solides $U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$. Dans le cas de $Th_{0,25}U_{0,75}O_2$, HNO_2 constitue un oxydant de l'uranium (IV) alors que pour $U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$, HNO_2 il peut agir à la fois en tant qu'oxydant de l'uranium (IV) et en tant que réducteur du cérium (IV). Il est important de rappeler que de telles conditions réductrices vis-à-vis du cérium (IV) favorisent la dissolution de tels matériaux. En effet, il est unanimement admis que CeO_2 constitue un oxyde très réfractaire à la dissolution dans des conditions oxydantes. Néanmoins l'utilisation d'un agent réducteur tel que H_2O_2 , CO ou HCOOH par exemple permet d'atteindre des dissolutions quantitatives de ce composé [3,25–27]. Cela pourrait ainsi expliquer la plus faible durabilité chimique observée pour $U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$ par rapport à $Th_{0,25}U_{0,75}O_2$, composé pour lequel la présence de thorium pourrait protéger l'uranium (IV) d'une oxydation par HNO_2 .

Ces résultats apportent un premier élément de réponse quant aux hypothèses formulées précédemment. En effet, la présence de HNO_2 pourrait affecter la durabilité chimique des matériaux dans le cas où le cérium serait présent au degré d'oxydation IV. En revanche, si le cérium était présent majoritairement au degré d'oxydation III, la dépendance de la vitesse de dissolution vis-à-vis de HNO_2 serait comparable à celle observée pour les oxydes mixtes à base d'uranium et de thorium et l'existence d'un seuil de concentration au-delà duquel l'effet de HNO_2 serait significatif aurait été mis en évidence. Il n'est toutefois pas exclu que le cérium présente une valence mixte dans les solutions solides préparées.

III. Bilan du chapitre IV

L'étude multiparamétrique de la dissolution des composés $U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$ a été menée dans différentes solutions d'acide nitrique (0,1 - 0,5 - 1 - 2 - 3 - 4 mol.L⁻¹) et en milieu HNO_3 1 mol.L⁻¹ avec ajouts d'acide nitreux.

Le comportement général de ce type de solides en conditions oxydantes est plus complexe que celui relevé pour $Th_{0,25}U_{0,75}O_2$, en raison des propriétés redox du cérium. En régime non-catalysé, les vitesses de dissolution normalisées ($R_{L,2}$) de $U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$ ont été déterminées dans plusieurs solutions d'acides nitrique. En revanche, il est apparu que les conditions pour accéder au régime catalysé étaient plus difficilement atteinte que dans le cas de $Th_{0,25}U_{0,75}O_2$, ce qui conduit à un allongement de l'étape 2 de la dissolution. En effet, lors de la dissolution d'un échantillon fritté de $U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$, le régime catalysé est atteint uniquement dans HNO_3 4 mol.L⁻¹ (l'évolution des pertes de masses présentant une forme sigmoïdale caractéristique). Les dosages de HNO_2 effectués montrent un lien direct entre les concentrations de l'uranium et d'acide nitreux. Toutefois le rapport équimolaire reporté dans le cas de UO_2 ou de $Th_{0,25}U_{0,75}O_2$ n'est pas vérifié pour $U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer un tel phénomène :

- La première est expérimentale : la concentration relevée en HNO_2 est suffisamment élevée pour envisager qu'une part de l'acide nitreux se soit décomposée en NO_x entre le prélèvement et l'analyse des échantillons. Les conditions de débit utilisées notamment pour la dissolution dans HNO_3 4 mol.L⁻¹ ont conduit à mesurer des concentrations en uranium maximale de l'ordre de 5×10^{-3} mol.L⁻¹ et de HNO_2 jusqu'à 3×10^{-3} mol.L⁻¹. Cette dernière s'avère proche de la limite de solubilité de cette espèce en conditions acides.
- La seconde hypothèse consiste à évoquer la consommation de HNO_2 lors de la réduction du cérium (IV) à l'interface solide-solution. Cette hypothèse expliquerait d'une part l'augmentation nette de la vitesse de dissolution observée à faible concentration en acide nitrique par rapport à $Th_{0,25}U_{0,75}O_2$, et d'autre part l'allongement de la période d'induction avant d'atteindre le régime catalysé. En effet, une partie de l'acide nitreux serait consommé par la réaction avec Ce(IV) et donc une compétition aurait lieu avec la réaction d'oxydation de U(IV) par HNO_2 .

Les expériences visant à déterminer l'impact de HNO_2 sur les cinétiques de dissolution des composés $U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$ ont consisté à maintenir une concentration constante en HNO_2 au cours de la dissolution. Les résultats obtenus amènent des premiers éléments de réponse. La

dépendance de la vitesse de dissolution vis à vis de HNO_2 est différente pour les systèmes $U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$ et $Th_{0,25}U_{0,75}O_2$. En particulier, l'absence de seuil de concentration en HNO_2 au-delà duquel l'influence de HNO_2 devient significative montre que cette espèce a une influence sur la durabilité chimique de $U_{1-x}Ce_xO_2$, y compris pour des concentrations de l'ordre de $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. Ce résultat tend à conclure que lorsque l'oxydation de U(IV) est lente (régime non catalysé), la réduction de Ce(IV) en Ce(III) devient prépondérante et conduit à une augmentation significative de la vitesse de dissolution des solutions solides.

La première nécessité est de déterminer les paramètres cinétiques correspondant à l'influence du proton sur la dissolution des composés $U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$. Cette étape est primordiale afin de corriger les résultats obtenus lors de la dissolution de ces composés dans l'acide nitrique. Le comportement particulier des composés $U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$ lors de leur dissolution à faible acidité ($< 1 \text{ mol.L}^{-1}$) doit également être étudié. Bien qu'éloigné des conditions caractéristiques du procédé de dissolution actuel, la compréhension du mécanisme mis en jeu siégeant dans de telles conditions permettrait de mieux appréhender la dissolution globale de $U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$. Enfin, le dernier point concerne la spéciation du cérium et de l'uranium au sein du solide initial. Il est possible qu'une fraction du cérium soit présente au degré d'oxydation (III) au sein du solide tandis que l'uranium pourrait être présent aux degrés d'oxydation (V) et (VI), ce qui contribuerait à modifier la durabilité chimique des matériaux frittés. Il serait donc intéressant de s'assurer des degrés d'oxydation de ces deux éléments au sein des solides étudiés. Des travaux antérieurs [7,19] ont montré que la synthèse oxalique et le traitement thermique de $U_{1-x}Ce_xO_{2-y}$ en conditions réductrices pourrait induire la présence d'une part importante de cérium (III) au sein des échantillons, avec une compensation de charge assurée notamment par des lacunes en oxygènes ou la présence d'uranium au degré d'oxydation (V) et (VI).

Fiche résumé du chapitre IV

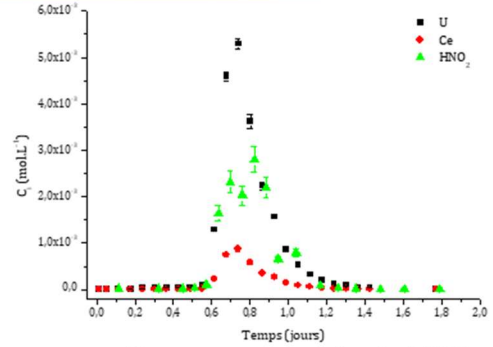
Etude multiparamétrique de la dissolution



HNO_3 0,1 – 4 mol.L⁻¹
 HNO_3 1 mol.L⁻¹ HNO_2 5×10^{-4} -
 2×10^{-3} mol.L⁻¹

Approche découplée :

- Régime non-catalysé dans HNO_3
- Régime catalysé par ajout de HNO_2



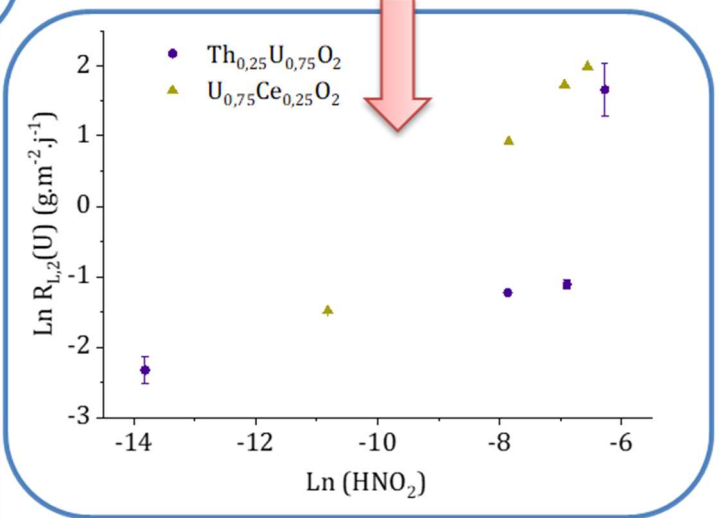
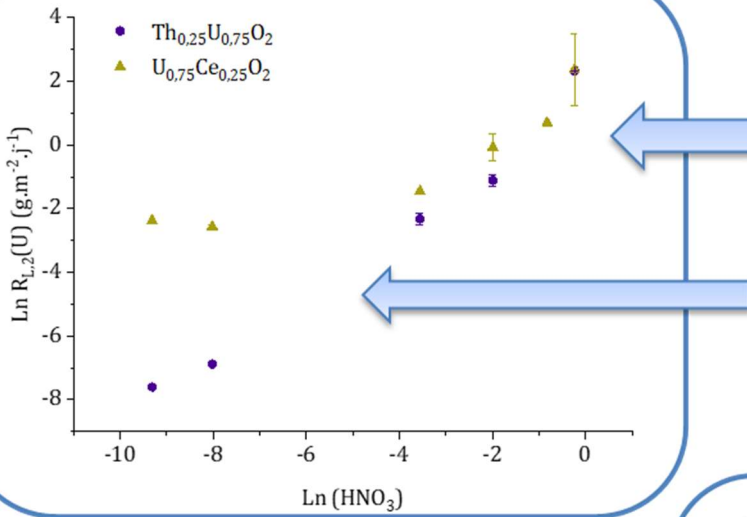
Dosage *operando* de HNO_2

Comparaison avec le système $Th_{1-x}U_xO_2$

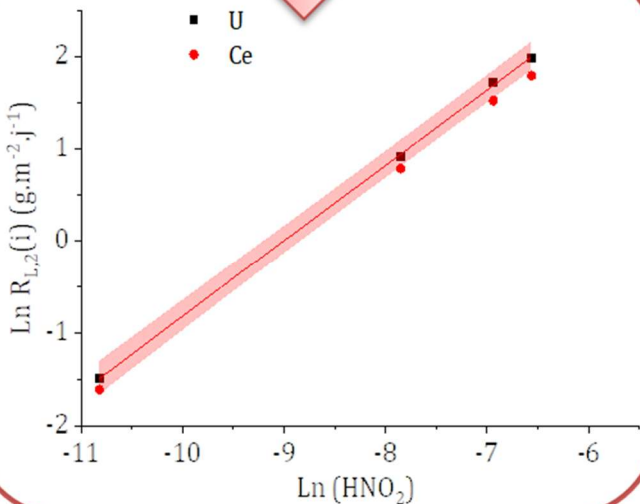
HNO_3 1 – 4 mol.L⁻¹ : dépendance similaire à (HNO_3), cinétique piloté par redox U^{IV}/U^{VI}

$HNO_3 < 1$ mol.L⁻¹ : durabilité chimique des composés $U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$ réduite : incorporation Ce^{III} ? Redox U^{IV}/Ce^{IV} ?

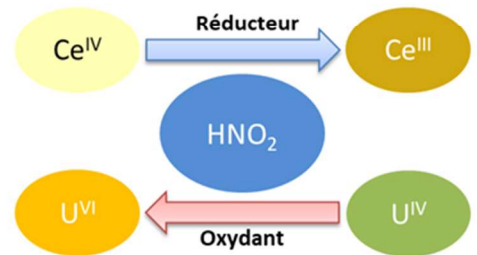
Dépendance différente à (HNO_2) : redox Ce^{IV}/HNO_2



$$r_c = k_c (HNO_2)^p$$



Rôle de HNO_2 plus complexe :



Références

- [1] Kim, H. S.; Joung, C. Y.; Lee, B. H.; Oh, J. Y.; Koo, Y. H.; Heimgartner, P. Applicability of CeO_2 as a Surrogate for PuO_2 in a MOX Fuel Development. *J. Nucl. Mater.* **2008**, *378* (1), 98–104.
- [2] Joret, L.; Cote, G.; Bauer, D. Effect of Microwaves on the Rate of Dissolution of Metal Oxides (Co_3O_4 and CeO_2) in Nitric Acid. *Hydrometallurgy* **1997**, *45* (1–2), 1–12.
- [3] Beaudoux, X.; Virot, M.; Chave, T.; Leturcq, G.; Clavier, N.; Dacheux, N.; Nikitenko, S. I. Catalytic Dissolution of Ceria–Lanthanide Mixed Oxides Provides Environmentally Friendly Partitioning of Lanthanides and Platinum. *Hydrometallurgy* **2015**, *151*, 107–115.
- [4] Tyagi, A. K.; Ambekar, B. R.; Mathews, M. D. Simulation of Lattice Thermal Expansion Behaviour of $Th_{1-x}Pu_xO_2$ ($0.0 < x < 1.0$) Using CeO_2 as a Surrogate Material for PuO_2 . *J. Alloys Compd.* **2002**, *337*, 277–281.
- [5] Gaillard, J.; Venault, L.; Calvet, R.; Del Confetto, S.; Clavier, N.; Podor, R.; Odorico, M.; Pellequer, J.-L.; Vigier, N.; Moisy, P. Effect of Hydration and Thermal Treatment on Ceria Surface Using Non-Intrusive Techniques. *J. Nucl. Mater.* **2014**, *444*, 359–367.
- [6] Desigan, N.; Maji, D.; Ananthasivan, K.; Pandey, N. K.; Kamachi Mudali, U.; Joshi, J. B. Dissolution Behaviour of Simulated MOX Nuclear Fuel Pellets in Nitric Acid Medium. *Prog. Nucl. Energy* **2019**, *116*, 1–9.
- [7] Tocino, F.; Szenknect, S.; Mesbah, A.; Clavier, N.; Dacheux, N. Dissolution of Uranium Mixed Oxides: The Role of Oxygen Vacancies vs the Redox Reactions. *Prog. Nucl. Energy* **2014**, *72*, 101–106.
- [8] Bès, R.; Kvashnina, K.; Rossberg, A.; Dottavio, G.; Desgranges, L.; Pontillon, Y.; Solari, P. L.; Butorin, S. M.; Martin, P. New Insight in the Uranium Valence State Determination in $U_yNd_{1-y}O_{2+x}$. *J. Nucl. Mater.* **2018**, *507* (15), 145–150.
- [9] Arousseau, M. Simulation of NO_x Scrubbing by Ceric Solutions : Oxidation of Nitrous Acid by Ce(IV) Species in Acidic Solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1994**, *33*, 191–196
- [10] Fukasawa, T.; Ozawa, Y.; Kawamura, F. Generation and Decomposition Behavior of Nitrous Acid during Dissolution of UO_2 Pellets by Nitric Acid. *Nucl. Technol.* **1991**, *94*,
- [11] Ikeda, Y.; Yasuike, Y.; Takashima, Y.; Park, Y. Y.; Asano, Y.; Tomiyasu, H. ^{17}O NMR Study on Dissolution Reaction of UO_2 in Nitric Acid-Mechanism of Electron Transfer. *J. Nucl. Sci. Technol.* **1993**, *30*, 962–964.
- [12] Cordara, T. Effet de la présence de produits de fission sur les mécanismes de dissolution de composés modèles à base d'uranium, Université de Montpellier, 2017.
- [13] Taylor, R. F.; Sharratt, E. W.; Chazal, L. E. M. d.; Logsdail, D. H. Dissolution Rates of Uranium Dioxide Sintered Pellets in Nitric Acid Systems. *J. Appl. Chem.* **1963**, *13*, 32–40.
- [14] Shabbir, M.; Robins, R. G. Kinetics of the Dissolution of Uranium Dioxide in Nitric Acid. I. *J. Appl. Chem.* **1968**, *18*, 129–134.
- [15] Cordara, T.; Szenknect, S.; Claparede, L.; Podor, R.; Mesbah, A.; Lavalette, C.; Dacheux, N. Kinetics of Dissolution of UO_2 in Nitric Acid Solutions: A Multiparametric Study of the Non-Catalysed Reaction. *J. Nucl. Mater.* **2017**.
- [16] Ikeda, Y.; Yasuike, Y.; Nishimura, K.; Hasegawa, S.; Takashima, Y. Kinetic Study on Dissolution of UO_2 Powders in Nitric Acid. *J. Nucl. Mater.* **1995**, *224* (3), 266–272.
- [17] Marc, P. Etude de Réactions Hétérogènes Autocatalytiques. Application à La Dissolution de Dioxyde d'uranium, Université de Lorraine, 2014.
- [18] Charlier, F. Réactions Autocatalytiques Hétérogènes - Vers Le Dimensionnement Des Réacteurs Industriels de Dissolution de Dioxyde d'uranium, Université de Lorraine, 2017.

- [19] Tocino, F. Contrôle Microstructural Des Réactions Rédox à l'interface Solide/Solution Lors de La Dissolution d'oxydes Mixtes à Base d'uranium (+IV), Université de Montpellier, 2015.
- [20] D. Horlait, F. T., N. Clavier, N. Dacheux, S. Szenknect. Multiparametric Study of $Th_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ Mixed Oxides Dissolution in Nitric Acid Media. *J. Nucl. Mater.* **2012**, 429, 237–244.
- [21] Robisson, A. C. Note Technique CEA: DRCP/SCPS/2002/01. **2002**.
- [22] Horlait, D.; Claparède, L.; Clavier, N.; Szenknect, S.; Dacheux, N.; Ravaux, J.; Podor, R. Stability and Structural Evolution of $Ce^{IV}_{1-x}Ln^{III}_xO_{2-x/2}$ Solid Solutions : A Coupled μ -Raman/XRD Approach. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 7150-7161.
- [23] Claparède, L.; Clavier, N.; Dacheux, N.; Mesbah, A.; Martinez, J.; Szenknect, S.; P.Moisy. Multiparametric Dissolution of Thorium–Cerium Dioxide Solid Solutions. *Inorg. Chem.* **2011**, 50 (22), 11702–11714.
- [24] Asano, Y.; Kataoka, M.; Tomiyasu, H.; Ikeda, Y. Kinetic Studies on Dissolution of UO_2 Powders in Acid Solutions by Using Cerium(IV) or Chlorine Dioxide as Oxidants. *J. Nucl. Sci. Technol.* 33 (2), 152–156.
- [25] Lemont, F. Promising Optimization of the $CeO_2/CeCl_3$ Cycle by Reductive Dissolution of Cerium(IV) Oxide. *Int. J. Hydrog. Energy* **2008**, 33, 7355–7360.
- [26] Jacobs, G.; Patterson, P. M.; Graham, U. M.; Crawford, A. C.; Davis, B. H. Low Temperature Water Gas Shift: The Link between the Catalysis of WGS and Formic Acid Decomposition over Pt/Ceria. *Int. J. Hydrog. Energy* **2005**, 30, 1265–1276.
- [27] Viro, M.; Chave, T.; Horlait, D.; Clavier, N.; Dacheux, N.; Ravaux, J.; Nikitenko, S. I. Catalytic Dissolution of Ceria under Mild Conditions. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 14734–14740.

Conclusion Générale

L'objectif principal de cette étude était d'aboutir à une meilleure compréhension des mécanismes de dissolution de solutions solides à base d'uranium IV en milieu nitrique dans l'optique du retraitement d'un combustible MOX à plus haute teneur en plutonium. Une attention toute particulière a été portée au rôle des réactions d'oxydo-réduction impliquant les espèces azotées telles que HNO_3 , NO_3^- et HNO_2 .

La première partie de ce travail a été dédiée à la synthèse de composés modèles du combustible MOX. Le choix s'est dirigé sur les solutions solides de formulation $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$ et $\text{U}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ permettant de simuler certaines propriétés du plutonium tout en s'affranchissant des contraintes liées à la radiotoxicité de cet élément. La voie oxalique a été retenue pour préparer les précurseurs afin d'obtenir une homogénéité cationique satisfaisante. Tous les précurseurs ont été caractérisés par diffraction des rayons X et par microscopie électronique à balayage, mettant en évidence des différences structurales et morphologiques en fonction du cation incorporé.

Ces précurseurs ont été convertis en oxyde par traitement thermique à 700°C pendant 4 heures sous atmosphère réductrice ($\text{Ar}-4\% \text{H}_2$). Les oxydes mixtes obtenus ont été également caractérisés par diffraction des rayons X et par microscopie électronique à balayage avant d'être broyés à l'aide d'un broyeur à boulets. Si les structures définies par DRX étaient équivalentes, une différence morphologique persistait. Le broyage a permis d'homogénéiser la microstructure des solides pulvérulents d'obtenir une poudre plus adaptée aux étapes de mise en forme et de densification. Les solides obtenus sont tous apparus monophasés et isostructuraux. Les oxydes mixtes ont ensuite été mis en forme de pastille par pressage uniaxial dans une matrice tri-coque avant d'être fritté à haute température sous atmosphère réductrice. Cette étape de densification a permis l'obtention d'échantillons frittés denses et homogènes de composition $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$, $\text{Th}_{0,75}\text{U}_{0,25}\text{O}_2$ et $\text{U}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_2$. La densité ainsi que la surface réactive des pastilles préparés ont été évaluées en couplant des mesures géométriques, de la pycnomètre hélium et de l'analyse d'image par MEB en utilisant la méthode SESAM développée à l'ICSM.

Les conditions opératoires optimales pour étudier le rôle des espèces azotées sur la dissolution des composés modèles ont été définies, à partir de l'état de l'art de la dissolution. L'existence d'un mécanisme de dissolution avec un régime initial non-catalysé et un régime catalysé a été reportée dans la littérature pour UO_2 . Le passage d'un régime à l'autre est apparu comme étroitement lié à la production d'espèces azotées, notamment HNO_2 , au cours de la réaction initiale de dissolution oxydante vis-à-vis de l'uranium (IV). Les protocoles de dosage

de l'acide nitreux ont été définis et la stabilité des solutions a été évaluée afin d'être en mesure d'étudier l'impact de HNO_2 sur la vitesse de dissolution des composés modèles. Pour atteindre cet objectif, des tests de dissolution ont été réalisés en employant des solutions de concentrations différentes en HNO_2 afin d'approcher les conditions du régime catalysé.

Les études multiparamétriques concernant la dissolution d'échantillons de $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$ et de $\text{Th}_{0,75}\text{U}_{0,25}\text{O}_2$ ont été menées dans plusieurs solutions d'acide nitrique (0,05 - 0,1 - 1 - 2 - 4 mol.L⁻¹) en présence de certains réactifs (ions nitrate, acide nitreux, agent antinitreux). Les résultats obtenus au cours de ce travail ont permis d'identifier les espèces jouant un rôle prépondérant dans le mécanisme de dissolution et d'établir des lois de vitesses permettant de quantifier leur impact sur la vitesse de dissolution. Une forte dépendance des vitesses de dissolution vis-à-vis de l'activité en HNO_3 non dissocié a été mise en évidence au cours du régime initial de dissolution, dont la cinétique est lente. Ce résultat a conduit à considérer HNO_3 moléculaire comme l'espèce oxydante principale de l'uranium (IV) en régime non-catalysé.

Les tests de dissolution des solutions solides $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$ effectués dans HNO_3 en présence d'un ajout de HNO_2 ont souligné le rôle de HNO_2 dans le mécanisme de dissolution catalysé. L'ajout d'une concentration comprise entre 5×10^{-4} et 1×10^{-3} mol.L⁻¹ a conduit à une augmentation d'un facteur 3 de la vitesse de dissolution normalisée tandis qu'un ajout de 2×10^{-3} mol.L⁻¹ est associé à une augmentation d'un ordre de grandeur. La dépendance de la vitesse de dissolution normalisée de ces solutions solides vis-à-vis de la concentration en HNO_2 suit une loi exponentielle qui permet de décrire l'effet de seuil mis en évidence expérimentalement. En revanche, en milieu nitrique, le régime de dissolution catalysé est atteint pour des concentrations en HNO_2 mesurées inférieures à 1×10^{-3} mol.L⁻¹. Ainsi, bien que la concentration en HNO_2 indique l'établissement d'un régime catalysé, le rôle d'autres espèces dans le mécanisme réactionnel ne saurait être négligé, notamment celui des espèces NO_x dissoutes en solution.

Le suivi *operando* de la dissolution à l'échelle microscopique a également été effectué suivant l'approche duale « micro-/macro- » développée au LIME au cours des dernières années. Les résultats ainsi obtenus visaient à quantifier l'augmentation de la surface réactive en cours de dissolution. Le résultat principal qui se dégage de cette étude est que le suivi microscopique de l'interface solide/solution ne permet pas de visualiser les effets de la dissolution en régime catalysé. En revanche, il a permis de quantifier l'évolution des propriétés de l'interface solide/solution en régime de dissolution non-catalysé. Ce résultat indique que, le réacteur étant

parfaitement agité, l'accumulation d'espèces autocatalytiques à la surface externe de l'échantillon n'est pas suffisante pour y observer le développement du régime catalysé. En revanche, l'augmentation globale de la concentration en HNO_2 mesurée dans la solution traduit l'établissement du régime catalytique au cœur de l'échantillon frittée, dans des zones (notamment au sein de la porosité interne) non observables par MEBE. Il a donc été envisagé que la production et l'accumulation d'espèces autocatalytiques intervenaient au sein du réseau poral créé par la dissolution du matériau, en raison d'un faible renouvellement de la solution au sein de ce réseau. Les phénomènes de transport contrôleraient alors les concentrations locales en HNO_3 et en espèces autocatalytiques et ainsi, l'évolution de la vitesse globale mesurée à l'échelle microscopique.

L'étude multiparamétrique de la dissolution des composés $\text{U}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_2$ a été menée dans différentes solutions d'acide nitrique (0,1 - 0,5 - 1 - 2 - 3 - 4 mol.L⁻¹) en présence ou non d'acide nitreux. En régime non-catalysé, les solutions solides $\text{U}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_2$ présentent une durabilité chimique plus faible que celle observée pour $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$. En revanche, le régime catalysé semble plus difficile à atteindre en termes de perte de masse relative de l'échantillon. Il en résulte un allongement de la période dite d'induction, correspondant au régime non-catalysé, bien que la vitesse initiale de dissolution soit plus élevée que pour les solutions solides $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$. Cette observation a conduit à supposer que les espèces azotées autocatalytiques produites par la réaction initiale de dissolution seraient partiellement consommées dans un autre mécanisme réactionnel. En particulier la littérature montre que la réduction du cérium (IV) en cérium (III) par HNO_2 est thermodynamiquement possible en solution. Si cette réaction redox intervient à l'interface solide/solution, elle pourrait à la fois accélérer la cinétique de dissolution initiale de $\text{U}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_2$ mais également empêcher l'accumulation des espèces catalysant l'oxydation de l'uranium (IV) et donc retarder la transition vers un régime catalysé. D'autre part, les expériences réalisées en présence d'ajouts de quantités variables de HNO_2 ont montré une forte dépendance de la vitesse de dissolution par rapport à la concentration en HNO_2 et l'absence d'un effet de seuil. Ce résultat indique que, contrairement à $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$, matériau au sein duquel seul l'uranium (IV) peut être oxydé par HNO_2 , l'effet de cette espèce sur la dissolution de $\text{U}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_2$ est significatif y compris pour des concentrations très faibles en HNO_2 . Cette différence de comportement confirme l'implication de HNO_2 dans une réaction redox supplémentaire intervenant lors de la dissolution de composés incorporant du cérium (IV).

L'ensemble des résultats obtenus pour $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$ ($x = 0,75$ et $0,25$) et $\text{U}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ ont permis de dégager plusieurs conclusions. D'une part, $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$ présente un comportement proche de celui du pôle pur de UO_2 lors des tests de dissolution. L'incorporation de 25% de thorium au sein d'une solution solide homogène contenant de l'uranium (IV) induit un ralentissement de la cinétique de dissolution initiale, et de ce fait un allongement de la période dite d'induction. Toutefois, les paramètres d'influence et l'amplitude de leurs effets sur la cinétique de dissolution en régime catalysé et non-catalysé sont comparables avec ceux relevés pour UO_2 . D'autre part les résultats obtenus lors de la dissolution de $\text{U}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_2$ présentent des similitudes avec les oxydes mixtes à base d'uranium ou de thorium incorporant des éléments lanthanides trivalents. Si la présence de cérium (III) au sein des échantillons préparés ne peut être exclue, les propriétés redox du cérium (IV) vis-à-vis des espèces azotées telles que HNO_2 ou les oxydes d'azote NO_x peuvent également expliquer la plus faible durabilité chimique de $\text{U}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_2$ en régime non catalysé. Une réaction entre le cérium (IV) et l'uranium (IV) est également envisageable et pourrait expliquer ce phénomène [1]. En revanche, dès lors que le régime catalysé pour l'oxydation de l'uranium (IV) s'établit, la cinétique réactionnelle de $\text{U}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_2$ s'apparente fortement à celle du pôle pur UO_2 .

Le rôle de HNO_2 dans le mécanisme de dissolution était jusqu'alors assez méconnu. Les résultats obtenus dans le cadre de cette étude permettent d'affirmer que cette espèce est impliquée dans le mécanisme réactionnel catalysant l'oxydation de l'uranium (IV). Elle constitue un traceur efficace de l'établissement du régime catalysé et sa présence conduit à une augmentation nette et visible des vitesses de dissolution pour les deux systèmes étudiés. La quantification précise à l'échelle macroscopique de l'impact de HNO_2 sur la dissolution d'oxydes riches en uranium (IV), et en premier lieu UO_2 , nécessite toutefois l'utilisation de matériaux denses dont la surface réactive évolue peu. Les matériaux frittés polycristallins ne paraissent pas adaptés pour ce travail du fait de l'évolution très forte de la géométrie de l'interface solide/solution lors de la dissolution. Ce phénomène conduit à une évolution de la surface réactive difficilement quantifiable, et d'autre part à des conditions locales de dissolution au niveau des interfaces solide/solution confinées. Une solution envisageable serait d'utiliser des monocristaux présentant une interface géométriquement simple et dont l'évolution pourrait être suivie à l'échelle microscopique. La maîtrise des conditions hydrodynamiques lors des tests de dissolution réalisés sur de tels échantillons est également indispensable afin d'éviter l'accumulation des espèces autocatalytiques proches de la surface du solide. Néanmoins, dans

cette configuration simple, la simulation numérique à l'aide de modèles couplant hydrodynamique, transport diffusionnel et cinétiques chimiques est possible.

La littérature sur la dissolution des solutions solides $U_xCe_{1-x}O_2$ n'est encore que peu fournie. Les résultats obtenus dans le cadre de ce travail laissent entrevoir de nombreuses perspectives. Le rôle du cérium (IV) dans le (les) mécanismes de dissolution doit être identifié. En premier lieu, les valeurs des potentiels redox des couples Ce^{IV}/Ce^{III} et U^{IV}/U^{VI} soulignent qu'une réaction est possible entre le cérium (IV) et l'uranium (IV) à l'interface solide/solution. Il serait intéressant de mettre en évidence l'existence d'une telle réaction et de quantifier son impact sur la durabilité chimique d'un matériau comme UO_2 . La compétition entre les réactions impliquant d'une part, HNO_2 et le cérium (IV) et, d'autre part, HNO_2 et l'uranium (IV) doit également être étudiée. Des expériences pourraient améliorer la compréhension du phénomène de retard du régime catalysé lors de la dissolution de composés contenant du cérium (IV). A titre d'exemple, il serait intéressant d'un point de vue expérimental de se pencher sur les points suivants :

- Déterminer la concentration de cérium (III) au cours de la dissolution de $U_xCe_{1-x}O_2$ en milieu nitrique, en présence ou non d'un ajout de HNO_2 ;
- Entreprendre la dissolution de CeO_2 en présence de HNO_2 afin d'évaluer la cinétique de cette réaction ;
- Entreprendre la dissolution de UO_2 en présence de cérium (IV) en solution afin de déterminer la cinétique de cette réaction ;
- Déterminer la spéciation du cérium et de l'uranium au sein des solutions solides $U_xCe_{1-x}O_2$ ainsi que leur évolution potentielle en cours de dissolution.

Ces expériences permettraient notamment d'évaluer la compétition entre les différentes réactions d'oxydo-réduction pouvant survenir en présence d'uranium (IV), de cérium (IV) et de HNO_2 .

Les résultats obtenus au cours de ce travail contribuent à une meilleure compréhension des mécanismes de dissolution de $Th_{1-x}U_xO_2$ et $U_xCe_{1-x}O_2$ survenant en régimes catalysé et non-catalysé. Bien que certaines pistes nécessitent encore d'être explorées, notamment dans le cas des solutions solides $U_xCe_{1-x}O_2$, ce travail peut être considéré comme un préliminaire nécessaire à l'étude du système $U_xPu_{1-x}O_2$.

En effet, si la littérature fait état de travaux portant sur la dissolution des composés $U_xPu_{1-x}O_2$, peu d'études récentes sont reportées [2–6]. De plus, ces études antérieures se sont

attachées à établir des vitesses de dissolution dans des conditions très variables, dans un contexte de retraitement ou de stockage à long terme de tels composés. Les études centrées sur le retraitement ont été effectuées en conditions proches de celles des « procédés », soit en présence d'acidités importantes et de températures élevées. Par ailleurs, dans un tel contexte, les conditions hydrodynamiques jouent un rôle majeur dans la maîtrise des conditions chimiques régnant à proximité des interfaces réactionnelles. Les études réalisées auparavant sont donc de ce point de vue difficilement comparables. Afin d'améliorer la compréhension du mécanisme de dissolution de $U_xPu_{1-x}O_2$, il paraît en premier lieu intéressant de préparer des échantillons monophasés et homogènes. En effet, la plupart des études ont été réalisées sur des combustibles irradiés, ce qui implique une forte radiolyse de la solution et la présence de nombreux produits de fissions au sein des solides. Ces deux phénomènes conjugués ont un impact certain sur la cinétique de dissolution [7–10]. Pour aboutir à une compréhension du mécanisme de dissolution, il est crucial de découpler les facteurs susceptibles de l'influencer. A ce titre, les résultats obtenus dans ce manuscrit peuvent être utilisés afin d'optimiser des tests de dissolution ciblés dans le cas des solutions solides $U_xPu_{1-x}O_2$, majoritairement constituées d'uranium ($x > 0,5$). En effet, le protocole de dissolution développé dans cette étude, notamment en présence d'un ajout de HNO_2 peut être directement transposé en milieu « chaud ». Les potentiels redox des couples PuO_2^+/PuO_2 , PuO_2^{2+}/PuO_2 et PuO_2/Pu^{3+} ont respectivement pour valeur 1,43 ; 1,22 et 0,67 V/ENH (Figure 16, Chapitre II).

Cette représentation montre une différence majeure entre les couples impliquant le cérium et le plutonium. En effet, si le cérium (IV) est réduit par HNO_2 , ce n'est pas le cas du plutonium (IV). Les expériences par ajout de HNO_2 devraient donc illustrer le comportement différent des solutions solides $U_xPu_{1-x}O_2$ vis-à-vis de la dissolution. Néanmoins, les vitesses mesurées pour les systèmes $Th_{1-x}U_xO_2$ et $U_xCe_{1-x}O_2$ permettent de réaliser le dimensionnement des expériences de dissolution sur les solutions solides $U_xPu_{1-x}O_2$ en encadrant leur comportement. Concernant les oxydes riches en plutonium, une dissolution réductrice du plutonium (IV) permettrait d'augmenter la cinétique de dissolution de PuO_2 , bien que les conditions oxydantes vis-à-vis de PuO_2 paraissent plus efficaces [13,14]. D'après la Figure 16, atteindre des conditions oxydantes par rapport à UO_2 et à PuO_2 semble envisageable, mais pas par ajout de HNO_2 . Si l'ajout de HNO_2 permet bien d'oxyder l'uranium (IV), il ne peut réduire le plutonium (IV). Enfin, comme pour les solutions solides $U_xCe_{1-x}O_2$, une réaction entre le plutonium (IV) et l'uranium (IV) pourrait être envisagée à l'interface solide/solution. Elle mériterait d'être particulièrement étudiée dans le cas de solides présentant une homogénéité

accrue. Comme dans le cas de $U_xCe_{1-x}O_2$, la spéciation du plutonium et de l'uranium au sein du solide devra être déterminée en fonction des conditions de préparation.

Enfin, les résultats obtenus au cours de ce travail permettent également de définir des conditions facilitant la compréhension du mécanisme de dissolution de tels composés. Il apparaît que lorsque l'acidité initiale dépasse 4 mol.L^{-1} , l'incorporation du thorium ou du cérium au sein d'une solution solide n'a que peu d'influence sur la durabilité chimique du matériau et sur sa vitesse de dissolution. Dans ces conditions, l'effet de HNO_3 sur l'oxydation de l'uranium (IV) est largement prépondérant et il est difficile de mettre en évidence les effets des autres paramètres pouvant influencer la dissolution. Pour cela, il est nécessaire de découpler l'approche de la dissolution, en se plaçant dans des conditions où les paramètres d'intérêt peuvent être contrôlés ou négligés. Par exemple, effectuer l'ajout de HNO_2 à une solution 10 mol.L^{-1} de HNO_3 ne semble pas optimal pour comprendre l'impact lié à la présence d'acide nitreux. Dans des conditions moins oxydantes, telles que HNO_3 1 mol.L^{-1} , l'ajout de HNO_2 s'est montré pertinent sur les systèmes étudiés ici. Ce raisonnement devrait donc pouvoir s'appliquer à l'étude du rôle d'autres paramètres comme la présence d'autres espèces azotées, telles que NO et NO_2 , qui pourraient, associées à HNO_2 , décrire le régime catalysé de la dissolution de manière plus fiable. Comprendre les mécanismes de dissolution associés à chacun des matériaux, quels paramètres impactent ces mécanismes et l'influence de chacun de ces paramètres est une première étape nécessaire vers l'expression de lois cinétiques de la dissolution des oxydes mixtes à base d'uranium (IV).

Références

- [1] Asano, Y.; Kataoka, M.; Tomiyasu, H.; Ikeda, Y. Kinetic Studies on Dissolution of UO₂ Powders in Acid Solutions by Using Cerium(IV) or Chlorine Dioxide as Oxidants. *J. Nucl. Sci. Technol.* **33** (2), 152–156.
- [2] Berger, P. “Etude Du Mécanisme de Dissolution Par Oxydoréduction Chimique et Electrochimique Des Bioxydes d’actinides (UO₂, NpO₂, PuO₂, AmO₂) En Milieu Aqueux Acide”, Thèse de l’université Paris VI, N°1988 PA06 6073. **1988**.
- [3] Fournier, S. Etude de La Dissolution Des Oxydes Mixtes (U,Pu)O₂ à Forte Teneur En Plutonium. *Thèse Univ. Montp.* **2** **2001**.
- [4] Ikeuchi, H.; Shibata, A.; Sano, Y.; Koizumi, T. Dissolution Behavior of Irradiated Mixed-Oxide Fuels with Different Plutonium Contents. *Procedia Chem.* **2012**, *7*, 77–83.
- [5] Uriarte, A. L.; Rayney, R. H. Dissolution of High Density UO₂, PuO₂ and UO₂-PuO₂ Pellets in Organic Acids. *Oak Ridge Natl. Lab.* **1965**, ORNL-3695.
- [6] Goode, J. Hot-Cell Dissolution of Highly Irradiated 20% PuO₂—80% UO₂ Fast Reactor Fuel Specimen. *Oak Ridge Natl. Lab.* **1965**, ORNL-3574.
- [7] Cordara, T.; Szenknect, S.; Podor, R.; Trillaud, V.; Claparède, L.; Le Goff, X.; Mesbah, A.; Lavalette, C.; Dacheux, N. Microstructural Evolution of UO₂ Pellets Containing Metallic Particles of Ru, Rh and Pd during Dissolution in Nitric Acid Solution: 3D-ESEM Monitoring. *Hydrometallurgy* **2019**, No. 188, 182–193.
- [8] Cordara, T. Effet de la présence de produits de fission sur les mécanismes de dissolution de composés modèles à base d’uranium, Université de Montpellier, 2017.
- [9] Ikeda, Y.; Yasuike, Y.; Takashima, Y.; Nishimura, K.; Hasegawa, S. Acceleration Effect of Noble Metals on Dissolution Rate of UO₂ Powders in Nitric Acid. *J. Nucl. Sci. Technol.* **2012**, *30* (5), 485–487.
- [10] Asanuma, N.; Harada, M.; Nogami, M.; Suzuki, K.; Kikuchi, T.; Tomiyasu, H.; Ikeda, Y. Anodic Dissolution of UO₂ Pellet Containing Simulated Fission Products in Ammonium Carbonate Solution. *J. Nucl. Sci. Technol.* **2006**, *43* (3).
- [11] Lide, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 85th ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 2005.
- [12] Grenthe, I.; Fuger, J.; Konings, R. J. M.; Lemire, R. J.; Muller, A. B.; Nguyen-Trung, C.; Wanner, H. *Chemical Thermodynamics of Uranium*; Bank, O. N. E. A. D., Series Ed.; Chemical Thermodynamics; North Holland Elsevier Science Publishers: Amsterdam, The Netherlands, 2004; Vol. 1.
- [13] Madic, C.; Berger, P.; Machuron-Mandard, X. Mechanisms of the Rapid Dissolution of Plutonium Dioxide in Acidic Media under Oxidizing or Reducing Conditions. *CEA-CONF-1422* **1990**.
- [14] Horner, D. E.; Crouse, D. J.; Mailen, J. C. Cerium-Promoted Dissolution of PuO₂ and PuO₂-UO₂ in Nitric Acid; Technical rapport ORNL/TM-4716; *Oak Ridge National Lab., Tenn. (USA)*: United States, **1977**.

Résumé & Abstract

Résumé

La dissolution en milieu nitrique de combustibles usés présentant de fortes teneurs en plutonium constitue l'une des étapes importantes pour le dimensionnement de leur procédé de retraitement. Dans ce cadre, le rôle autocatalytique de certaines espèces, notamment celui de l'acide nitreux, est suspecté depuis de nombreuses années. Afin d'évaluer de rôle de cette espèce lors de l'étape de dissolution, une étude multiparamétrique a été développée sur plusieurs composés modèles de compositions $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$ et $\text{U}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$. L'élaboration de ces matériaux par voie oxalique a permis de préparer des échantillons présentant une homogénéité cationique satisfaisante ainsi qu'une microstructure homogène.

L'étude multiparamétrique de la dissolution réalisée dans diverses conditions (concentration de HNO_3 , NO_3^- , HNO_2 ; composition chimique ...) a permis de souligner la dépendance de la vitesse de dissolution par rapport à l'activité en HNO_3 , retenue comme l'espèce oxydante prépondérante en régime non catalysé. L'incorporation de thorium au sein de UO_2 s'accompagne d'une diminution significative des vitesses de dissolution tout en conservant un comportement global similaire. En revanche, les solutions solides $\text{U}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ présentent un comportement singulier, se rapprochant ainsi de celui relevé pour les solutions solides incorporant des éléments trivalents. L'ajout d'une concentration contrôlée et stable de HNO_2 au sein du réacteur conduit à l'augmentation significative des vitesses de dissolution de $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$ et de $\text{U}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$. Pour ces dernières, un impact particulier a été observé. Enfin, le suivi de la dissolution par MEBE a permis d'évaluer l'évolution de la surface réactive en cours de dissolution. Dans un réacteur parfaitement agité, qui limite l'accumulation d'espèces autocatalytiques à l'interface solide/solution, la dissolution demeure catalysée au sein du réseau poreux du matériau, développé par la réaction de dissolution. Les résultats obtenus au cours de ce travail ont donc permis de définir deux régimes de dissolution et ont contribué à une meilleure compréhension des mécanismes de dissolution des oxydes mixtes à base d'uranium (IV). Ils constituent une étape importante en vue de l'étude des composés $\text{U}_x\text{Pu}_{1-x}\text{O}_2$.

Abstract

The dissolution of spent nuclear fuel with higher plutonium contents in nitric acid appears as a key-step towards scaling a recycling process. The autocatalytic role of nitrogen-based species, such as nitrous acid, has been suspected for many years. To assess the role of this species during dissolution, a multiparametric study was developed on several models compounds, with chemical compositions $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$ and $\text{U}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$. Oxalic precipitation route was chosen to prepare compounds showing high cationic and microstructure homogeneity.

The multiparametric study of the dissolution performed in various conditions (HNO_3 , NO_3^- , HNO_2 concentration, chemical composition ...) highlighted the dependence of the dissolution rate on HNO_3 activity, which was defined as the main oxidant in the not catalyzed reaction. Although showing similar dissolution behavior, thorium incorporation in UO_2 matrix led to slower dissolution rates than pure UO_2 . $\text{U}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ solid solutions exhibited a specific behavior, near to that reported for solid solutions doped with trivalent elements. Adding stable and fixed HNO_2 concentration in the dissolution reactor induced significant increase of the dissolution rates of $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$ and $\text{U}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$. Finally, the operando monitoring of the evolving solid/solution interface during dissolution was performed by ESEM. In a perfectly mixed reactor that limited the accumulation of autocatalytic species at the solid/liquid interface, the dissolution remained catalyzed in the porosity network, developed by the dissolution reaction itself. The results obtained in this work defined two dissolution reactions and improved the dissolution mechanism of uranium (IV) based mixed oxides. These results pave the way to study of the role of nitrogen-based species upon the dissolution of $\text{U}_x\text{Pu}_{1-x}\text{O}_2$ solid solutions. and microstructure homogeneity.