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

Unités de recherche : CEA Marcoule - Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM)

Étude de la réactivité d'échantillons monocristallins de UO_2 vis-à-vis des processus de dissolution en milieu nitrique

Présentée par Solène BERTOLOTTO

Le 25 novembre 2020

Sous la direction de Nicolas DACHEUX et Stéphanie SZENKNECT

Devant le jury composé de

Christine BLANC, Professeure, CIRIMAT/ENSIACET	Rapporteur
Frederico GARRIDO, Professeur, IJCLab	Rapporteur
Gilles TAILLADES, Professeur, UM ICGM	Président du jury
Éric SCHAER, Professeur, ENSIC-LRGP	Examinateur
Anne-Charlotte ROBISSON, Ingénieure CEA, CEA Cadarache	Examinateur
Nicolas DACHEUX, Professeur, UM	Directeur de thèse
Stéphanie SZENKNECT, Ingénieure CEA, ICSM	Co-directrice de thèse
Sophie LALLEMAN, Ingénieure CEA, CEA Marcoule	Co-encadrante
Philippe RAISON, Ingénieur, JRC Karlsruhe	Invité
Alastair MAGNALDO, Ingénieur CEA, CEA Marcoule	Invité

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés au CEA de Marcoule et à l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule, c'est pourquoi, j'adresse mes sincères remerciements à l'ensemble des personnes ayant participé, de près ou de loin, à ces travaux.

Je souhaite tout d'abord exprimer ma gratitude à mon directeur de thèse, le professeur Nicolas Dacheux sans qui je n'aurais certainement pas réalisé le même parcours d'études supérieures. Malgré un emploi du temps plus que chargé, Nicolas a su se rendre disponible pour me transmettre ses connaissances et répondre à mes interrogations tout au long de ses trois années. J'ai également eu la chance d'être sa co-bureau, et ça ce n'est pas donné à tout le monde ☺.

Maintenant, j'aimerais remercier chaleureusement ma co-directrice de thèse, l'ingénieur-chercheur Stéphanie Szenknect, dont la rigueur et l'étendue des connaissances scientifiques n'ont d'égale que sa sympathie et sa gentillesse. « Quand je serai grande, je voudrai être comme toi… ! »

Ces travaux de thèse ont été encadrés par les ingénieurs-chercheurs Alastair Magnaldo, un grand merci pour ses précieux conseils et ses remarques constructives, et Sophie Lalleman qui m'a soutenu, rassuré (souvent) et initié au monde de la modélisation !

A vous quatre, je vous remercie infiniment pour ces 3 années de travail dans la science et la bonne humeur, je ne pouvais espérer meilleure équipe encadrante !

Je tiens à remercier tout particulièrement Philippe Raison et Danièle Bouxière du JRC Karlsruhe, de m'avoir donné l'opportunité de travailler avec des échantillons aussi exceptionnels qu'intéressants. Les caractérisations topographiques présentées dans ce manuscrit sont issues d'un travail collaboratif de grande qualité. Les images MEB ont été enregistrées par Renaud Podor et Joseph Lautru et les images AFM ont été acquises par Mickaël Odorico. Un grand merci à vous trois pour votre immense implication durant ces trois années. Travailler avec vous a été un réel plaisir (et même à 7h du matin !!). Je souhaite également adresser mes remerciements à Béatrice Baus-Lagarde pour son aide avec l'ICP-MS. Pour finir, je remercie Tennessee Riant, pour son travail durant son stage de Master 1 (CSMP).

Ce doctorat s'est déroulé en collaboration dans deux laboratoires, le Laboratoire des procédés de Dissolution et Chimie aux Interfaces (LDCI) et le Laboratoire des Interfaces de Matériaux en Évolution (LIME). Tout d'abord, un grand merci à la chef du LDCI l'ingénieur-chercheur Bénédicte Arab-Chapelet, qui m'a permis de réaliser mon doctorat dans les

meilleures conditions. J'ai eu la chance d'être parfaitement intégrée au LDCI et pour cela merci à tous les ingénieurs et techniciens du laboratoire (qui ne sont jamais contre un resto ou un apéro !). Coté ICSM, la dynamique de cet Institut ainsi que l'ambiance studieuse mais joviale du LIME m'ont permis de développer mes compétences de jeune chercheur tout en gardant le sourire au cours de ces trois belles années ! Merci aux ingénieurs du LIME sans qui le laboratoire ne serait pas le même. Pour finir, je souhaite remercier du fond du cœur tous mes collègues-amis thésards and Co avec qui j'ai pu partager de nombreux super moments (Jérémie (Mr Content ;)), Sissi ma jumelle de Limoges, Malvina (Mme Navette), Thibault (La Team ICP !!), Victor (Mr le président), Thomas (l'éternel Collègue), David (Cheesecake Man), Jeanne et Théo (Mme et Mr Covid19 xD), Paul (Mr Cookies), Pierre, Zuzu, Ruwaid, Ilyes, Delia, Amaury et Julitia (les plus beaux), Ma Jiujiu et David et bébé Luluuuu, Marj et Laet (les fans de Loto xD), Justine (ma coachrunning), Elisa et Rémi, Laura et Julia (les coloc'), Alvaritooo et Redg', Tony, Beber, Clémence (l'Artiste), Thomas (le fan de rando), Cléclé et Zizi (Les Cupidons Normands), Carine et Mathieu (les Voisins), Carine (la cocktail woman !) et Guillaume et Eliott, Nico.

J'exprime également tous mes remerciements à toutes les personnes de l'ICSM sans qui mes trois années de thèse n'auraient pas eu la même saveur ! Merci à vousssss !

Merci à tous les copains, Lolo, Zazou et Chloé, Amandine et Adrien, Lulu et Galou, Sophie et Mathieu, Eugénie et Nicolas et Roro et bébé Victor, Marjo et Germain, Rachel et Faustin !

Merci à ma belle-famille pour leur soutien et leur accueil chaleureux. J'envoie tout plein de bisous à mes deux sœurs de cœur, Bérénice et Maëva, qui savent toujours trouver les mots. Je dédie ces travaux à ma famille, à mes grands-parents (Monique, Annie, Robert et Marc), à ma tante et mes oncles (Valérie, Patrick et Jean-Michel), à mes cousins (Julie et Romain), à mon frère Yoann et à mes parents (Véronique et Alain). Tous ces compliments lors de la soutenance sont aussi les vôtres car si j'en suis là aujourd'hui c'est grâce à vous, vous pouvez être fiers ! Je vous aime.

Pour terminer, je tiens à remercier mon soutien et réconfort de chaque instant, mon Théo.

Sommaire

Introduction 10

Chapitre I. Revue bibliographique..... 24

I.1. Le dioxyde d'uranium : du monocristal parfait au polycristal réel..... 30

I.1.a. Description des propriétés structurales du dioxyde d'uranium monocristallin 30
I.1.b. Description des surfaces orientées de référence de la structure fluorine 33
I.1.c. Monocristaux réels : présence de défauts structuraux..... 37
I.1.d. Echantillons polycristallins : ensemble de monocristaux réels 41

I.2. Mécanismes et cinétiques de dissolution de UO_2 en milieu nitrique 43

I.2.a. Retraitement industriel du combustible nucléaire irradié..... 43
I.2.b. Caractéristiques d'une réaction hétérogène..... 43
I.2.c. Dissolution de UO_2 en milieu nitrique 46
I.2.d. Paramètres physico-chimiques qui influencent la vitesse de dissolution..... 50
I.2.e. Allure générale de la courbe de dissolution de UO_2 dans l'acide nitrique 52

I.3. Impact des propriétés du solide sur la dissolution de UO_2 en milieu nitrique..... 55

I.3.a. Influence de la composition de solide 55
I.3.b. Influence de la quantité de surface solide 56
I.3.c. Influence de la qualité de surface solide..... 59

I.4. Conclusion du chapitre..... 70

Chapitre II. Matériels et méthodes..... 80

II.1. Préparation des échantillons monocristallins orientés de UO_2..... 86

II.1.a. Fabrication et découpes orientées cristallographiquement des échantillons monocristallins de UO_2..... 86
II.1.b. Préparation des échantillons pour les différentes expériences de dissolution..... 90

II.2. Caractérisation des matériaux..... 95

II.2.a. Géométrie des échantillons 95
II.2.b. Contrôle de l'orientation des faces principales des échantillons..... 98
II.2.c. Caractérisation de l'état de surface des échantillons avant dissolution 99
II.2.d. Caractérisation de l'état de surface en cours de dissolution 106
II.2.e. Caractérisation de l'état de surface après dissolution 109

II.3. Expériences de dissolution : protocoles et méthode d'analyse..... 114

II.3.a. Méthodes de détermination des vitesses de dissolution..... 114
II.3.b. Conditions d'étude de la dissolution..... 121
II.3.c. Approche cinétique de la réaction de dissolution de UO_2 en milieu nitrique 129

II.4. Conclusion du chapitre 138

Chapitre III. Dissolution en milieu nitrique..... 144

III.1. Influence de l'orientation cristalline sur la dissolution de UO_2 en milieu nitrique…… 152

III.1.a. Impact de l'orientation cristalline sur l'évolution topographique de l'interface..... 152
III.1.b. Impact de l'orientation cristalline sur la vitesse de dissolution macroscopique 169

III.2. Influence de la présence de défauts sur la dissolution de UO_2 en milieu nitrique 176

III.2.a. Impact de la rugosité initiale 176
III.2.b. Impact de la présence de défauts microstructuraux..... 187
III.2.c. Rôle des défauts structuraux 194

III.3. Conclusion du chapitre..... 202

Chapitre IV. Dissolution en conditions catalytiques contrôlées 208

IV.1. Etude de la stabilité de solutions nitriques chargées en catalyseur..... 214

IV.1.a. Tests de la stabilité de solutions nitriques pour $X = 1 - \tau = 0,86$ 215
IV.1.b. Stabilité des solutions de HNO_3 2 mol.L^{-1} à $X = 0,96$..... 219

IV.2. Impact de l'orientation cristalline sur la vitesse de dissolution macroscopique... 222

IV.2.a. Description de l'évolution topographique des surfaces orientées..... 222
IV.2.b. Impact de l'orientation cristalline sur les vitesses macroscopiques en conditions catalysées…..... 230
IV.2.c. Impact de la concentration en catalyseur pour la surface orientée (111) 234

IV.3. Conclusion du chapitre..... 238

Conclusion générale 242

Annexes……..... 254

Résumé et Abstract 266

Introduction

En France, l'énergie nucléaire a représenté en 2019 environ 75 % de la production d'électricité globale. Cette énergie à bas-carbone fait partie intégrante du mix énergétique français actuel. Avec la mise en fonctionnement de 58 réacteurs à eau pressurisée (REP), la France fait partie des leaders mondiaux dans le domaine de l'énergie nucléaire. Le cycle de vie du combustible choisi par la France est qualifié de « fermé » en raison du recyclage des combustibles nucléaires usés. Chaque étape du cycle (**Figure 1)** doit être maîtrisée pour atteindre les objectifs d'efficacité, de sûreté, de durabilité et de faible impact environnemental que l'industrie électronucléaire française se doit de respecter.

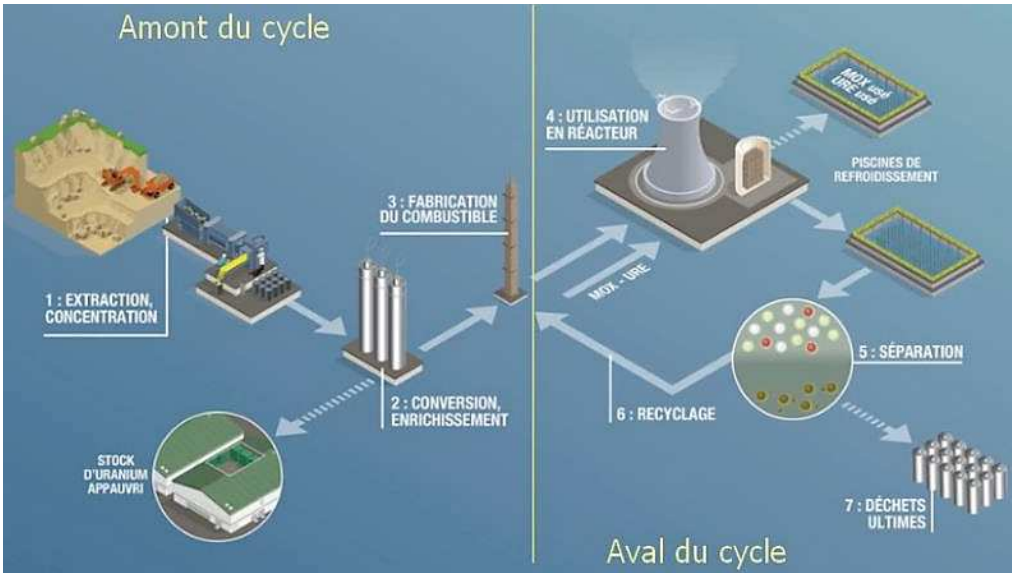


Figure 1. Représentation schématique du cycle du combustible REP français (source CEA).

Les étapes correspondant à l'amont du cycle, *i.e.* avant passage du combustible en réacteur, concernent l'extraction du minerai d'uranium et sa conversion, l'enrichissement isotopique ainsi que la fabrication du combustible nucléaire de type UOx. Les étapes réalisées en aval du cycle, c'est à dire après le passage en réacteur, concernent le retraitement du combustible usé et le recyclage du plutonium à travers la fabrication de combustibles MOx. Elles incluent également le conditionnement des déchets ultimes, leur entreposage temporaire et/ou leur stockage définitif.

Amont du cycle : fabrication du combustible

A l'heure actuelle, les combustibles nucléaires utilisés au sein des réacteurs REP sont des oxydes soit constitués d'uranium enrichi en ^{235}U (le combustible UO_X), soit composés d'uranium appauvri et de plutonium (le combustible MO_X). La production d'énergie provient alors des réactions de fission principalement associées aux isotopes ^{235}U, ^{239}Pu et ^{241}Pu, sous

l'impact de neutrons thermiques. Lorsque le combustible est introduit au sein du réacteur, il se présente sous la forme d'un assemblage constitué d'un faisceau de crayons d'environ 4 mètres de longueur. Les crayons comprennent eux-mêmes des pastilles cylindriques densifiées et empilées au sein de gaines en zircaloy. La fabrication des pastilles de UO_2 suit un processus de métallurgie des poudres comprenant une succession d'étapes de conversion ($(NH_4)_2U_2O_7 \rightarrow U_3O_8 \rightarrow UO_3 \rightarrow UO_2 \rightarrow UF_4 \rightarrow UF_6$), l'enrichissement isotopique à hauteur de 3,5 – 4 % en ^{235}U réalisé avec UF_6, la conversion de UF_6 en UO_2 enrichi et enfin, la mise en forme et la densification par frittage des pastilles de UO_2. Une densité élevée (≈ 95 %) des pastilles de combustible est attendue afin d'en garantir la bonne stabilité et de limiter toute densification additionnelle lors de leur passage en réacteur. Cependant, la présence de porosité fermée est nécessaire afin de piéger les produits de fission gazeux et l'hélium formés lors du passage en réacteur et prévenir ainsi tout gonflement des pastilles sous irradiation.

Passage du combustible en réacteur

Au sein du réacteur, les crayons de combustibles sont soumis à différentes contraintes d'origines neutronique, thermique et mécanique, ce qui va induire de profondes modifications des propriétés chimiques, physiques et microstructurales au sein des pastilles de combustible.

En particulier, les réactions de fission entrainent la formation de nombreux produits de fission, dont certains sont radioactifs. Les principaux produits de fission présents au sein du combustible usé sont répartis en quatre catégories :

- les gaz de fission et autres éléments volatils (I, Cs, Br, Kr et Xe) ;
- les éléments formant des précipités métalliques (Mo, Tc, Rh et Ru) ;
- les éléments formant des précipités d'oxydes (Rb, Sr, Mo et Zr) ;
- les éléments dissous au sein de la phase UO_2 (Rb, Sr, Ln et An).

En plus de la fission, le phénomène de transmutation des atomes d'uranium en éléments transuraniens, tels que le plutonium et les actinides mineurs (Np, Am et Cm), entraîne aussi des changements de la composition chimique du combustible. Ainsi, plus de 500 radionucléides sont présents au sein du combustible à la sortie de réacteur. De nombreux produits de fission présentent une période suffisamment courte pour qu'une centaine de produits de fission seulement subsistent après quelques années. D'après un bilan approximatif, environ 34 kg de produits de fission, un peu moins de 10 kg de plutonium et environ 0,8 kg d'actinides mineurs sont produits par tonne de combustible irradié. D'après Kleykamp *et al.* [1], la céramique combustible devient multiphasique et multi-composant sous l'effet de l'irradiation.

D'un point de vue microstructural, chaque pastille de combustible est radicalement différente après son passage en réacteur. Les gradients thermiques entre le cœur et la périphérie de la pastille ainsi que la distribution hétérogène des réactions de fission mènent à la formation de multiples fractures et à la répartition très hétérogène des produits de fission et de la porosité (**Figure 2**). Ainsi, la porosité apparaît nettement supérieure au cœur de la pastille (**Figure 2e**) ainsi qu'à sa bordure, au sein d'une zone appelée « RIM » (**Figure 2d**).

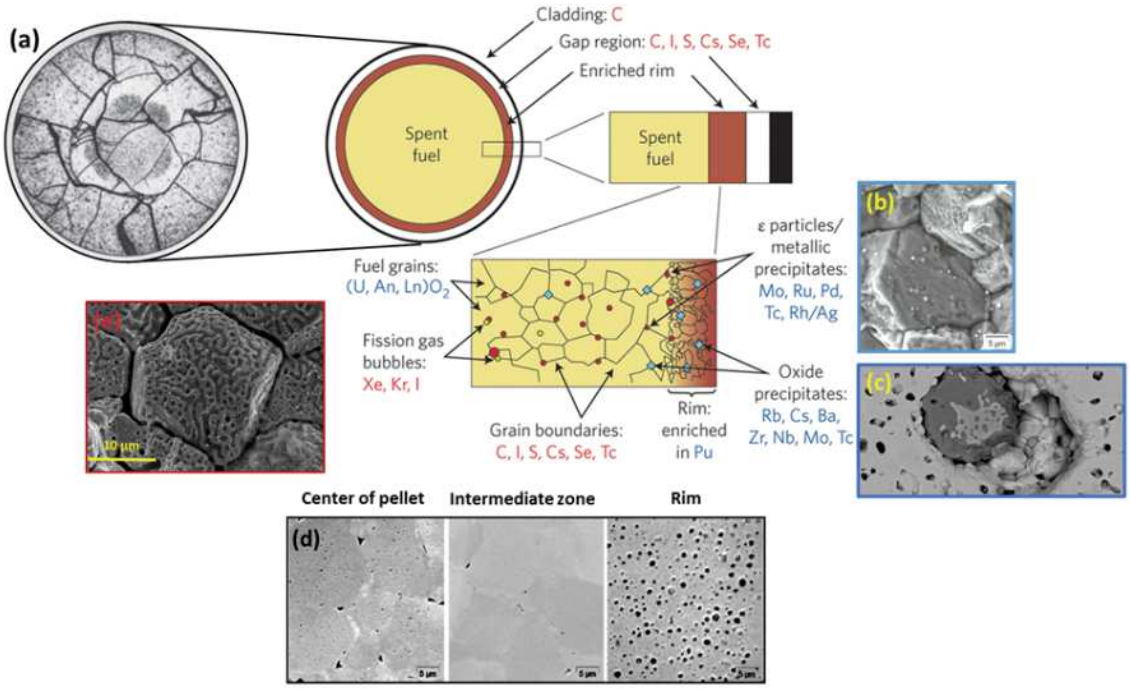


Figure 2. (a) Représentation schématique de la microstructure du combustible et de la distribution des produits de fission et des actinides à l'issue de son passage en réacteur et image d'une coupe transversale d'une pastille de combustible de 1 cm de diamètre [2]. (b) Micrographie MEB de grains de combustible incorporant des précipités métalliques sous forme de particules ε [3]. (c) Micrographie MEB d'un précipité d'oxyde observé au sein d'un combustible irradié. (d) Micrographies MEB d'un combustible observé à l'issue de son passage en réacteur et révélant l'évolution de la distribution de la porosité en fonction de la localisation [4]. (e) Micrographie MEB de grains de combustible irradié localisés à proximité du centre de la pastille et mettant en évidence la porosité créée par coalescence des bulles de gaz de fission et la présence de particules ε [5]. Schéma issu de Szenknect [6].

Les produits de fission gazeux et volatils formés sont concentrés aux joints de grains mais également au sein de l'espace inter-annulaire entre la gaine et la pastille. Ils sont principalement à l'origine de la porosité observée. Les précipités d'oxydes sont, pour leur part, présents aux joints de grains alors que les éléments dissous dans la matrice présentent une distribution plus homogène au sein des grains. Quant aux précipités métalliques, ils sont localisés au sein des grains et également aux joints de grains sous forme d'alliage. Le plutonium formé au cours du

séjour en réacteur neutronique de ^{238}U est préférentiellement retrouvé en périphérie de la pastille dans la zone « RIM ». Les atomes d'uranium ^{238}U transmutent en ^{239}U, lequel conduit au plutonium ^{239}Pu suite à une double désintégration β^-. Cela entraine l'augmentation locale du taux de combustion [7]. En plus de l'apparition de fractures liées aux gradients thermiques, la disparition des pores générés lors de la fabrication du combustible par l'introduction d'agents porogènes a également été observée. Les pores migrent vers le centre de la pastille à haute température, formant ainsi de gros grains allongés dits « grains colonnaires », voire même potentiellement un trou central dans l'axe de la pastille. Cependant, dans des conditions normales d'irradiation, aucune augmentation de la taille des grains n'a pu être observée. Néanmoins, la topographie des grains évolue nettement, comme cela est visible par comparaison des **Figure 3a** et **Figure 3b**. Sous irradiation, l'évolution de l'état de surface des grains n'est pas la même d'un grain à l'autre, ce qui suggère un possible effet de l'orientation cristalline.

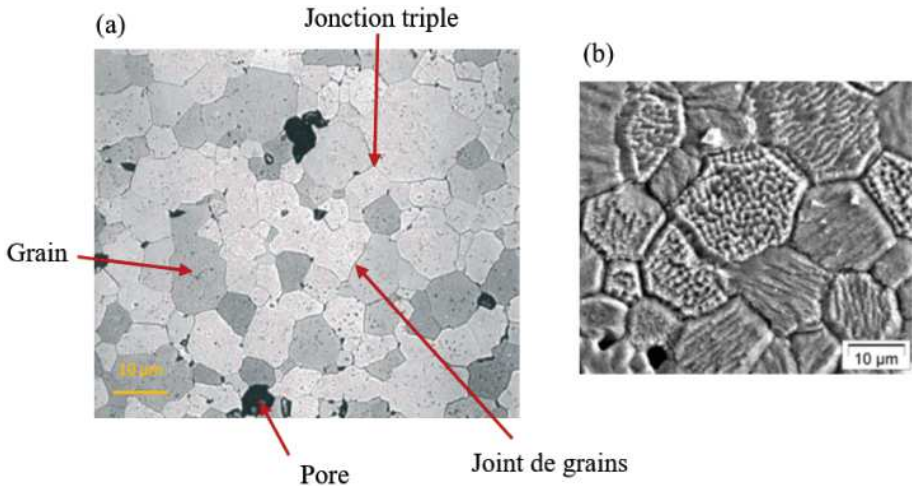


Figure 3. Micrographies d'une pastille de UO_2 initiale (a) puis après irradiation (b) [3] [8].

Aval du cycle : retraitement du combustible irradié

Après plusieurs années d'entreposage en piscine de refroidissement, le combustible nucléaire irradié est retraité. Ce retraitement a pour objectifs de récupérer les matières valorisables, telles que le plutonium et l'uranium, de permettre leur réutilisation afin de fermer le cycle de l'uranium et de préserver la ressource en uranium par utilisation de plutonium. En France, le procédé hydrométallurgique PUREX [9] [10] a été le seul employé à ce jour. Il est actuellement utilisé à l'échelle industrielle au sein de l'usine Orano de La Hague. Ce procédé, dont l'acronyme provient des termes anglais ***P**lutonium, **U**ranium, **R**eduction, **EX**traction*, a été mis au point aux Etats-Unis dès 1945. Trois étapes principales composent ce procédé.

Tout d'abord, les étapes de tête de procédé comprennent le cisaillage mécanique des assemblages de combustibles, puis la dissolution des tronçons obtenus (**Figure 4**). Dans un second temps, l'extraction des éléments uranium et plutonium de la phase aqueuse est réalisée par ajout d'un solvant organique contenant une molécule extractante, le tributylphosphate (TBP). Les éléments extraits sont ensuite séparés. La dernière étape de ce procédé concerne, d'une part, la conversion de l'uranium et du plutonium purifiés et, d'autre part, la gestion des radionucléides non recyclés, parmi lesquels les actinides mineurs, les produits de fission et les produits d'activation.

La dissolution des combustibles usés constitue l'**étape du procédé au cœur du contexte de ce travail.** La dissolution des tronçons de combustible d'environ 3 cm de long est réalisée dans HNO_3 3 à 4 $mol.L^{-1}$ à environ 90°C au sein d'un dissolveur à roue [11] [12]. Celui-ci fonctionne en continu, ce qui permet de traiter 800 tonnes de combustible par an) et assure un rendement de dissolution élevé (> 99,9 % pour les combustibles UO_X).

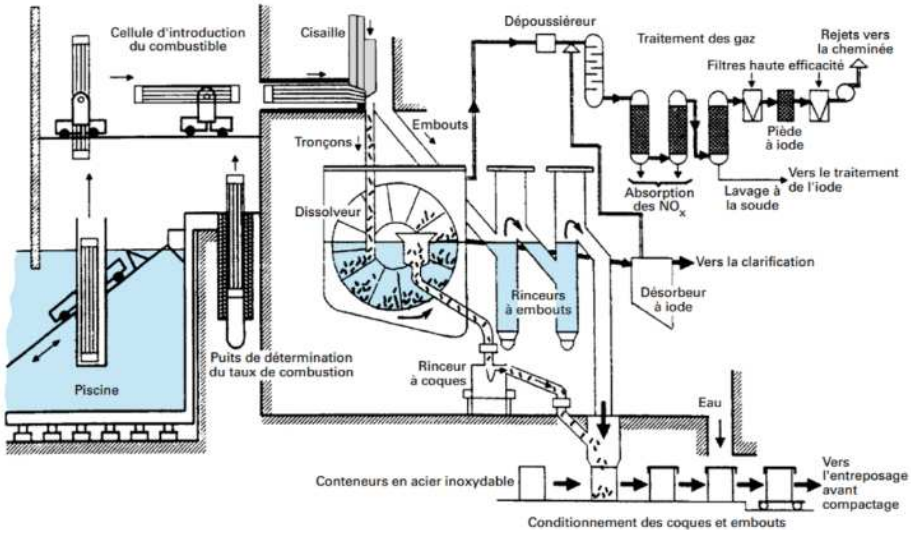


Figure 4. Schéma de la tête de procédé de l'usine de recyclage des combustibles usés de La Hague, France [13].

A ce stade, **la forte hétérogénéité en terme de microstructure, de composition chimique et de distribution élémentaire du combustible irradié présente un impact important sur sa vitesse de dissolution**. Cependant, en raison de la complexité (chimique, texturale, microstructurale…) du combustible usé et de sa radiotoxicité, les expériences de dissolution menées sur le combustible usé, bien qu'indispensables, demeurent rares et réalisées dans un domaine expérimental limité. Ainsi, ces expériences ne permettent pas d'identifier totalement les différents processus contrôlant la cinétique de dissolution du combustible en

milieu nitrique. C'est pourquoi l'étude de la dissolution de UO_2 dans des conditions variées est fréquemment favorisée.

La réaction de dissolution de UO_2 en milieu nitrique repose sur l'oxydation de l'uranium (IV) en uranium (VI) à l'interface solide/solution puis à sa solubilisation sous forme de nitrate d'uranyle. A l'heure actuelle, le dimensionnement d'un réacteur de dissolution repose essentiellement sur l'estimation de vitesses de dissolution de UO_2 dans différentes conditions d'attaque, *i.e.* concentration de HNO_3 et température, et pour différents types de solide, *e.g.* poudres et pastilles denses. Ce dimensionnement repose sur le calcul de la vitesse de dissolution à l'aide d'un modèle semi-empirique, paramétré sur la base de données expérimentales déterminées à l'échelle macroscopique et validé pour des conditions expérimentales précises. Cependant, **la réaction de dissolution est une réaction hétérogène localisée à l'interface solide/solution où siègent simultanément de nombreux phénomènes couplés entre eux.** La description de certains de ces phénomènes demeure incomplète et leur influence n'est prise en compte que de façon implicite dans les expressions multi-paramétriques de la vitesse de dissolution (**Figure 5**).

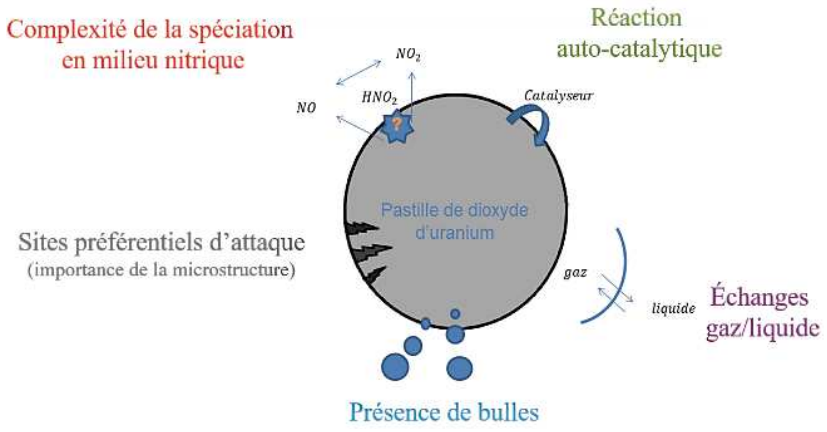


Figure 5. Schéma synoptique représentant les différents phénomènes intervenant lors de la dissolution d'une pastille de UO_2 en milieu nitrique.

En effet, le milieu nitrique contient un grand nombre d'espèces dont certaines, comme l'acide nitreux, le monoxyde et dioxyde d'azote, sont thermodynamiquement instables. Certaines de ces espèces azotées, produites au cours de la dissolution de UO_2, présentent un fort pouvoir oxydant vis-à-vis de l'uranium (IV). De ce fait, une accélération de la réaction de dissolution est observée avec l'avancement de la réaction de dissolution. De plus en fonction des conditions hydrodynamiques et de la géométrie de l'interface, une couche de diffusion d'épaisseur variable peut se former générant l'accumulation d'espèces réactives à l'interface.

Pour finir, la formation de bulles a aussi été observée à l'interface, ce qui implique l'évolution de la spéciation du milieu nitrique à travers des équilibres liquide/gaz.

La microstructure du solide (pores, joints de grains, fissures…) semble avoir un impact sur la cinétique de dissolution. Des zones de dissolution préférentielles apparaissent à l'interface solide/solution et leur topographie évolue lorsque la réaction progresse. De plus, la présence de défauts au sein de la structure cristalline (défauts ponctuels ou étendus) semble influencer la vitesse et les mécanismes de dissolution. Pour finir, l'orientation cristalline est aussi de nature à influencer la vitesse de dissolution de UO_2 ainsi que la topographie de l'interface développée, comme cela a pu être observé à l'issue de l'irradiation (**Figure 3b**). L'ensemble de ces observations soulignent l'hétérogénéité de la réactivité de surface de UO_2 vis-à-vis des processus de dissolution, sans que les causes de cette hétérogénéité n'aient été réellement identifiées. En outre, les valeurs de vitesses mesurées à l'échelle macroscopique reportées dans la littérature apparaissent dispersées ou parfois peu reproductibles, ce qui peut s'expliquer par l'effet de paramètres mal identifiés ou parfois non précisés dans les études publiées.

Ainsi, il est difficile d'évaluer la contribution spécifique de la composition chimique du milieu, des phénomènes de transport et des propriétés structurales et microstructurales de l'interface sur la vitesse de dissolution de UO_2 en milieu nitrique.

Un moyen d'y parvenir consiste à étudier des systèmes/matériaux proposant des interfaces solide/solution géométriquement et cristallographiquement simples, tels que les **monocristaux orientés de UO_2**. En effet, un échantillon monocristallin développe **à l'échelle macroscopique** une interface, de réactivité homogène, qui peut être décrite grâce aux outils du génie chimique ou de la simulation multi-physique actuellement disponibles (**Figure 6**).

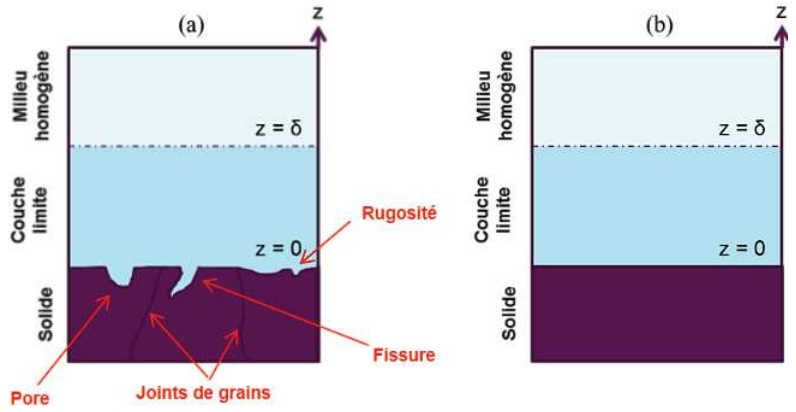


Figure 6. Schémas synthétiques de l'interface solide/solution pour un échantillon polycristallin (a) et un échantillon monocristallin poli (b).

L'utilisation de monocristaux de UO_2 permet *a priori* de s'affranchir de la variabilité spatiale de la réactivité de l'interface et d'assimiler « surface géométrique » et « surface réactive » sans générer des erreurs trop importantes. En outre, la géométrie simple de l'interface permet de maitriser davantage les conditions de dissolution, de limiter l'établissement de gradients de concentrations en espèces réactives et ainsi, d'assurer le contrôle réactionnel de la vitesse de dissolution. Il s'agit donc d'un outil unique permettant de déterminer rigoureusement des flux de matière par unité de surface de UO_2 détectables à l'échelle macroscopique.

La mise à disposition par le JRC Karlsruhe d'échantillons monocristallins de UO_2 orientés de taille millimétrique à centimétrique nous offre la possibilité unique de pouvoir quantifier l'impact de certaines propriétés du solide et de découpler l'influence des phénomènes réactionnels et de transport sur la vitesse de dissolution. Par conséquent, les objectifs de ce travail de thèse consistent à :

- Mesurer des vitesses de dissolution macroscopiques de UO_2 en milieu nitrique pour différents régimes réactionnels, catalysés ou non, qui serviront de données d'entrée au modèle actuel ;
- Quantifier l'influence de l'orientation cristalline de l'interface UO_2/solution sur cette donnée d'entrée ;
- Evaluer l'influence de défauts « topographiques » de l'interface UO_2/solution sur cette donnée d'entrée ;
- Identifier le rôle des défauts structuraux de l'interface UO_2/solution sur cette donnée d'entrée.

Afin d'atteindre ces objectifs, **une approche multi-échelles de la dissolution a été employée au cours de ce travail** (**Figure 7**). Trois échelles d'observation ont été utilisées. Tout d'abord, la vitesse de dissolution de surfaces orientées de UO_2 monocristallin a été déterminée à l'échelle macroscopique par ombroscopie optique et par analyse de la concentration élémentaire d'uranium dissous par ICP-MS/AES. Cette méthode, largement employée par la communauté scientifique, a permis de déterminer la vitesse de dissolution dans différentes conditions expérimentales (concentration du milieu nitrique, température, agitation…). A cette échelle d'observation, une attention particulière a porté sur la nature du régime cinétique contrôlant la vitesse de dissolution, qu'il soit réactionnel ou diffusionnel. Compte tenu du caractère auto-catalytique de la réaction de dissolution de UO_2 en milieu nitrique, les tests de dissolution ont été réalisés à la fois en conditions expérimentales dites « standard » (*i.e.* en milieu nitrique) mais aussi en conditions dites de « catalyse contrôlée ». Dans ce cas, le

catalyseur de la réaction a été ajouté au milieu de dissolution avant la mise en contact de la solution avec les échantillons de UO_2. L'évolution de l'interface solide/solution a été observée à l'échelle microscopique. L'impact de défauts topographiques « naturels » ou « créés » sur l'évolution de la géométrie de l'interface en cours de dissolution a pu être ainsi évalué. Cette étude a été réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB) en employant différentes méthodes d'acquisition d'images. Enfin, la présence et le rôle de défauts structuraux ainsi que leur évolution en cours de dissolution ont été appréhendées à l'échelle nanoscopique par microscopie à force atomique (AFM).

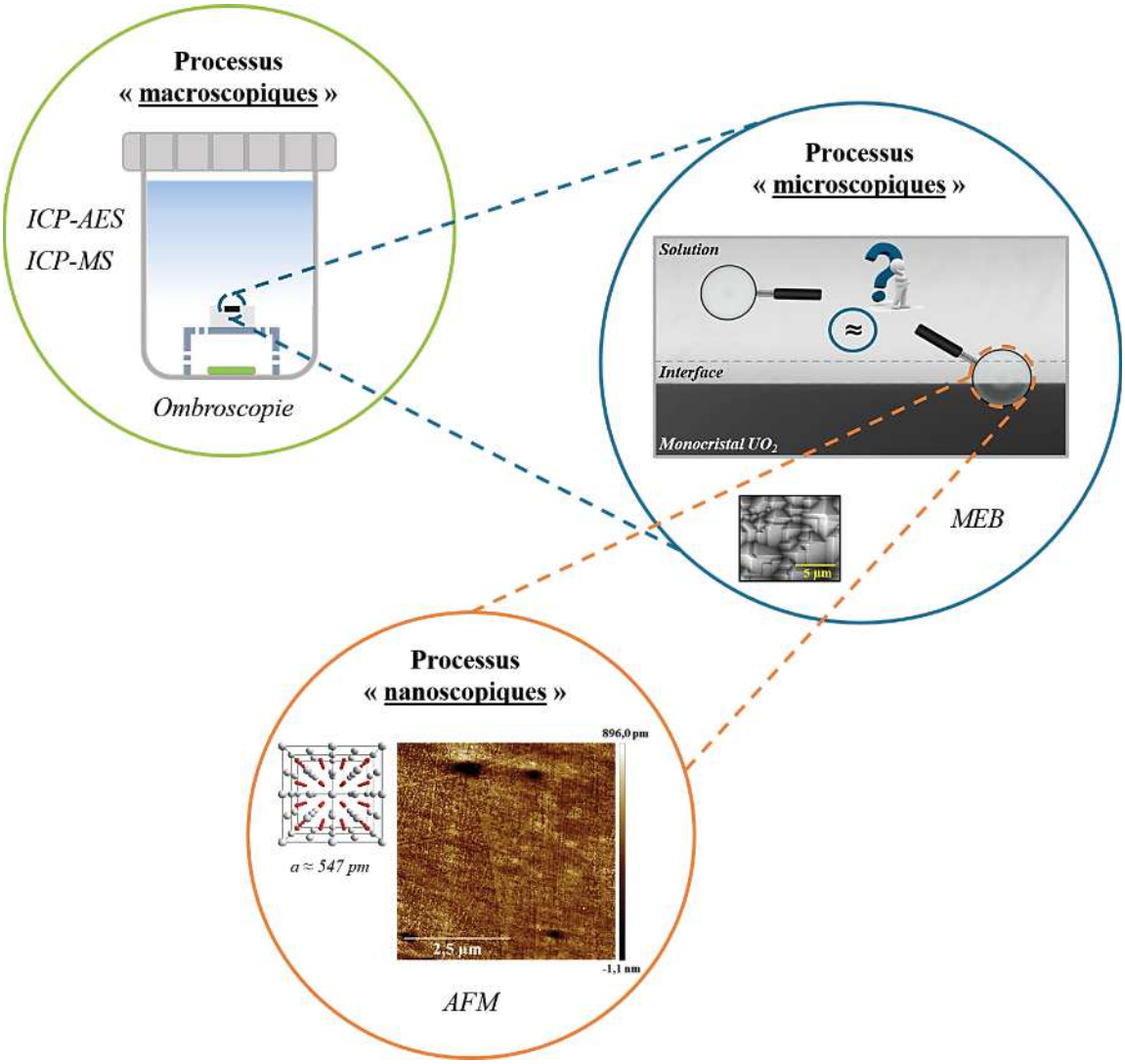


Figure 7. Approche expérimentale multi-échelles employée dans le cadre de ce travail.

Ce manuscrit, structuré en 4 chapitres, rapporte les principaux résultats obtenus au cours de ce travail de thèse en lien avec les objectifs fixés. Le premier chapitre établit un état de l'art décrivant les propriétés du matériau UO_2, du monocristal parfait au polycristal réel, ainsi que

les mécanismes régissant la dissolution de UO_2 en milieu nitrique. L'objectif de ce chapitre est de souligner les verrous scientifiques actuels dans ce domaine et de tenter de relier certaines propriétés du solide aux vitesses de dissolution. Le second chapitre expose les techniques de préparation et de caractérisation des échantillons monocristallins. Les différentes méthodologies mises au point pour étudier la topographie des matériaux en cours ou à la fin des expériences de dissolution ainsi que les protocoles de dissolution employés y sont décrits. Les deux derniers chapitres présentent les résultats obtenus aux différentes échelles d'observation dans des conditions de dissolution qualifiées de « standard » (Chapitre 3), puis de « catalyse contrôlée » (Chapitre 4). Enfin, les principales conclusions et perspectives à ce travail clôturent le manuscrit.

Références bibliographiques

[1] H. Kleykamp, « The chemical state of the fission products in oxide fuels », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 131, p. 221- 246, 1984.

[2] R. C. Ewing, « Long-term storage of spent nuclear fuel », *Nature Materials*, vol. 14, nº 3, p. 252- 257, mars 2015, doi: 10.1038/nmat4226.

[3] J. Noirot, « Les combustibles nucléaires : La morphologie microscopique de la céramique combustible et son évolution sous irradiation. Migration et localisation des produits de fission dans les matrices UOX et MOX. », *Monographie DEN, CEA*, p. 25- 28, 2008.

[4] P. Garcia *et al.*, « Nucleation and growth of intragranular defect and insoluble atom clusters in nuclear oxide fuels », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 277, p. 98- 108, avr. 2012, doi: 10.1016/j.nimb.2011.12.031.

[5] P. Brohan, « Grain boundary swelling and gas release in UO_2 », *Proc. 2000 Int. Topical Meeting on LWR Fuel Performance, Park City, Utah, USA, Apr. 10-13*, 2000, Consulté le: août 31, 2020. [En ligne]. Disponible sur: https://ci.nii.ac.jp/naid/10019913918/#cit.

[6] S. Szenknect, « Cinétique et thermodynamique de dissolution de phases d'intérêt pour l'amont et l'aval du cycle du combustible nucléaire. », *Habilitation à diriger des thèses*, Montpellier, 2017.

[7] C. Cagna, « Influence des gaz de fission sur l'état mécanique des combustibles oxydes irradiés », *Thèse de l'Ecole nationale supérieure d'arts et métiers-ENSAM*, 2016.

[8] J. Noirot, « Les combustibles nucléaires : le comportement des combustibles UO_2 et MOX en réacteur. », *Monographie DEN, CEA*, p. 17- 20, 2008.

[9] J. M. Mckibben, « Chemistry of the Purex Process », *Radiochimica Acta*, vol. 36, nº 1- 2, janv. 1984, doi: 10.1524/ract.1984.36.12.3.

[10] M. Viala, C. Bernard, J. P. Moulin, P. Ledermann, et P. Pradel, « Advanced Purex process for the new French reprocessing plants », CEA Centre d'Etudes de la Vallee du Rhone, CEA-CONF--11678, 1993. Consulté le: mars 17, 2020. [En ligne].

[11] A. Vaudano, « Le traitement-recyclage du combustible nucléaire usé - Généralités sur les procédés de traitement », *Monographie DEN, CEA*, p. 33- 36, 2008.

[12] A. Vaudano, « Le traitement-recyclage du combustible nucléaire usé - Les étapes en tête du procédé PUREX », *Monographie DEN, CEA*, p. 45- 54, 2008.

[13] M. Bourgeois, « Retraitement du combustible. Principales opérations », *Tech. ing., Génie nucl*, vol. BN3, nº BN3650, p. BN3650-29, 2000.

Chapitre I.
Revue bibliographique

Table des matières

I.1. Le dioxyde d'uranium : du monocristal parfait au polycristal réel 30

I.1.a. Description des propriétés structurales du dioxyde d'uranium monocristallin 30

I.1.b. Description des surfaces orientées de référence de la structure fluorine 33
I.1.b.i. Plan de symétrie {h00} 33
I.1.b.ii. Plan de symétrie {hk0} avec h = k 35
I.1.b.iii. Axe de rotation <hkl> avec h = k = l 36

I.1.c. Monocristaux réels : présence de défauts structuraux 37
I.1.c.i. Les défauts ponctuels 37
I.1.c.ii. Les défauts linéaires 38
I.1.c.iii. Les défauts planaires : défauts d'empilement 40

I.1.d. Echantillons polycristallins : ensemble de monocristaux réels 41
I.1.d.i. Les défauts planaires : joints de grains 41
I.1.d.ii. Les défauts volumiques 42

I.2. Mécanismes et cinétiques de dissolution de UO_2 en milieu nitrique 43

I.2.a. Retraitement industriel du combustible nucléaire irradié 43

I.2.b. Caractéristiques d'une réaction hétérogène 43
I.2.b.i. Description d'une interface solide/solution théorique 43
I.2.b.ii. Les étapes des réactions de surface solide/solution 44

I.2.c. Dissolution de UO_2 en milieu nitrique 46
I.2.c.i. Caractère oxydoréducteur de la réaction de dissolution 46
I.2.c.ii. Spéciation du milieu nitrique et des réactions bilans de dissolution envisagées 46
I.2.c.iii. Bilan sur les réactions d'oxydation 46
I.2.c.iv. Réaction de dissolution « auto-catalysée » 48

I.2.d. Paramètres physico-chimiques qui influencent la vitesse de dissolution 50
I.2.d.i. Concentration en acide nitrique 50
I.2.d.ii. Impact de la température de dissolution 51

I.2.e. Allure générale de la courbe de dissolution de UO_2 dans l'acide nitrique 52

I.3. Impact des propriétés du solide sur la dissolution de UO_2 en milieu nitrique 55

I.3.a. Influence de la composition de solide 55
I.3.a.i. Dépendance de la dissolution vis-à-vis du degré d'oxydation de l'U 55
I.3.a.ii. Dépendance de la réaction de dissolution vis-à-vis de la présence des produits de fissions 56

I.3.b. Influence de la quantité de surface solide 56
I.3.b.i. Expression de la vitesse de dissolution en fonction de la surface du solide 56
I.3.b.ii. Impact sur les vitesses de dissolution 57
I.3.b.iii. Evolution de la quantité de surface de solide durant la dissolution 58

I.3.c. Influence de la qualité de surface solide 59
I.3.c.i. Présence des défauts microstructuraux 59
I.3.c.ii. Importance de l'orientation cristalline 61
I.3.c.iii. Impact des défauts structuraux sur la dissolution 68

I.4. Conclusion du chapitre 70

Table des figures

Figure I-1. Maille cristalline du dioxyde d'uranium (atomes d'uranium en gris, atomes d'oxygène en rouge et sites interstitiels octaédriques vacants en bleu) soulignant un cube d'atomes d'oxygène centré sur un atome d'uranium et un tétraèdre d'atomes d'uranium centré sur un atome d'oxygène.....31
Figure I-2. Digramme de diffraction des rayons X de UO_2 [3].....32
Figure I-3. Paramètres de maille *a* et *c* des oxydes d'uranium en fonction du rapport O/U [6]–[8]. ...33
Figure I-4. Plan cristallographique (100) en vert dans la maille, pour 4 mailles (vue orthogonale), et vue latérale de la surface orientée. 34
Figure I-5. Organisation des lacunes d'oxygène (○) à la surface (100), (a) $(100)_A$ et (b) $(100)_B$.....34
Figure I-6. Plan cristallographique (110) en bleu dans la maille de UO_2, représenté pour 4 mailles : vues orthogonale et latérale de la surface orientée. 35
Figure I-7. Plan cristallographique (111) représenté en rose dans la maille pour 4 mailles :vues orthogonale et latérale de la surface orientée. 36
Figure I-8. Schéma de défauts ponctuels simples : lacune (a), atome en position interstitielle (b) et atome en position substitutionnelle (c), d'après Tolédano [22].....38
Figure I-9. Représentation d'une dislocation de type « coin » (a et b) et de type « vis » (c) avec la ligne de dislocation (→) [23] [24]. 39
Figure I-10. Micrographie A-ECCI montrant un réseau de dislocations et quelques dislocations extrinsèques (flèches blanches) ancrés à des porosités dans le cas de UO_2 [26].....40
Figure I-11. Représentation schématique de l'arrangement des atomes (bleu et orange) au niveau d'un joint de grains dans un échantillon polycristallin [22].....41
Figure I-12. Représentation schématique de l'évolution des concentrations en réactifs et produits à l'interface solide/solution.....44
Figure I-13. Etapes successives intervenant dans une réaction de surface solide/solution.....45
Figure I-14. Effet de l'agitation sur les vitesses de dissolution de pastilles de UO_2 pour différents milieux de dissolution (● : HNO_3 6 mol.L^{-1} à 50°C ; □ : HNO_3 6 mol.L^{-1} à 80°C ; x : HNO_3 6 mol.L^{-1} à 90°C et ○ : HNO_3 6 mol.L^{-1} à 80°C avec 2 mol.L^{-1} de $UO_2(NO_3)_2$).....48
Figure I-15. (a) Dissolution de sphères de UO_2 en milieu nitrique à 95 °C. (● 10 mol.L^{-1} ; □ 8 mol.L^{-1} ;△ 6 mol.L^{-1} ;▽ 4 mol.L^{-1} ; ○ 2 mol.L^{-1} ; ■ 1 mol.L^{-1} ;▲ 0,5 mol.L^{-1}) ; (b) Evolution de la vitesse de dissolution de poudres et de sphères de UO_2 en fonction de l'activité en protons du milieu. (poudre de UO_2 à ● 95°C ; □ 75 °C ; △ 50°C ;▽ 30°C ; sphères de UO_2 à ○ 95°C ; ■ 75°C ;▲ 50°C ; ▼ 30°C) [37] 50
Figure I-16. Représentation schématique de l'évolution en trois étapes de la masse d'uranium dissous en milieu nitrique lors de la dissolution de UO_2 [73]. 53
Figure I-17. Représentation schématique de l'évolution de la masse d'uranium dissous dans HNO_3 d'après les travaux de Cordara *et al*. [70] et de Shabbir et Robins [37]. 54
Figure I-18. Evolution du pourcentage de dissolution obtenu lors de la dissolution dans HNO_3 8 mol.L^{-1} à 80°C de poudres de UO_2 présentant différentes granulométries. 58
Figure I-19. Sections de pastilles de UO_2 obtenues avant (a) et après dissolution (b) [66]. 60
Figure I-20. Suivi de l'évolution topographique par microscope électronique à balayage en mode environnemental (MEBE) d'une zone d'intérêt à la surface d'une pastille de $Ce_{0,41}Nd_{0,59}O_{1,705}$ durant les premières heures de dissolution dans HNO_3 4 mol.L^{-1} à 60°C [90]. 61
Figure I-21. (a) Observation par MEB d'une pastille de UO_2 dissoute dans de l'acide nitrique 37 mol (× 6 000) de Shabbir et Robbins [98] (b) Evolution topographique d'une pastille de CaF_2 en cours de dissolution (0 h, 36 h et 276 h) dans 1 mol.L^{-1} $NaClO_4/HClO_4$ à pH = 3,6 [96].....62

Figure I-22. Variation de la vitesse de retrait en fonction de l'angle α pour les surfaces (hkl). α correspond à l'angle entre la surface (001) et la surface (hkl) où h = k [105]. 63
Figure I-23. Représentation de la section transversale de la surface orientée (112) ($\alpha = 35,5°$), principalement composée par la surface (110). Image réalisée avec Crystal Maker 2.3. Les sphères noires et grises représentent respectivement les atomes de calcium et de fluor. Les surfaces de référence sont représentées par une ligne en pointillée pour (001), par une ligne de points pour (111) et par une ligne pleine pour (110) [105]. 64
Figure I-24. Images obtenues par MEB avec détecteur d'électrons secondaires de cinq surfaces présentant une orientation différente après 3200 heures de dissolution dans 0,05 mol.L^{-1} $NaClO_4/HClO_4$ à pH = 3,6 ; (a) (115) ; (b) (334) ; (c) (104) ; (d) (110) ; (e) (102). Le cube d'orientation 3D est déterminé par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) [106]. 65
Figure I-25. Schéma représentant les quatre types de sites de surface présentant différentes énergies. Les sites ***k***, ***s***, ***t***, et ***b*** sont définis comme des sites ayant respectivement trois, quatre, cinq et six entités voisines [108]. 65
Figure I-26. Coupes transversales de la surface (114) représentant les changements de topographie à différentes étapes a, b, c et d de la dissolution. Les flèches pointent les zones qui réagissent. Les images ont été réalisées avec le logiciel Crystal Maker 2.3. Les sphères noires et grises représentent respectivement les atomes de calcium et de fluor. Les surfaces de référence sont représentées par une ligne en pointillée pour (001) et par une ligne de points pour (111) [105]. 67
Figure I-27. Représentation à l'échelle atomique de la formation étape par étape (a-d) d'un puits de corrosion triangulaire à la surface orientée (111) de CaF_2. Les cercles verts et rouges représentent respectivement les atomes d'uranium et d'oxygène de la surface. Les cercles gris représentent les atomes de calcium et de fluor détachés de la surface pendant la formation du puits [114]. 68

Index des tableaux

Tableau I-1. Comparaison des énergies de surface ($J.m^{-2}$) des surfaces étudiées dans UO_2 reportées dans la littérature selon leur méthodes de calculs (SBTB-Q modèle à charge variable en liaisons fortes). .. 35

Après son passage en réacteur, le combustible irradié est très différent du combustible neuf, tant du point de vue de sa composition chimique que de ses propriétés physico-chimiques et microstructurales. Néanmoins, le dioxyde d'uranium représente toujours près de 95 % du combustible irradié. C'est pourquoi la première partie de cette revue bibliographique est consacrée à la description du dioxyde d'uranium, de sa forme la plus simple, le monocristal parfait, jusqu'au matériau polycristallin.

I.1. Le dioxyde d'uranium : du monocristal parfait au polycristal réel

I.1.a. Description des propriétés structurales du dioxyde d'uranium monocristallin

Un monocristal peut être décrit comme un cristal homogène formé par la répétition périodique d'une maille cristalline dans tout le volume du solide. Ce type d'échantillons s'apparente le plus au modèle du cristal parfait, c'est-à-dire que la forme de sa maille et son contenu sont parfaitement définis. En outre, un monocristal peut aussi être défini comme un domaine de cohérence où tous les plans réticulaires, formés par les atomes, sont orientés de manière uniforme dans l'ensemble du matériau.

Le dioxyde d'uranium constitue un analogue structural de la fluorine (CaF_2), premier matériau découvert possédant cette structure cristalline, cubique faces centrées (CFC), caractéristique. La maille de UO_2 réalisée à partir du logiciel Diamond® est représentée en **Figure 0-1**. En appliquant un ensemble d'opérations de symétrie à cette maille, telles que des réflexions et rotations, il est alors possible de former le réseau cubique faces centrées de UO_2. Cet ensemble d'opérations de symétrie est défini par le groupe d'espace de ce composé. Le dioxyde d'uranium fait partie du groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (symboles internationaux Hermann-Maugin) selon les « Tables internationales de cristallographie » [1].

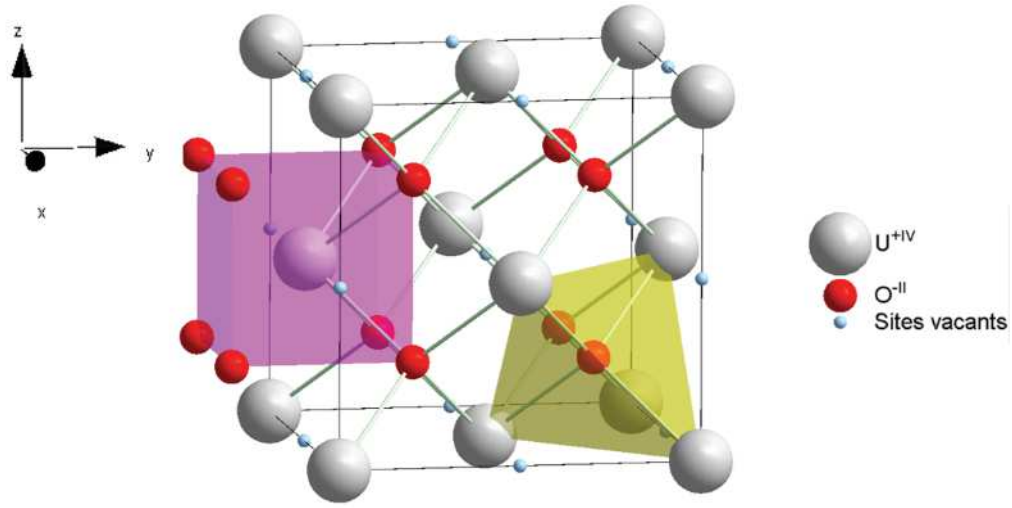


Figure 0-1. Maille cristalline du dioxyde d'uranium (atomes d'uranium en gris, atomes d'oxygène en rouge et sites interstitiels octaédriques vacants en bleu) soulignant un cube d'atomes d'oxygène centré sur un atome d'uranium et un tétraèdre d'atomes d'uranium centré sur un atome d'oxygène.

Les monocristaux résultent de l'empilement de plans réticulaires notés A, B ou C en fonction de leur nature [2] dans l'ensemble du volume du solide. Dans le cas de UO_2, l'empilement est de nature ABC, c'est-à-dire qu'il est constitué de couches de natures successives A, puis B, puis C. Ces différentes couches atomiques sont composées d'atomes d'uranium et d'oxygène, tous deux respectivement aux degrés d'oxydation +IV et –II. Les propriétés cristallines complémentaires du dioxyde d'uranium sont résumées dans l'**Annexe 1**.

La caractérisation structurale d'un matériau cristallin passe tout d'abord par la connaissance de son paramètre de maille obtenu par analyse de diffraction des rayons X (DRX). La valeur du paramètre de maille *a* de UO_2 a été récemment réévaluée par Leinders *et al.* [3] pour des pastilles denses (≈ 97 %) frittées sous atmosphère réductrice. La stœchiométrie des pastilles a été vérifiée par analyse thermogravimétrique (ATG). L'analyse DRX conduit à une valeur de paramètre de maille de 547,154 ± 0,008 pm à 20°C (**Figure 0-2**). Avec cette nouvelle valeur, il est possible de déterminer la densité théorique de UO_2 stœchiométrique, à savoir 10,9510 ± 0,0005 $g.cm^{-3}$.

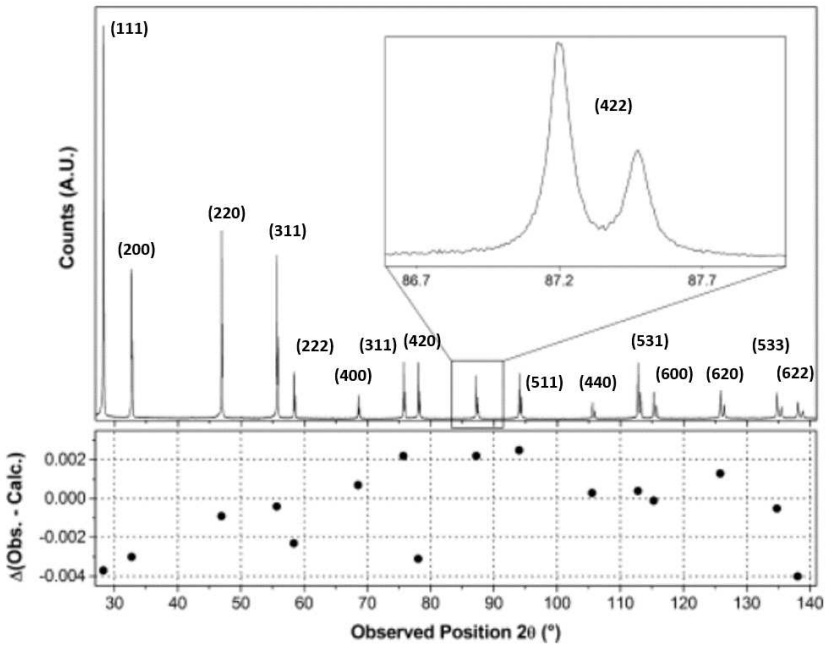


Figure 0-2. Digramme de diffraction des rayons X de UO_2 [3].

Chaque pic présent sur le diffractogramme correspond à un plan cristallin de la structure cristalline analysée (indexations **Figure 0-2**). L'une des propriétés de UO_2 est son aptitude à s'oxyder, conduisant à la formation de UO_{2+x} sur-stœchiométrique. Cette transformation est liée à l'oxydation de l'uranium +IV en uranium +VI et à l'insertion d'atomes d'oxygène au sein des sites interstitiels initialement inoccupés de la maille afin d'assurer la neutralité électrique au sein du solide. Dans un premier temps, UO_2 évolue vers UO_{2+x}, puis U_4O_9 (x = 0,25) et U_3O_7 (x = 0,33) avant de former U_3O_8 et UO_3. Les composés possédant un rapport O/U inférieur ou égal à 2,25 conservent une structure cristalline de type fluorine. Néanmoins une contraction de la maille entrainant la diminution du paramètre de maille de 547,03 pm à 20°C pour $UO_{2,001}$ [4] jusqu'à 543,8 pm pour $UO_{2,25}$ [5] est observée. Lorsque la valeur de x dépasse 0,25, les composés sont polymorphes (**Figure 0-3**).

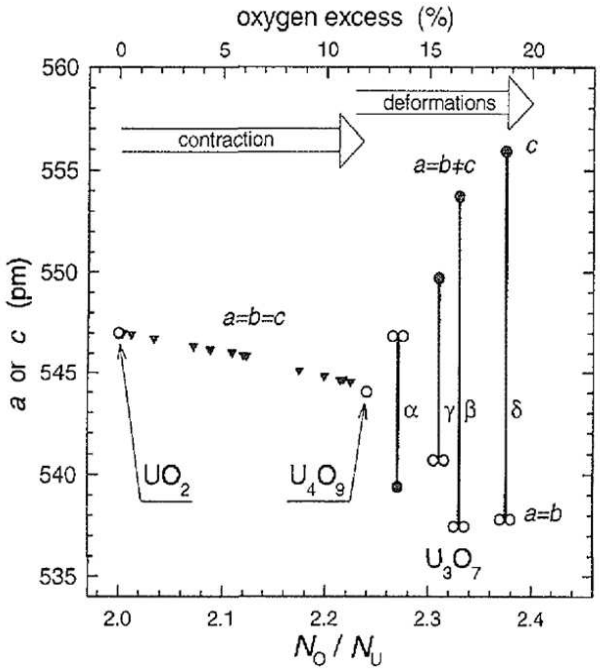


Figure 0-3. Paramètres de maille *a* et *c* des oxydes d'uranium en fonction du rapport O/U [6]–[8].

La connaissance de l'ensemble des propriétés de UO_2 énoncées précédemment est importante car leur évolution peut intervenir par exemple lors de l'irradiation en réacteur ou encore lors de l'oxydation résultant de la réaction de dissolution.

I.1.b. Description des surfaces orientées de référence de la structure fluorine

Lors de ces travaux de thèse, différentes surfaces orientées ont été étudiées. Le choix de leur nature repose sur les opérations de symétrie du groupe d'espace $Fm\bar{3}m$: il s'agit des familles de plans {h00}, {hk0} et {hkl}, où h, k et l sont les indices de Miller.

I.1.b.i. Plan de symétrie {h00}

Dans un monocristal, il existe une infinité de plans appartenant à cette famille. De par la symétrie de la maille, les plans de cette famille sont représentés par les faces de la maille cristalline. Ils sont soit parallèles entre eux, soit orthogonaux les uns aux autres. La surface cristalline (100) peut être décrite comme un empilement de plans de type …BAB…(**Figure 0-4**)

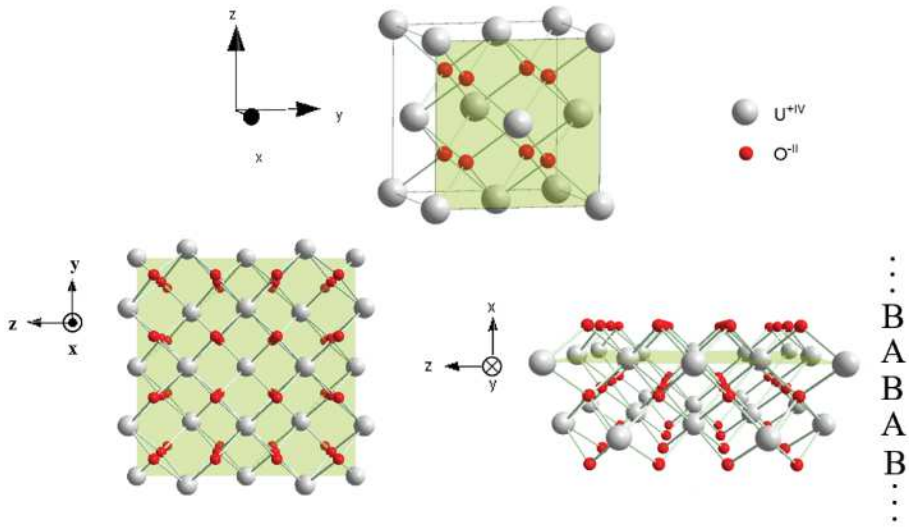


Figure 0-4. Plan cristallographique (100) en vert dans la maille, pour 4 mailles (vue orthogonale), et vue latérale de la surface orientée.

La surface orientée (100) est constituée d'une alternance de plans soit uniquement constitués d'atomes d'uranium (A), soit uniquement constitués d'atomes d'oxygène (B). Cette surface est dipolaire. Selon Tasker *et al.* [9], la surface (100) correspond à une surface de type III, c'est-à-dire qu'elle est chargée et caractérisée par l'existence d'un moment dipolaire perpendiculaire à la surface. Ainsi décrite, la surface (100) possède une très grande énergie de surface. Cependant, ce moment dipolaire peut disparaître du fait de la formation de défauts de surface. En effet, 50 % des atomes d'oxygène de la première couche atomique de la surface sont retirés formant ainsi des lacunes d'oxygène. Abramowski *et al.* [10] rapportent que ces dernières peuvent être organisées soit en diagonale (**Figure 0-5a**) de la maille cubique, soit rapprochées d'un même côté de la maille (**Figure 0-5b**).

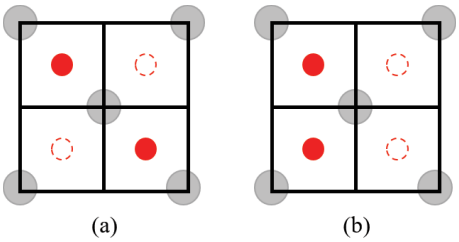


Figure 0-5. Organisation des lacunes d'oxygène (◌) à la surface (100), (a) $(100)_A$ et (b) $(100)_B$.

Les énergies de surface de ces différentes configurations de surface orientée (100) ont été calculées par différents modèles de simulation de surface. Elles indiquent que la configuration la plus stable est la surface $(100)_A$ (**Figure 0-5a)** en raison d'une meilleure uniformité de charge à la surface [11]. L'énergie de surface de cette configuration a fait l'objet de nombreuses études

de modélisation (**Tableau 0-1**). Les valeurs obtenues pour cette surface sont ensuite comparées à celles des autres surfaces orientées.

Tableau 0-1. Comparaison des énergies de surface ($J.m^{-2}$) des surfaces étudiées dans UO_2 reportées dans la littérature selon leur méthodes de calculs (SBTB-Q modèle à charge variable en liaisons fortes).

Méthodes de calculs	Potentiels empiriques				Mécanique quantique		SBTB-Q
	Abramowski [11]	Catlow [12]	Jelea [13]	Tan [14]	Skomurski [15]	Evarestov [16]	Sattonnay [17]
$E_{(100)A}$	2,81	1,43	2,22	2,85	1,194	/	2,03
$E_{(110)}$	2,0	1,28	/	2,04	0,846	/	1,72
$E_{(111)}$	1,27	0,89	1,24/	1,29	0,461	0,94	1,07

I.1.b.ii. Plan de symétrie {hk0} avec h = k

La seconde surface orientée d'intérêt regroupe l'ensemble des plans de la famille {110}. De par la symétrie de la maille, les plans de cette famille sont représentés par les diagonales de la maille cubique, ils sont donc soit parallèles entre eux, soit orthogonaux les uns aux autres. La surface cristalline (110) peut être décrite comme un empilement de plans de type …AA'AA'…(**Figure 0-6**).

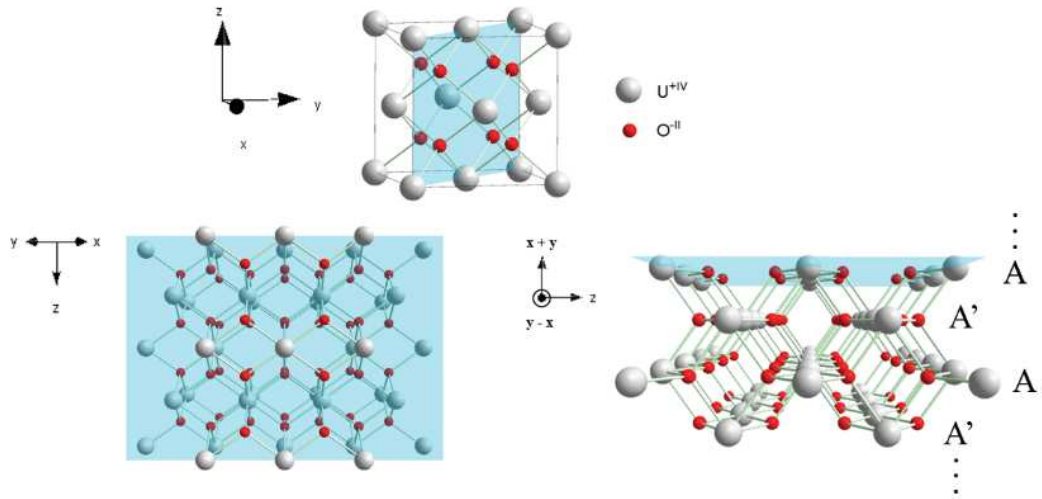


Figure 0-6. Plan cristallographique (110) en bleu dans la maille de UO_2, représenté pour 4 mailles : vues orthogonale et latérale de la surface orientée.

Les plans A et A' de la surface sont constitués à la fois d'atomes d'uranium et d'atomes d'oxygène ce qui conduit à la neutralité totale de chaque couche atomique. La couche atomique A' est une translation horizontale de la couche A. Cette surface est apolaire. Selon Tasker *et al.*

[9], la surface (110) est une surface de type I, c'est-à-dire une surface constituée de plans atomiques électriquement neutres et qui ne présente donc pas de dipôle électrique de surface.

L'énergie de surface de la surface orientée (110) a fait l'objet de nombreuses études de modélisation dont les résultats sont présentés dans le **Tableau 0-1**.

I.1.b.iii. Axe de rotation <hkl> avec h = k = l

La dernière opération de symétrie génératrice du groupe $Fm\bar{3}m$ concerne l'axe de rotation de direction <111>. Cette direction est perpendiculaire au plan (111). Ce plan est particulier pour la maille cristalline de type fluorine, car c'est le seul plan de clivage naturel pour ce type de cristal. Un plan de clivage est un plan de fracture privilégié.

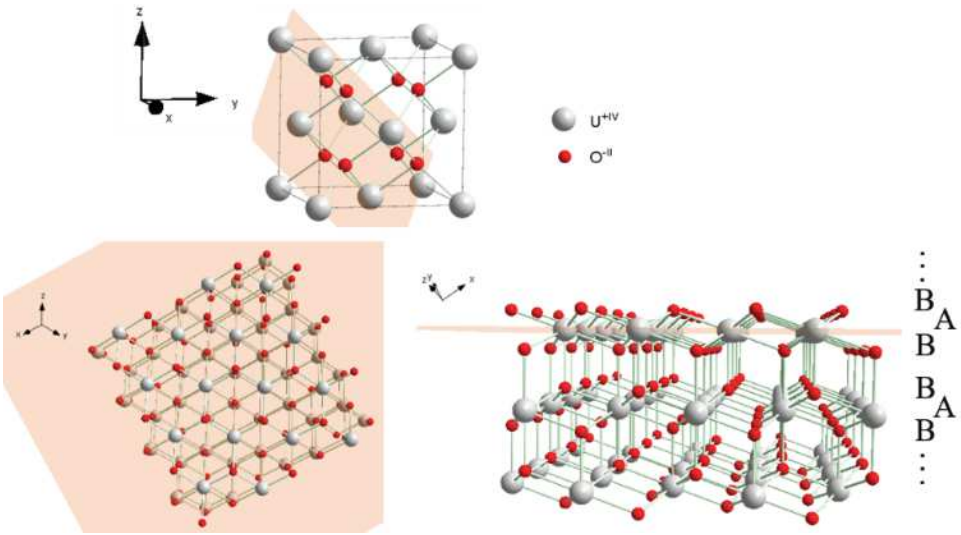


Figure 0-7. Plan cristallographique (111) représenté en rose dans la maille pour 4 mailles :vues orthogonale et latérale de la surface orientée.

Comme dans le cas de la surface (100), la surface (111) est composée d'un empilement de plans de type …BABBAB… où les plans A sont uniquement composés d'atomes d'uranium et les plans B d'atomes d'oxygène (**Figure 0-7**). La surface (111) peut être décrite comme un empilement de groupes de trois couches atomiques suivant la séquence …BAB… rendant ainsi le plan de clivage naturel énergétiquement favorable entre les deux couches atomiques B [18]–[20]. D'après Tasker *et al.* [9], cette surface est de type II, c'est-à-dire que les plans atomiques sont chargés mais de manière symétrique ce qui empêche la présence d'un moment dipolaire perpendiculaire à la surface. L'énergie de surface de cette surface orientée a fait l'objet de nombreuses études de modélisation dont les résultats sont présentés dans le **Tableau 0-1**.

A la vue des énergies de surface mentionnées précédemment lorsque les surfaces sont sèches, **la surface (111) apparaît la plus stable**. Elle est suivie de la surface (110) puis de la

surface $(100)_A$. Toutes ces propriétés cristallographiques, propres à chaque surface, contribueront, par la suite, à la meilleure compréhension des phénomènes observés lors de la dissolution des monocristaux orientés de UO_2.

I.1.c. Monocristaux réels : présence de défauts structuraux

Bien que les atomes des échantillons monocristallins de UO_2 suivent un arrangement orienté dans tout leur volume, ils ne sont pas pour autant des cristaux parfaits. En effet lorsque la température d'un cristal n'est plus équivalente au zéro absolu, l'agitation thermique intervient. Les atomes commencent à osciller autour de leur point d'équilibre, entrainant ainsi la formation de défauts structuraux. Tout écart à la périodicité de la maille cristalline est considéré comme un défaut.

Les cristaux réels contiennent toujours un certain nombre de défauts ou de singularités en quantités variables. La présence et le nombre de défauts dépendent du type de liaison chimique, de la pureté du cristal, de la méthode de préparation, ainsi que des traitements thermiques et/ou mécaniques subis. Les défauts cristallins sont le plus souvent classés en fonction de leur dimension : les défauts ponctuels (0D), les dislocations (1D), les défauts planaires en 2D comme les joints de grains, ou encore les défauts volumiques (3D) comme des précipités ou des pores [21].

I.1.c.i. Les défauts ponctuels

Les défauts ponctuels se traduisent par une perturbation de l'ordre cristallin sur des dimensions limitées à une maille cristallographique. Ils peuvent être de deux natures, intrinsèques, lorsque les défauts impliquent des atomes appartenant à la structure, ou encore extrinsèques lorsque des atomes étrangers à la maille sont impliqués. Les défauts ponctuels sont listés ci-dessous (**Figure 0-8**) :

- **Les lacunes** sont des vides laissés dans la structure sur un site normalement occupé par un atome, après le départ de ce dernier ;
- **Les défauts interstitiels** correspondent à des atomes positionnés dans une structure sur des sites normalement vides, comme par exemple les sites octaédriques de la structure CFC de UO_2 ;
- Lorsqu'un atome est remplacé par un atome de nature chimique différente, on parle alors de **défauts extrinsèques** par insertion ou par substitution.

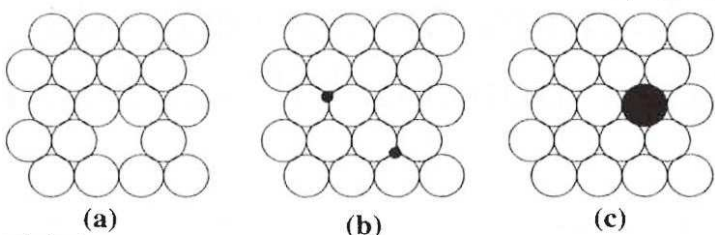


Figure 0-8. Schéma de défauts ponctuels simples : lacune (a), atome en position interstitielle (b) et atome en position substitutionnelle (c), d'après Tolédano [22].

Dans un composé ionique de type MX (cation M et anion X), la présence d'une lacune cationique peut être accompagnée d'une lacune anionique, géographiquement proche de la première, afin d'assurer la neutralité électrique de la structure. Il s'agit d'un défaut dit de Schottky. Au sein de UO_2, ce type de défaut correspond au départ de deux atomes d'oxygène - II pour un atome d'uranium + IV, afin d'équilibrer les charges. Dans les oxydes de type CaF_2, comme UO_2, des défauts de Frenkel sont présents. Ces défauts correspondent à la formation d'une lacune anionique ou cationique, créée par le départ d'un anion O^{2-} ou d'un cation U^{4+} vers un site interstitiel initialement vide, tels que les sites octaédriques de la maille CFC de UO_2. De plus l'oxydation de UO_2 en UO_{2+x}, se traduisant par l'insertion d'oxygène au sein de la maille fluorine est considérée comme génératrice de défauts structuraux interstitiels sur-stœchiométriques.

I.1.c.ii. Les défauts linéaires

Au sein d'un monocristal, les défauts ponctuels sont accompagnés de défauts linéaires appelés dislocations [23]. Ce type de défaut correspond au glissement d'une partie du cristal le long d'un plan cristallin. Les dislocations sont définies par une ligne de dislocation et par un vecteur de glissement $\vec{b}$ appelé vecteur de Burgers. Lorsque la ligne de dislocation est perpendiculaire au vecteur $\vec{b}$, il s'agit de dislocation coin (**Figure 0-9a** et **b**). Elle est considérée comme l'insertion d'un demi-plan cristallin entre deux plans initialement adjacents. La ligne de dislocation traverse les premiers atomes du demi-plan inséré. Les atomes proches de ce demi-plan gardent leur arrangement initial mais sont légèrement décalés de leur position à l'équilibre.

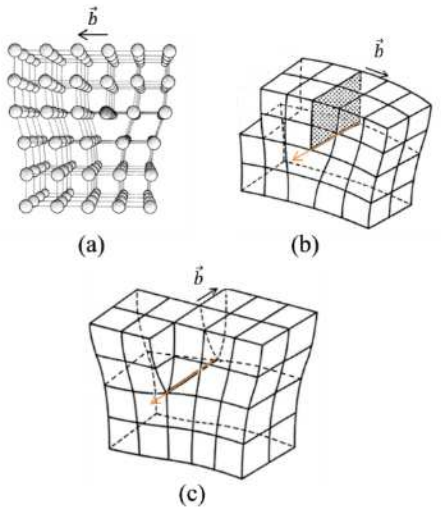


Figure 0-9. Représentation d'une dislocation de type « coin » (a et b) et de type « vis » (c) avec la ligne de dislocation (→) [23] [24].

Lorsque la ligne de dislocation est parallèle au vecteur de glissement $\vec{b}$, on parle de dislocation vis (**Figure 0-9c**). Elle est représentée comme une coupure aux ciseaux à travers le cristal suivi de l'écartement des deux morceaux dans des directions opposées. La ligne de dislocation correspond au fond de la coupure. Le développement de ce type de dislocation engendre le développement de plans atomiques de surfaces hélicoïdales. Des dislocations dites « mixtes » peuvent également exister.

La présence d'une dislocation génère une déformation significative du réseau cristallin ce qui conduit à l'augmentation de l'énergie interne du cristal, d'une quantité qui dépend de la nature des liaisons chimiques. Cette élévation d'énergie interne se traduit par une fragilité du matériau proche de cette zone de défaut linéaire. Cette élévation d'énergie interne peut être décrite par l'énergie de déformation liée aux dislocations. Ainsi, l'énergie de surface en un point va dépendre de la distance entre ce dernier et le centre du défaut linéaire. Lüttge *et al*. [25] ont défini une énergie interne de déformation par unité de surface, notée *u*, en fonction de la distance au centre de la dislocation, notée *r* (**Eq. 0-1**).

$$u(r) = \frac{\Delta\mu \times b^2/8 \times n^2}{r_h^2 + r^2} \qquad \textbf{Eq. 0-1}$$

où $\Delta\mu$ est le module de cisaillement du milieu isotrope ($kg.s^{-2}$) ; *b*, est le module du vecteur de Burger (Å) ; r_h correspond à limite supérieure de l'énergie de déformation (Å).

Une fois cette énergie définie, elle peut être reliée à l'enthalpie libre (ou énergie de Gibbs). Grâce à cette relation, il est par exemple possible de déterminer si un puits de corrosion peut se former à partir de ce défaut linéaire lors de la dissolution. Cette notion est davantage

décrite dans la suite de cette partie bibliographique consacrée à l'impact de l'état de surface sur la dissolution de UO_2.

Une ligne de dislocation ne s'achève pas n'importe où au sein d'un cristal. Elle prend fin soit à la surface, soit au niveau d'une interface avec une impureté, soit au niveau d'un joint de grains. Elle peut également se refermer sur elle-même et ainsi former une boucle de dislocation. Au sein du laboratoire, des dislocations peuvent être observées par Microscope Electronique à Transmission (MET) ou par Microscope Electronique à Balayage (MEB) par canalisation d'électrons (ECCI) comme cela a été reporté dans les travaux de thèse de Mansour [26] sur UO_2 (**Figure 0-10**).

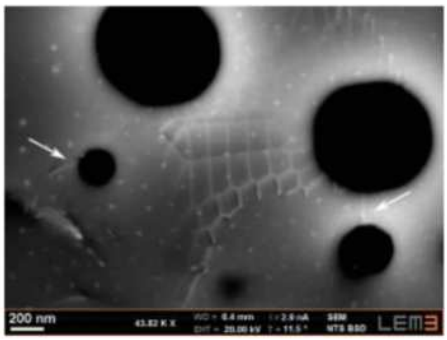


Figure 0-10. Micrographie A-ECCI montrant un réseau de dislocations et quelques dislocations extrinsèques (flèches blanches) ancrés à des porosités dans le cas de UO_2 [26].

I.1.c.iii. Les défauts planaires : défauts d'empilement

La structure cristalline de UO_2 étant cubique faces centrées (CFC), elle est constituée d'un empilement régulier de plans cristallins dont la séquence est de type …ABC.... Cependant des irrégularités d'empilements existent, résultant de la translation de certains plans. Dans le système CFC, la nature des défauts d'empilement varie en fonction du nombre de « fautes » successives (1, 2 et 3). Il s'agit respectivement de faute intrinsèque, extrinsèque et d'une macle spinelle [27]. L'énergie interne de ce type de défaut est très faible. En outre, certains défauts planaires et volumiques sont communément observés lorsque plusieurs monocristaux réels sont impliqués dans un même solide. Il s'agit alors d'échantillons polycristallins.

I.1.d. Echantillons polycristallins : ensemble de monocristaux réels

Un polycristal est un composé dense formé de grains sous forme de polyèdres à facettes multiples. Une cristallite est la plus petite entité cohérente au sein du solide, à ne pas confondre avec un grain qui peut être composé d'un ensemble de cristallites (amas de cristallites). Chaque cristallite est un domaine de cohérence, c'est-à-dire que chaque cristallite possède une orientation cristalline qui lui est propre dans l'ensemble de son volume. Ainsi **chaque cristallite composant les grains d'un échantillon polycristallin peut être considérée comme un monocristal réel** dont les propriétés ont été précédemment évoquées. Cet ensemble de monocristaux réels cohésif est caractérisé par un type de défauts cristallins planaires, les joints de grains.

I.1.d.i. Les défauts planaires : joints de grains

Un matériau céramique dense est composé de grains séparés les uns des autres par des zones de transition, les joints de grains. Ils correspondent à la jointure entre deux grains d'orientations cristallines distinctes d'un angle θ (**Figure 0-11**). Chaque joint de grains possède une énergie interne qui lui est propre et qui dépend de θ, du nombre de perturbations cristallines et du désordre atomique sur une épaisseur avoisinant quelques couches atomiques.

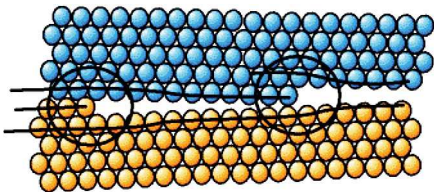


Figure 0-11. Représentation schématique de l'arrangement des atomes (bleu et orange) au niveau d'un joint de grains dans un échantillon polycristallin [22].

Deux types de joints de grains existent en fonction de leur direction de rotation, de flexion ou de torsion. Ils sont respectivement considérés comme un ensemble de dislocations parallèles « coin » ou « vis ». Lorsque l'angle de rotation θ entre deux grains adjacents est de quelques degrés, on parle alors de sous-joints de grains en raison de la faible modification d'orientation cristallographique. **Il est fort probable qu'au sein de monocristaux réels, on puisse également retrouver des sous-joints de grains entre différentes zones du monocristal réel.** Les joints de grains sont à la fois sources de défauts mais aident également à la diminution du nombre de défauts ponctuels du fait de la plus grande diffusivité des atomes aux abords des joints de grains.

I.1.d.ii. Les défauts volumiques

Pour finir, un matériau polycristallin peut présenter des défauts 3D, tels que les pores ou des impuretés, issus de son élaboration. C'est le cas pour le combustible nucléaire neuf où, par exemple, de la porosité fermée est nécessaire afin d'assurer sa résistance mécanique lors de l'irradiation en réacteur. C'est également le cas pour le combustible usé du fait de la présence des nouvelles phases composées de produits de fission formés en réacteur et des stress mécaniques subis en réacteur. Ces défauts peuvent être à l'origine d'une fragilité mécanique du solide, entraînant la possible propagation de fissures, ou d'une fragilité chimique, entraînant une diminution du caractère réfractaire à la dissolution des zones de défauts.

I.2. Mécanismes et cinétiques de dissolution de UO_2 en milieu nitrique

I.2.a. Retraitement industriel du combustible nucléaire irradié

Le combustible irradié est retraité selon le procédé PUREX. Après tronçonnage mécanique des crayons, les tronçons de gaine contenant le combustible usé sont dissous au sein d'un dissolveur rotatif dans de l'acide nitrique concentré (3 à 4 $mol.L^{-1}$) à chaud ($T > 90°C$) [28] [29]. **Cette étape constitue le cœur du contexte de ces travaux de thèse**. L'état de l'art de ce phénomène de dissolution fait donc l'objet de la suite de cette étude bibliographique.

Lors de son retraitement, le combustible nucléaire irradié est majoritairement composé de dioxyde d'uranium (≈ 95 %). C'est pourquoi, la plupart des données expérimentales disponibles en milieu nitrique concernent la cinétique de dissolution de UO_2. De même, les mécanismes réactionnels et les équations bilans de la dissolution ont été établis pour UO_2 et sont utilisés pour comprendre et prédire le comportement du combustible usé lors de la première étape du retraitement. La dissolution de dioxyde d'uranium en milieu nitrique est intimement associée à l'oxydation de l'uranium (IV) en uranium (VI) à l'interface solide/solution, réaction au cours de laquelle l'acide nitrique et les espèces azotées, provenant de la réduction de HNO_3, sont impliqués. Cette réaction est une réaction hétérogène entre un solide (UO_2) et des espèces en solution (acide nitrique, espèces azotées). Des espèces gazeuses (NO, NO_2…) peuvent également être produites.

I.2.b. Caractéristiques d'une réaction hétérogène

I.2.b.i. Description d'une interface solide/solution théorique

Un grand nombre d'études font l'hypothèse d'une concentration équivalente des espèces, à la surface du solide et au sein du milieu homogène. Toutefois, le solide est entouré d'une couche de solution, appelée couche de diffusion, au sein de laquelle des gradients de concentrations existent. La schématisation de l'interface selon l'évolution de la concentration en réactifs et en produits de la réaction hétérogène suivant l'**Eq. 0-2** est proposée.

$$A\ (\text{solide}) + b\ \text{Réactifs}\ (\text{solution}) \rightarrow \text{Produits (solution)} \qquad \textbf{Eq. 0-2}$$

Si le réacteur est parfaitement mélangé, la concentration en réactifs R est homogène dans l'ensemble de la solution et cela à chaque instant de la dissolution, ce qui n'est pas le cas au sein de la couche de diffusion (**Figure 0-12**).

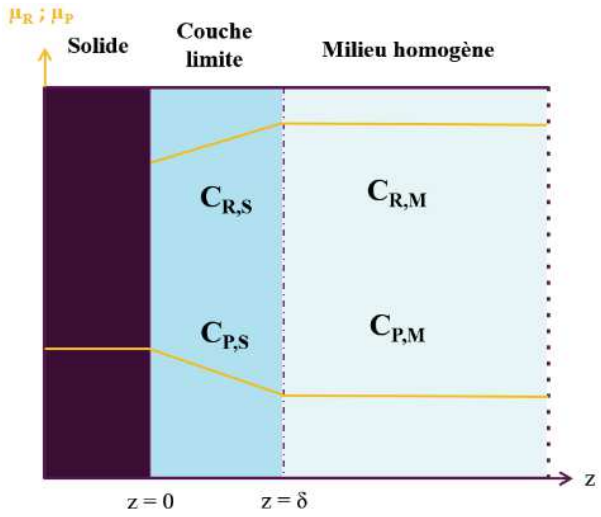


Figure 0-12. Représentation schématique de l'évolution des concentrations en réactifs et produits à l'interface solide/solution.

Une fois l'interface décrite de cette façon, il est possible de définir les différentes étapes ayant lieu lors de la dissolution en milieu nitrique d'une céramique comme UO_2.

I.2.b.ii. Les étapes des réactions de surface solide/solution

Wen et al. [30] et Villermaux [31] ont décrit les différentes étapes successives d'une réaction hétérogène se déroulant à l'interface solide/solution **(Figure 0-13)**. L'étape ① correspond au transport des réactifs vers la surface solide à travers la couche limite de diffusion entourant le solide ($C_{R,S} < C_{R,M}$), puis au travers des pores potentiellement présents. Lors de cette étude, les monocristaux de UO_2 ne présentent pas initialement d'aspérités de taille équivalente à celle des pores, c'est pourquoi l'étape de diffusion des réactifs au sein des aspérités du solide n'est pas prise en compte. L'étape ② se rapporte à l'adsorption des réactifs au niveau de sites actifs à la surface du solide. Puis, l'étape ③ traduit la réaction chimique d'oxydo-réduction. Les produits formés en surface se désorbent pour passer en solution au cours de l'étape ④. Enfin, les produits sont transportés à travers la couche de diffusion vers la solution homogène ($C_{P,S} > C_{P,M}$) (étape ⑤).

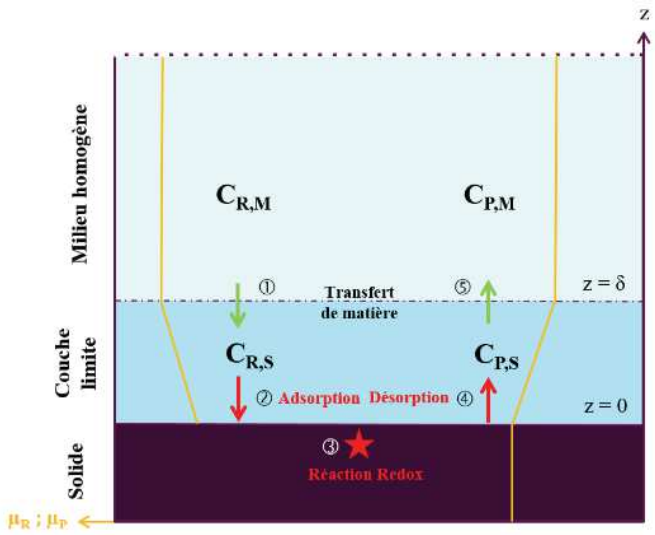


Figure 0-13. Etapes successives intervenant dans une réaction de surface solide/solution.

Lors de l'étude cinétique de processus physico-chimiques séquentiels, dont font parties les réactions hétérogènes, la vitesse globale de dissolution (r_{app} en mol.m^{-2}.s^{-1}) est contrôlée par l'étape cinétiquement la plus lente. Il s'agit soit de l'étape de diffusion des réactifs vers la surface du solide ① soit des réactions ②,③ et ④. Pour chacun des cas, le régime cinétique est respectivement à contrôle diffusionnel ou réactionnel. En fonction des conditions expérimentales de la dissolution, il peut y avoir compétition entre la cinétique des étapes réactionnelles (consommation des réactifs) et des étapes diffusionnelles. **Afin que la vitesse globale de dissolution r_{app} corresponde à la vitesse de réaction de dissolution du solide, la cinétique de consommation des réactifs doit être plus lente que l'arrivée de ces derniers à la surface du solide.** Pour cela, le gradient de concentration en réactifs au sein de la couche diffusionnelle, *i.e.* entre le milieu homogène et les premières couches de solution à surface du solide, doit être le plus petit possible. En outre, dans le cas d'une réaction auto-catalysée, les produits peuvent réagir à leur tour avec le solide. Encore une fois, pour que **la vitesse globale de dissolution corresponde à la vitesse de réaction catalysée, la diffusion des produits, de la surface du solide vers le milieu homogène, doit être plus rapide que leur vitesse de production.**

Ainsi, dans ce travail, une attention particulière est portée sur les conditions opératoires offrant des gradients de concentration en réactifs et en produits catalytiques les plus faibles possible. Pour cela, la connaissance des conditions hydrodynamiques défavorables à l'accumulation des espèces, ainsi que la connaissance des paramètres d'influence de la cinétique réactionnelle de dissolution sont nécessaires pour définir un domaine expérimental au sein duquel la vitesse de dissolution est contrôlée par la réaction chimique.

I.2.c. Dissolution de UO_2 en milieu nitrique

I.2.c.i. Caractère oxydoréducteur de la réaction de dissolution

La réaction de dissolution de UO_2 en milieu nitrique est une réaction d'oxydoréduction hétérogène siégeant à l'interface solide/solution, et durant laquelle l'uranium (IV) au sein du solide est oxydé, conduisant à la présence d'uranium (VI) en solution. Le caractère oxydant de cette réaction est, depuis l'étude de Taylor *et al*. [32], considérée comme prédominant par rapport à l'action des protons à la surface solide car **les ions nitrate joue un rôle capital dans la réaction de dissolution de par leur caractère oxydant vis-à-vis de U(IV).** Néanmoins, la protonation des sites de dissolution est nécessaire selon Ikeda *et al*. [33] car, il est également envisagé que le rôle des protons réside dans le caractère oxydant de l'espèce HNO_3 [34]. De même, Nicol *et al*. [35] ont considéré que l'étape d'oxydation de l'uranium (IV) est cinétiquement limitante. **C'est pourquoi la cinétique d'oxydation de l'U (IV) en U (VI) est difficilement dissociable de la cinétique globale de dissolution de UO_2.**

Les mécanismes d'oxydation ont par la suite été étudiés et ont permis d'affirmer que l'oxydation de l'uranium à l'interface solide/solution impliquait la présence de l'intermédiaire U(V) [36]–[39]. La réaction de dissolution de UO_2 étant réalisée en milieu nitrique, il est donc important de connaitre sa spéciation et d'identifier les espèces réagissant avec UO_2.

I.2.c.ii. Spéciation du milieu nitrique et des réactions bilans de dissolution envisagées

Le milieu nitrique présente un grand nombre d'espèces dont certaines (comme l'acide nitreux) ne sont pas thermodynamiquement stables, ce qui complexifie la compréhension des mécanismes réactionnels régissant la réaction de dissolution (**Annexe 4**). Les réactions de dissolution possibles entre UO_2 et l'ensemble des espèces sont également énoncées dans cette annexe.

I.2.c.iii. Bilan sur les réactions d'oxydation

La réaction de dissolution se produit initialement à l'interface solide/solution où, lors d'expériences de dissolution, la formation de bulles a été observée. La réaction de dissolution apparait donc comme triphasique, ce qui a pour conséquence :

- à l'échelle laboratoire, de complexifier l'identification et la compréhension de tous les phénomènes liés à la réaction hétérogène de dissolution ;
- à l'échelle industrielle, de devoir gérer les vapeurs nitreuses générées pendant le retraitement du combustible.

A ce stade des études, connaissant la nature des gaz produits, les réactions possibles sont les équations **Eq. 0-3** à **Eq. 0-6**.

$$UO_{2(s)} + {}^{8}/_{3}\ HNO_{3(aq)} \rightarrow UO_2(NO_3)_{2(aq)} + {}^{2}/_{3}\ NO_{(aq)} + {}^{4}/_{3}\ H_2O \qquad \textbf{Eq. 0-3}$$

$$UO_{2(s)} + 4\ HNO_{3(aq)} \rightarrow UO_2(NO_3)_{2(aq)} + 2\ NO_{2(aq)} + 2\ H_2O \qquad \textbf{Eq. 0-4}$$

$$UO_{2(s)} + 3\ HNO_{3(aq)} \rightarrow UO_2(NO_3)_{2(aq)} + {}^{1}/_{2}\ NO_{2(aq)} + {}^{1}/_{2}\ NO_{(aq)} + {}^{3}/_{2}\ H_2O \qquad \textbf{Eq. 0-5}$$

$$UO_{2(s)} + 3\ HNO_{3(aq)} \rightarrow UO_2(NO_3)_{2(aq)} + HNO_{2(aq)} + H_2O \qquad \textbf{Eq. 0-6}$$

Il faut noter que les deux dernières réactions sont liées par l'équilibre **Eq. 0-7**.

$$2\ HNO_{2(aq)} \leftrightarrow NO_{2(aq)} + NO_{(aq)} + H_2O \qquad \textbf{Eq. 0-7}$$

Suite aux différentes études menées sur ce système [40]–[42], la présence d'**acide nitreux** a également observée. Il apparaît que ce dernier serait formé directement par la réaction de dissolution (**Eq. 0-6**) et la présence des NO_X serait due à la dismutation de l'acide nitreux suivant l'équation **Eq. 0-7**. L'étude de Fukasawa *et al.* [40] ainsi que celle de Dalger *et al.* [34] ont conclu, sur la base de bilans globaux, sur la **formation d'une mole d'acide nitreux par mole de UO_2 dissoute**.

Cependant selon Marc *et al.* [43], la population de bulles observées ne peut pas seulement être expliquée par la réaction de décomposition de HNO_2, réaction trop lente d'après Fukasawa *et al.* [40]. Des études supplémentaires [44]–[46] montrent que la réaction de formation de HNO_2 par recombinaison de NO et NO_2 serait thermodynamiquement plus stable que sa décomposition. **L'acide nitreux serait donc un produit secondaire issu des équilibres chimiques entre les espèces NO_X formées par la réaction de dissolution**. Des travaux complémentaires ayant pour objectif de définir la nature des gaz NO_X dissous ont permis de souligner l'importance de la concentration en acide nitrique du milieu sur le mécanisme de dissolution [38] [47]–[49]. Cet impact sera discuté par la suite.

Compte tenu des précédents résultats, les équilibres réactionnels entre les différentes espèces azotées (HNO_3, HNO_2, NO_2 et NO) au cours de la dissolution ne sont pas clairement définis. Cependant, il est possible de mettre en place le suivi de la concentration en acide nitreux en cours de dissolution, ainsi **l'équation Eq. 0-6 sera considérée comme équation-bilan pour la suite de ces travaux,** même si la présence de HNO_2 résulterait uniquement de la recombinaison des NOx produits lors de la réaction de dissolution.

I.2.c.iv. Réaction de dissolution « auto-catalysée »

Durant la dissolution de UO_2, une accélération de la cinétique a pu être observée dans diverses études. Tout d'abord, **une augmentation des vitesses de dissolution en fonction de la quantité de UO_2 dissous** a été observée [50]–[52] lors de la dissolution de UO_2 en milieu nitrique. Cette observation a permis de conclure que la réaction de dissolution générait une, ou des espèces ayant la capacité de réagir avec UO_2 et d'en accélérer la dissolution.

De plus, de nombreuses études relatives à l'agitation du milieu et par conséquent au renouvellement des espèces à l'interface solide/solution, ont permis d'observer **une diminution des vitesses de dissolution lors de l'augmentation de la vitesse d'agitation de la solution** [32] [54]–[59].

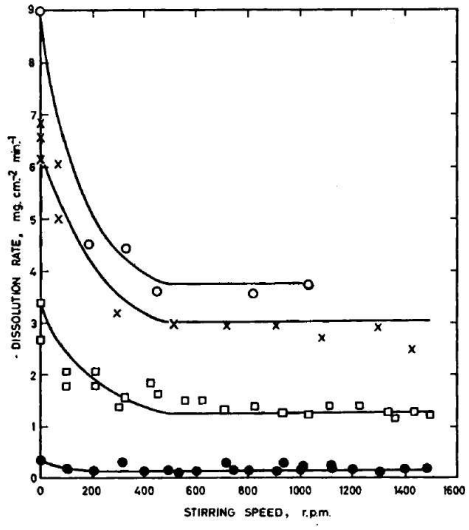


Figure 0-14. Effet de l'agitation sur les vitesses de dissolution de pastilles de UO_2 pour différents milieux de dissolution (● : HNO_3 6 mol.L^{-1} à 50°C ; □ : HNO_3 6 mol.L^{-1} à 80°C ; x : HNO_3 6 mol.L^{-1} à 90°C et ○ : HNO_3 6 mol.L^{-1} à 80°C avec 2 mol.L^{-1} de $UO_2(NO_3)_2$).

Ce résultat apparait comme contre-intuitif car habituellement un meilleur renouvellement de la solution à l'interface solide/solution favorise l'accès des réactifs à la surface du solide et implique une accélération de la dissolution. Or l'effet contraire est observé dans le cas de UO_2 en milieu nitrique. Une augmentation de l'agitation implique une diminution de l'épaisseur de la couche de diffusion (δ) [54] [60] et par conséquent le départ forcé, de la surface vers le milieu homogène, d'espèces catalytiques produites à la surface du solide. Dans la suite de cette étude, **il est important de s'assurer que le régime cinétique pour chaque expérimentation est celui de la réaction chimique.** Pour cela, l'épaisseur de la couche de diffusion hydrodynamique, δ et le coefficient de transfert de masse $k_{d,i}$ (m.s^{-1}) doivent être estimés. Ces derniers dépendent essentiellement de la géométrie et des dimensions de l'échantillon ainsi que de l'agitation au

sein du réacteur de dissolution. La méthodologie employée pour l'estimation de ces paramètres est décrite dans le chapitre suivant.

De nombreuses études considèrent la dissolution de UO_2 en milieu nitrique comme **une réaction auto-catalysée, dont certaines impliquant l'acide nitreux** (HNO_2) [32] [33] [37] [40] [44] [60]–[65], formé par l'oxydation de NO par l'acide nitrique et de NO_2 par l'eau selon les équations **Eq. 0-8** et **Eq. 0-9**.

$$2\ NO_{(aq)} + HNO_{3(aq)} + H_2O \leftrightarrow 3\ HNO_{2(aq)} \qquad \textbf{Eq. 0-8}$$

$$NO_{2(aq)} + H_2O \leftrightarrow HNO_{2(aq)} + HNO_{3(aq)} \qquad \textbf{Eq. 0-9}$$

Cette conclusion a été obtenue à partir de différentes expérimentations, certaines issues de modélisations, d'autres réalisées par ajout d'ions nitrite ou encore d'agents anti-nitreux tels que l'hydrazine ou l'urée. L'étude récente de Desigan *et al*. [65] confirme une nouvelle fois l'implication de l'acide nitreux dans l'accélération de la vitesse de dissolution. Afin d'améliorer le procédé PUREX, ces auteurs proposent d'ajouter des sels de nitrite au sein du réacteur de dissolution.

D'autres espèces ont été testées afin d'observer leur effet en tant que catalyseur de la réaction de dissolution de UO_2 en milieu nitrique. C'est, par exemple le cas de l'ion nitroacidium [63], de l'ion nitrosium [47] ou encore du nitrate d'uranyle testé par Taylor *et al*. [32] et Uriarte et Rainey [66]. Ce dernier ne semble pas jouer un rôle majeur dans la catalyse de la réaction de dissolution de UO_2 en milieu nitrique.

Aujourd'hui, non seulement le rôle de l'acide nitreux en tant que catalyseur est discuté dans la communauté scientifique [43] [67], mais des doutes subsistent également concernant les étapes conduisant à sa formation. Il pourrait s'agir d'un sous-produit de la réaction de dissolution surfacique, produit directement au niveau de l'interface réactionnelle [40] [65] ou il pourrait être formé par une réaction intermédiaire volumique dans la couche de diffusion à partir d'échanges entre les espèces gazeuses NO et NO_2 et l'acide nitrique [33] [48]. Pour ce faire, les travaux de thèse de Charlier [52] ont porté sur la modélisation de différents scénarii de formation des espèces gazeuses dissoutes dans le milieu (NO et NO_2) et du catalyseur (qu'elle nomme Z par défaut). Ces travaux suggèrent que **le catalyseur est produit par recombinaison des NO_X dissous** au sein de la couche de diffusion et non directement à la surface du solide à travers la réaction de dissolution de UO_2 par l'acide nitrique.

Dans la suite de cette étude, l'auto-catalyse sera prise en compte dans l'exploitation des données expérimentales obtenues. Cependant à la lecture de l'état de l'art qui vient d'être présenté, il est fort probable que l'espèce catalytique soit bien plus réactive que les NO_X dissous

et l'acide nitreux, et qu'elle soit en équilibre avec ces espèces. De ce fait, **aucune affirmation n'est faite sur la nature de l'espèce catalytique, notée Z, issue de la recombinaison potentielle des espèces azotées formées durant la dissolution**. Néanmoins, dans ces travaux, **la concentration d'acide nitreux sera suivie comme marqueur de la présence du catalyseur.**

I.2.d. Paramètres physico-chimiques qui influencent la vitesse de dissolution

Comme cela a été signalé précédemment, la grande variabilité des résultats de dissolution reportée dans la littérature rend difficile la compréhension des mécanismes régissant la réaction de dissolution de UO_2 en milieu nitrique. La principale cause de variabilité, voire même de divergence des résultats, résulte de l'utilisation de protocoles expérimentaux différents et de conditions difficilement comparables. Dans la suite de ce paragraphe, les paramètres physico-chimiques influençant de manière prépondérante la vitesse de dissolution sont décrits.

I.2.d.i. Concentration en acide nitrique

L'étude menée par Shabbir et Robins [37] (**Figure 0-15a**) a permis de conclure **qu'une augmentation de la concentration en acide nitrique entraînait l'accélération de la réaction de dissolution.**

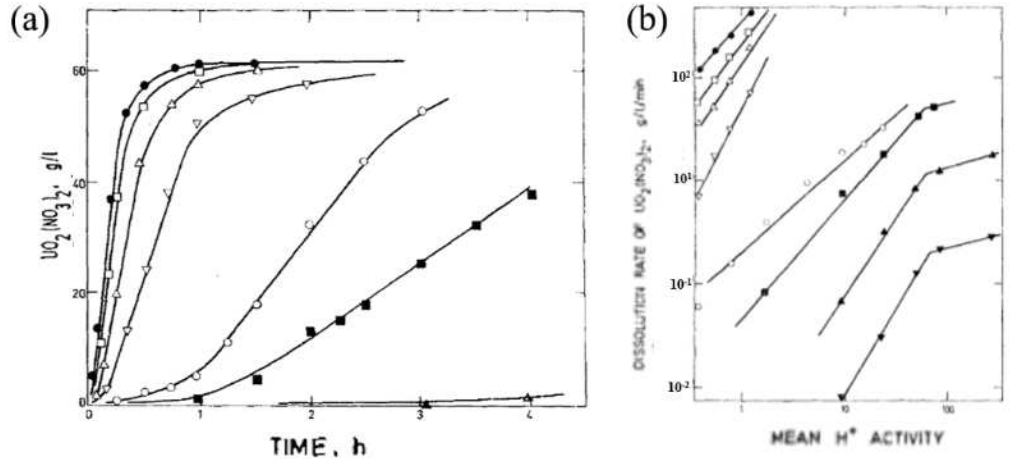


Figure 0-15. (a) Dissolution de sphères de UO_2 en milieu nitrique à 95 °C. (● 10 mol.L^{-1} ; □ 8 mol.L^{-1} ;△ 6 mol.L^{-1} ;▽ 4 mol.L^{-1} ; ○ 2 mol.L^{-1} ; ■ 1 mol.L^{-1} ;▲ 0,5 mol.L^{-1}) ; (b) Evolution de la vitesse de dissolution de poudres et de sphères de UO_2 en fonction de l'activité en protons du milieu. (poudre de UO_2 à ● 95°C ; □ 75 °C ; △ 50°C ;▽ 30°C ; sphères de UO_2 à ○ 95°C ; ■ 75°C ;▲ 50°C ; ▼ 30°C) [37]

Cette accélération s'accompagne d'un changement de mécanisme (**Figure 0-15b**) également observé par Taylor *et al*. [32] pour une concentration limite de 16 mol.L^{-1}. Les

équations prises en compte sont les équations **Eq. 0-3** puis **Eq. 0-4**, respectivement en-deçà et au-delà de 16 mol.L^{-1}. Néanmoins, quelle que soit l'acidité du milieu nitrique, la présence de NO et le NO_2 est observée. En effet lorsqu'un seul gaz est produit, le deuxième gaz détecté est issu de l'équilibre entre le gaz produit par la dissolution et l'acide nitrique. C'est d'ailleurs ce qui a été proposé par Sakuraï *et al*. [48] et confirmé lors de la thèse de Sicsic [67].

La dépendance de la vitesse de dissolution (r_{app} en mol.m^{-2}.s^{-1}) par rapport à la concentration en acide nitrique peut s'exprimer par l'équation **Eq. 0-10**.

$$r_{app} = k \times C_{HNO_3}^{n} \qquad \textbf{Eq. 0-10}$$

Où k, est la constante de vitesse de dissolution (exprimée en m.s^{-1}) ; C_{HNO_3}, est la concentration en acide nitrique du milieu (ou concentration totale en azote, en mol.m^{-3}) et n, est l'ordre partiel de la réaction-bilan par rapport à l'acide nitrique.

De nombreuses études [32] [33] [52] [53] [58] [67] [69]–[71] ont déterminé une valeur d'ordre partiel vis-à-vis de l'acide nitrique pour des conditions expérimentales diverses. Ces valeurs sont comprises entre 1 et 5. La variété de ces valeurs est causée en partie par la non maîtrise des conditions cinétiques de détermination des vitesses.

I.2.d.ii. Impact de la température de dissolution

De nombreuses études ont porté sur l'effet de la température sur la vitesse de dissolution de UO_2 en milieu nitrique [32] [47] [68]. Toutes ont conclu que l'effet de la température variait en fonction de la gamme de températures étudiée. En dessous de 90 ou 95°C, la vitesse de dissolution augmente de manière importante avec la température. Au-delà, la cinétique de dissolution augmente toujours mais de manière plus modérée. Enfin lorsque la température d'ébullition est atteinte, la vitesse de dissolution diminue. Ce phénomène peut avoir plusieurs origines comme l'agitation causée par l'ébullition, la dégradation des ions nitrite ou les solubilités limitées des gaz à cette température.

L'ensemble de ces études a permis d'évaluer les deux constantes de la loi d'Arrhenius, à savoir le coefficient pré-exponentiel (A) et l'énergie d'activation (Ea) (**Eq. 0-11**).

$$k = A \times e^{-Ea/RT} \qquad \textbf{Eq. 0-11}$$

Les énergies d'activation obtenues [32] [37] [40] [58] [69] varient en fonction de la température. La dissolution de UO_2 ne suit donc pas une loi d'Arrhenius simple sur la totalité de la gamme de températures étudiée. Cela implique soit **un changement de réaction chimique prépondérante avec la température**, soit **le passage d'un contrôle réactionnel à**

un contrôle diffusionnel, soit **l'effet d'autres paramètres physico-chimiques non-identifiés**. Il est alors possible de s'assurer de l'établissement du régime cinétique par une étude de l'effet de la température sur les vitesses de dissolution pour différentes acidités. Dans leur étude, Desigan *et al.* [53] ont considéré que l'énergie d'activation évolue en fonction du régime cinétique de la réaction grâce aux énergies d'activation limites définies par Yu et Ji [71.

Des études supplémentaires [48] [72] ont démontré que la quantité de NOx produits par mole de UO_2 dissous augmente avec la température ou la concentration d'acide nitrique. De plus la quantité de NO_2 formée augmente au profit de la diminution de la quantité de NO. Ces résultats confirment que la spéciation de l'acide nitrique varie avec l'acidité et la température du milieu. Ainsi, un changement de l'une ou l'autre de ces deux variables conduit aussi à une modification de la concentration en espèces réactives, voire à un changement de l'espèce prédominante et donc de mécanisme réactionnel.

Dans le cadre de ce travail, les conditions expérimentales ont été fixées à HNO_3 2 et 4 mol.L^{-1} et à 22°C.

I.2.e. Allure générale de la courbe de dissolution de UO_2 dans l'acide nitrique

La dissolution de UO_2 en milieu nitrique varie également au cours du temps pour des conditions opératoires données. Tout d'abord, Shabbir et Robins [37] ont pu définir différents régimes cinétiques de dissolution en fonction de l'avancement de la réaction lors d'études réalisées dans HNO_3 0,3 à 10 mol.L^{-1} pour des températures comprises entre 35 et 95°C.

Dans un premier temps les courbes de dissolution présentent une période dite d'induction. Cette dernière est visible uniquement pour les acidités faibles allant jusqu'à 4 mol.L^{-1}. Celle-ci est probablement liée au début de l'attaque de UO_2 par HNO_3 mais également au développement de la surface de contact entre le solide et la solution. Cette période d'induction est suivie d'une période où la concentration d'uranium dissous évolue linéairement et à partir de laquelle une vitesse initiale peut être déduite. Cette variation linéaire est ensuite suivi d'un palier traduisant la dissolution totale du solide ou la présence de particules insolubles au sein du solide initial si le bilan de matière en uranium n'est pas conservé (**Figure 0-15**).

Ces différents domaines sont plus ou moins étendus selon la concentration d'acide nitrique. C'est pourquoi des études complémentaires en conditions « plus douces » ont été employées afin d'affiner les différentes étapes de la dissolution.

Les travaux de thèse de Cordara [73] ont notamment permis de définir plus précisément les différentes étapes de la dissolution grâce à des expériences menées sur des pastilles denses

de UO_2 et pour des conditions expérimentales allant de HNO_3 0,1 mol.L^{-1} à 2 mol.L^{-1} et de 22 à 60°C. L'allure globale de la courbe de dissolution de UO_2 en milieu nitrique est représentée schématiquement sur la **Figure 0-16**.

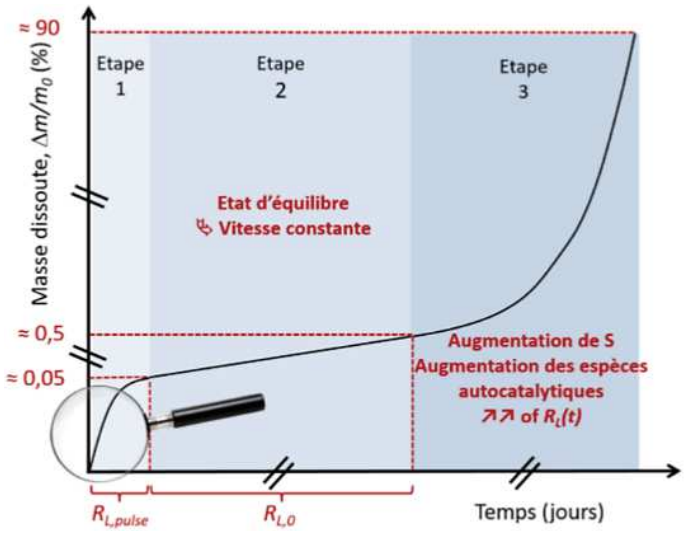


Figure 0-16. Représentation schématique de l'évolution en trois étapes de la masse d'uranium dissous en milieu nitrique lors de la dissolution de UO_2 [73].

Le premier régime cinétique est défini comme étant un pulse initial impliquant un relâchement très faible d'uranium en solution mais sur une très courte période, ce qui conduit à l'augmentation rapide de la concentration en uranium en solution. Ce pulse serait lié au départ d'une couche d'uranium suroxydée du type UO_{2+x}, plus réactif que UO_2, à la surface du matériau. Shabbir *et al*. [37] mentionnent ce pulse sans pour autant expliquer son origine. Ce pulse n'a pas été observé lors de leurs nombreuses expériences de dissolution réalisées à fortes acidités et températures élevées.

Le second régime est associé à l'augmentation linéaire de la concentration d'uranium en solution. Ainsi, la vitesse de dissolution normalisée demeure constante durant toute cette période, d'où la dénomination de « période d'induction ». Cette dernière a déjà été mentionnée [40] [73] [75] lors de la dissolution de UO_2 mais également de carbures d'uranium pour des solutions d'acide nitrique concentrées [74] (C_{HNO_3} > 2 mol.L^{-1}). Durant cette période, la concentration en espèces azotées susceptibles de catalyser la réaction de dissolution demeure faible au sein du milieu réactionnel. Cordara [70] a systématiquement observé la fin de ce régime cinétique lorsque la concentration en uranium en solution dépasse une valeur limite de l'ordre de 1×10^{-4} à $1,6 \times 10^{-4}$ mol.L^{-1}, ce qui est en accord avec la concentration limite en espèces réactives au sein du milieu réactionnel nécessaire à l'établissement du régime cinétique réactionnel.

Le troisième et dernier régime cinétique est caractérisé par une forte augmentation de la perte de masse de solide. Ce dernier peut être attribué à deux phénomènes distincts. Premièrement, l'augmentation de la concentration d'uranium en solution peut être corrélée à l'augmentation significative de la surface réactive de la pastille en cours de dissolution [32], [43] [76]. Néanmoins, le changement de régime peut être également lié à un changement de mécanisme prépondérant de dissolution, *i.e*. d'un mécanisme « non-catalysé » à un mécanisme « catalysé ». Les deux études présentées, celle de Shabbir *et al*. [37] et de Cordara *et al.* [70] peuvent être résumées par la **Figure 0-17**.

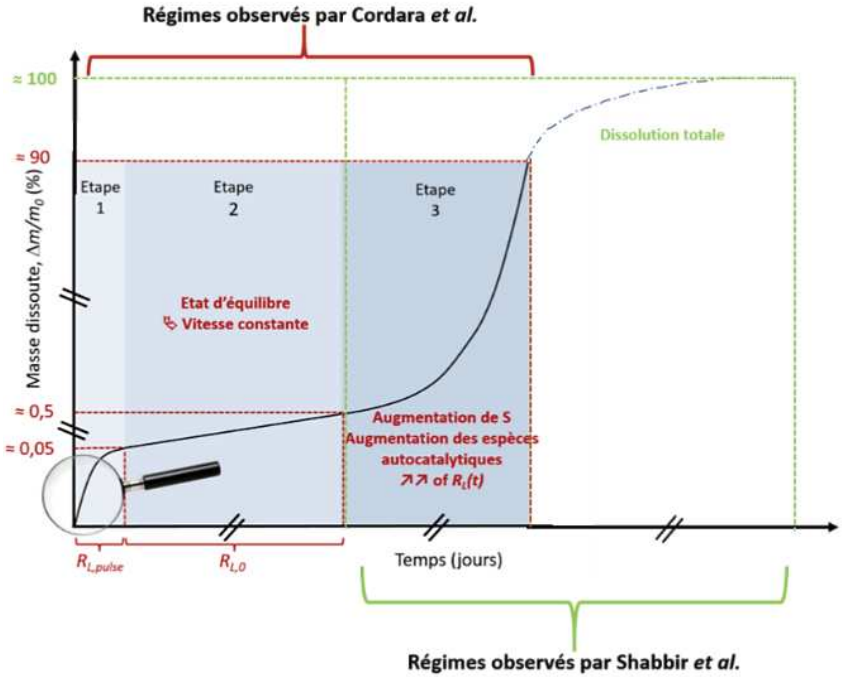


Figure 0-17. Représentation schématique de l'évolution de la masse d'uranium dissous dans HNO_3 d'après les travaux de Cordara *et al*. [70] et de Shabbir et Robins [37].

I.3. Impact des propriétés du solide sur la dissolution de UO_2 en milieu nitrique

La réaction de dissolution, ayant lieu à l'interface solide/solution, dépend des propriétés du milieu de dissolution mais également des propriétés du solide qui peuvent changer radicalement en fonction de la nature physique du solide et de sa géométrie (céramique, poudre, monocristal) ou de ses propriétés structurales (défauts, orientation cristalline). Dans le cas de UO_2, la dépendance de la dissolution vis-à-vis des paramètres inhérents au solide a été nettement moins étudiée que vis-à-vis des conditions de dissolution. La dernière partie de ce chapitre bibliographique résume les principaux résultats obtenus pour UO_2 ou fait le bilan des études menées sur des composés isostructuraux.

I.3.a. Influence de la composition de solide

I.3.a.i. Dépendance de la dissolution vis-à-vis du degré d'oxydation de l'U

Lors de son passage en réacteur, le combustible UOx est soumis à une température élevée ce qui entraine une oxydation locale au sein du solide [76]. Perio [5] a confirmé qu'à haute température, quatre phases oxydes d'uranium étaient stables. Il s'agit de UO_2, de U_4O_9, de U_3O_8 et de UO_3. Lors de la dissolution de ces solides, leur réactivité n'est pas équivalente. A ce titre, l'étude comparative de la dissolution de UO_2 et de U_3O_8 en milieu nitrique par Inoue *et al.* [54] [59] a montré une plus grande réactivité de U_3O_8 par rapport à UO_2. En effet, la phase U_3O_8 s'oxyde plus rapidement en UO_3 que UO_2 et apparaît donc plus réactif que UO_2 lors de dissolutions oxydantes. L'oxydation de UO_2 à la surface peut également être observée à faible température (25°C) du fait de la diffusion d'atomes d'oxygène présents dans l'atmosphère de stockage de UO_2 [77]. Il a été montré que pour UO_2, la couche de surface oxydée était composée de UO_3 amorphe [7]. Ce dernier présente une forte solubilité face à la dissolution en milieu nitrique. Ainsi, lorsque des échantillons de UO_2 sont stockés sur de longues périodes à l'air, il est probable d'observer un relâchement rapide de l'uranium, généralement appelé « pulse » en début de test de dissolution (cf. **I.2.e**). Lors de l'étude de la dissolution de UO_2 dans des conditions conduisant à des pertes de matières significatives (telles que les conditions du retraitement), la stœchiométrie d'intérêt des échantillons est celle régnant « en profondeur » et non à la surface.

I.3.a.ii. Dépendance de la réaction de dissolution vis-à-vis de la présence des produits de fission

Après plusieurs années de stockage, la majeure partie des radionucléides formés dans le combustible irradié s'est désintégrée du fait de leur faible période de décroissance radioactive. Néanmoins une quantité non négligeable de radionucléides de moyenne (30 ans) et longue période (plusieurs centaines milliers d'années) sont toujours présents.

Concernant les produits de fission de la famille des lanthanides, retrouvés dans la matrice UO_2, des études ont permis de conclure quant à l'aspect accélérateur de la réaction de dissolution des éléments lanthanides trivalents [74] [79]–[81]. En effet, l'incorporation de ces derniers au sein de la matrice de UO_2 induirait la présence de lacunes d'oxygène, résultant du remplacement d'un atome d'uranium tétravalent par un atome d'élément lanthanide trivalent, ce qui fragiliserait le réseau cristallin du matériau et diminuerait sa durabilité chimique. Néanmoins, le taux d'incorporation des ions lanthanide dans les études précitées est important (supérieur à 10 mol.%). Des résultats contradictoires ont été obtenus à d'autres teneurs et dans d'autres conditions de dissolution [81]. En second lieu, l'ajout d'éléments platinoïdes (Pd, Ru et Rh) accélère fortement la dissolution des poudres de UO_2 [83] [84]. Cette accélération serait due à la réduction de l'acide nitrique par les composés métalliques, formant ainsi de l'acide nitreux plus oxydant vis-à-vis de UO_2 que l'acide nitrique (cf. **I.2.c.iv**). Cependant, les éléments platinoïdes sont également observés sous la forme de particules métalliques insolubles lors du retraitement du combustible nucléaire usé [84].

En ce qui concerne les combustibles à base d'oxydes mixtes $(U,Pu)O_2$, les procédés de fabrication mis en œuvre peuvent mener à l'existence de zones plus concentrées en plutonium au sein de la pastille, appelées points chauds ou surconcentrations en plutonium. Or l'oxyde PuO_2 est connu pour être plus réfractaire à la dissolution en milieu nitrique que UO_2, pouvant ainsi conduire à des amas insolubles. L'ajout d'un oxydant plus fort constitue alors un moyen d'améliorer leur dissolution.

I.3.b. Influence de la quantité de surface solide

I.3.b.i. Expression de la vitesse de dissolution en fonction de la surface du solide

Lors d'une étude de dissolution, l'évolution de la perte de masse en élément *i* (m_i(t)) du matériau peut être quantifiée et normalisée à la fois par la surface réactive ($S_{réactive}$ en m²) du matériau et par la fraction massique de l'élément étudié (f_i). Ainsi pour chaque élément composant le matériau, il est possible d'évaluer l'évolution de sa masse dissoute en solution et

d'accéder de cette manière à la vitesse de dissolution normalisée du solide. La vitesse de dissolution normalisée relative à l'élément *i*, R_L(i), exprimée en g.m^{-2}.j^{-1}, correspond à la dérivée temporelle de la perte de masse normalisée de *i*, $N_{L,i}$(t) (exprimée en g.m^{-2}). Cela revient à considérer que la composition chimique du solide (et donc la fraction massique f_i) et la surface réactive ($S_{réactive}$) demeurent constantes en cours de dissolution. L'étape de normalisation permet de comparer la perte de masse normalisée de plusieurs échantillons ne présentant pas la même composition ni la même surface réactive. Lorsque la dissolution est congruente, *i.e.* que les vitesses de dissolution relatives des différents constituants du matériau sont semblables, il est possible de raisonner en épaisseur équivalente de solide dissous par rapport à l'élément *i* (e_i, exprimée en µm) en introduisant la masse volumique ρ du solide. Cette définition traduit le retrait normal homogène de l'ensemble de la surface du solide, ce qui est le cas lorsque la réactivité de la surface est uniforme.

$$N_{L,i}(t) = \frac{m_i(t)}{f_i \times S_{réactive}} \; ; \; R_L(i) = \frac{\partial N_{L,i}(t)}{\partial t} \qquad \textbf{Eq. 0-12}$$

$$e_i(t) = \frac{N_{L,i}(t)}{\rho} \qquad \textbf{Eq. 0-13}$$

Du fait de la dépendance au premier ordre de la vitesse de dissolution vis-à-vis de la surface réactive, il est essentiel d'estimer cette grandeur de la meilleure manière. Cependant, en raison de la difficulté d'estimation de la surface réactive du solide [85], **la plupart des études utilisent la surface totale (S_{tot} en m²) en contact avec la solution pour normaliser la perte de masse du solide au cours du temps.**

I.3.b.ii. Impact sur les vitesses de dissolution

Pour une masse équivalente, la vitesse de dissolution du solide augmente avec sa quantité de surface en contact avec le milieu de dissolution (**Eq. 0-12**). Il s'agit d'un constat général fait par Noyes *et al*. en 1897 [86]. Par la suite, Ikeda *et al.* [33] ont pu observer que des poudres de UO_2 non irradiées présentant une faible granulométrie se dissolvaient plus rapidement que celles présentant une granulométrie supérieure (**Figure 0-18**). Cela a été également observé par Corkhill *et al*. [87] sur des échantillons pulvérulents de CeO_2. Cette observation s'explique par le fait que, à masse équivalente de poudre, plus la taille des grains est faible, plus la surface développée est importante.

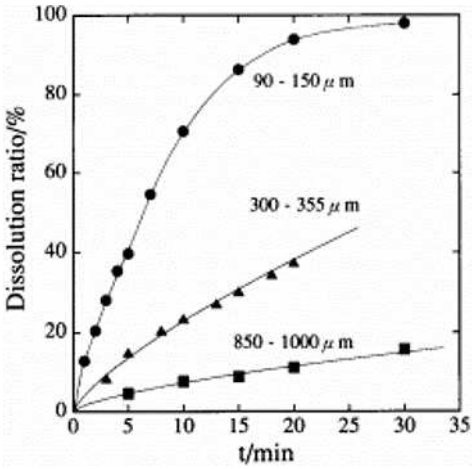


Figure 0-18. Evolution du pourcentage de dissolution obtenu lors de la dissolution dans HNO_3 8 $mol.L^{-1}$ à 80°C de poudres de UO_2 présentant différentes granulométries.

De plus, un échantillon pulvérulent présente une surface spécifique supérieure de plusieurs ordres de grandeur à celle d'un échantillon massif (pastille frittée). Des travaux ont montré que **les vitesses de dissolution sont d'autant plus faibles, pour un solide de géométrie donnée, que sa densité est importante** [55] [66]. En effet un matériau poreux de densité plus faible, présente une surface de contact avec la solution plus importante qu'un matériau dense. Une expression empirique de la vitesse de dissolution en fonction de la porosité du solide via la densité théorique du solide (d_t) est donnée par Uriarte *et al*. [66] à l'équation **Eq. 0-14**.

$$v = k \times e^{(\xi \times d_t)} \qquad \textbf{Eq. 0-14}$$

Où k est une constante cinétique ($mol.m^{-2}.s^{-1}$) et ξ est une constante empirique. Cependant pour une même densité, les vitesses de dissolution peuvent être largement différentes. Cette observation suggère que d'autres paramètres physico-chimique du solide influencent également les vitesses de dissolution.

I.3.b.iii. Evolution de la quantité de surface de solide durant la dissolution

En début de dissolution, c'est-à-dire pour des pourcentages de solide dissous typiquement inférieurs à 1 %, la surface de l'échantillon n'a pas fortement évolué ce qui permet de normaliser la perte de masse de solide par la surface initiale de l'échantillon. Cependant, au cours de la dissolution, **la surface spécifique de l'échantillon augmente d'un facteur pouvant aller jusqu'à quatre. Le maximum de l'augmentation de la surface spécifique a été observé lorsque le taux de dissolution atteint 20 à 40 %** [32] [56] [76] [89]. Ainsi la superficie de la surface initiale n'est plus semblable à celle de l'interface solide/solution au cours de la

dissolution. C'est pourquoi plusieurs auteurs [84] [90]–[92] ont proposé de suivre l'évolution de l'état de surface, et donc de quantifier l'évolution de la surface totale de l'échantillon par microscopie électronique à balayage en mode environnemental.

Lors de ces expériences, il a été observé que la dissolution n'était pas homogène sur toute la surface du solide. Ainsi la surface géométrique totale de l'interface ne contribue pas de la même façon à la perte de masse globale. Considérer la surface totale revient à homogénéiser les flux de matière. La suite de cet état de l'art décrit la nature de ces zones préférentielles de dissolution et comment elles influencent la vitesse de dissolution.

I.3.c. Influence de la qualité de surface solide

La microstructure de surface de matériaux polycristallins n'est pas homogène, ce qui induit une différence de réactivité de certaines zones vis-à-vis de la dissolution [67] [89]. La définition de ces zones particulières évolue en fonction de l'échelle d'observation de la surface. A l'échelle nanoscopique ou structurale de la surface, l'hétérogénéité de surface provient de l'orientation cristalline et de la présence de défauts structuraux. L'impact de chaque type d'hétérogénéité sur la dissolution est décrit dans la suite du manuscrit.

I.3.c.i. Présence des défauts microstructuraux

A l'échelle microscopique, les défauts microstructuraux contribuent à l'hétérogénéité de surface. Ces derniers comprennent, pour des matériaux polycristallins, les pores, les fissures et les joints de grains. Bien que denses (≈ 95 % de la densité théorique), les pastilles de combustible présentent à leur surface de la porosité dite ouverte. Une telle porosité permet une augmentation de la surface en contact avec la solution. De plus, les pores correspondent à des volumes confinés au sein desquels peut intervenir l'accumulation d'espèces oxydantes. Dans ce cas-là, la tortuosité et la connectivité des pores, c'est-à-dire leur géométrie, peut influencer la réactivité du matériau [31].

Lors de leur passage en réacteur, les pastilles de combustible sont soumises à de fortes variations de pression et de température ce qui engendre des fissures à leur surface. Elles représentent une zone de fragilité du matériau. En outre, les fissures, tout comme les pores, sont propices à l'accumulation d'espèces réactives, menant à la dissolution préférentielle de telles zones **(Figure 0-19)**. Etant donné que ces zones développent davantage de surface de contact que le reste de la pastille, on peut aisément supposer qu'elles se développent au cours de la dissolution.

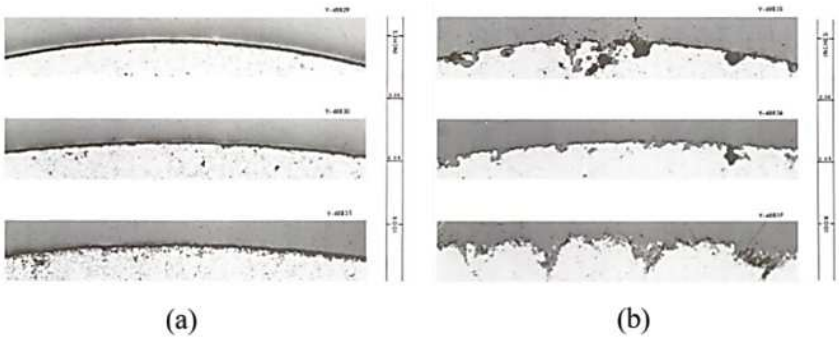


Figure 0-19. Sections de pastilles de UO_2 obtenues avant (a) et après dissolution (b) [66].

La microstructure d'un matériau polycristallin est également définie par la taille des grains. Des recherches sur la dissolution de UO_2 et de $(U,Pu)O_2$ ont montré que **la vitesse de dissolution est d'autant plus importante que la taille des grains est faible** [88] [92] [36]. Une raison évoquée est une occurrence plus importante des joints de grains lorsque la granulométrie est plus faible et donc de la surface associée à ces zones. Ce résultat suggère que **l'attaque de l'acide nitrique intervient préférentiellement au niveau des joints de grains**. Deux raisons peuvent expliquer ce phénomène.

Tout d'abord, la nature du joint de grains elle-même rend cette zone particulièrement réactive du fait de la concentration de défauts cristallins (c.f. **I.1.d**). Par ailleurs, la géométrie du joint de grains qui, une fois ouvert, s'apparente à une fissure étroite au sein de laquelle les espèces catalytiques peuvent s'accumuler. Cependant les travaux de thèse de Marc [51], basés sur des simulations numériques prenant en compte le transport de matière au sein de fissures, portent à croire que **dans le cas d'une réaction fortement auto-catalysée, les fissures ne peuvent pas se développer** en raison de l'épuisement de l'acide nitrique au sein de la fissure. Néanmoins, les fissures constituent des zones de bullage des gaz de dissolution. Ce bullage ne peut être effectif lorsque la profondeur des fissures est trop importante (≈ dizaines de micromètres). Ainsi, la réactivité des joints de grains de faible profondeur ne peut pas être principalement liée à l'accumulation d'espèces réactives.

Par la suite, la dissolution préférentielle des joints de grains a été observée au sein de pastilles de ThO_2, de CeO_2 et de $(Ce,Ln)O_2$, composés isostructuraux de UO_2 (**Figure 0-20**) [90] [93]. Ces matériaux n'étant pas sensibles à l'oxydation, le rôle de l'accumulation locale d'espèces catalytiques au sein des joints de grains ne peut être ici évoqué. Les chercheurs supposent que **les joints de grains correspondent à des zones de concentration de défauts atomiques de haute énergie, ces derniers favorisant la dissolution.**

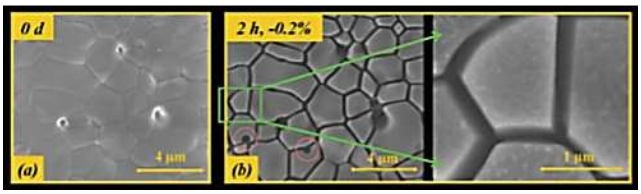


Figure 0-20. Suivi de l'évolution topographique par microscope électronique à balayage en mode environnemental (MEBE) d'une zone d'intérêt à la surface d'une pastille de $Ce_{0,41}Nd_{0,59}O_{1,705}$ durant les premières heures de dissolution dans HNO_3 4 mol.L^{-1} à 60°C [90].

Des études sur des pastilles de UO_2 ont permis de montrer qu'une phase de UO_{2+x} est présente au sein des joints de grains, plus soluble que UO_2 durant la dissolution [94]. Cela traduit la concentration d'atomes d'oxygène au niveau des sites interstitiels et induit une meilleure dissolution. De plus, lorsque les matériaux sont soumis à une contrainte mécanique ou à une forte température, les défauts « migrent » jusqu'à être stoppés aux joints de grains (cf. **I.1.c**), induisant une forte concentration de défauts à ce niveau.

Pour finir, Corkhill *et al.* [93] ont montré que la différence d'orientation de deux grains vicinaux impactait la réactivité du joint de grains associé. Ainsi **plus l'angle de désorientation θ est important, plus la réactivité du joint de grains est importante.** De plus, des simulations montrent qu'en fonction de l'angle de désorientation θ du joint de grains de UO_2, les défauts constitutifs ne sont pas du même type [95]. Pour un θ compris entre 12,7° et 16,3°, les défauts constitutifs du joint de grains sont des dislocations coins. En revanche, pour un θ supérieur, les défauts constitutifs du joint de grains sont des défauts ponctuels de Schottky induisant une grande quantité de lacunes le long de l'interface du joint de grains. Cette observation souligne indirectement l'impact de l'orientation cristalline sur la vitesse de dissolution.

I.3.c.ii. Importance de l'orientation cristalline

La différence de réactivité entre plusieurs grains et le développement des joints de grains ont été observés lors de la dissolution de pastilles de CaF_2 en milieu perchlorate (0,05 mol.L^{-1}) à pH égal à 3,6 en conditions éloignées de l'équilibre [96]. Ces deux phénomènes ont également été observés lors de la dissolution d'une pastille de UO_2 dans des conditions plus agressives (mélange d'acides concentrés et/ou température élevée) par Briggs *et al*. [97] et dans l'acide nitrique concentré et à haute température par Shabbir *et al*.[98].

De plus, la rugosité ainsi que la forme des pores ne sont pas les mêmes d'un grain à l'autre. Cette observation suggère une influence de l'orientation cristalline lors de la dissolution (**Figure 0-21**).

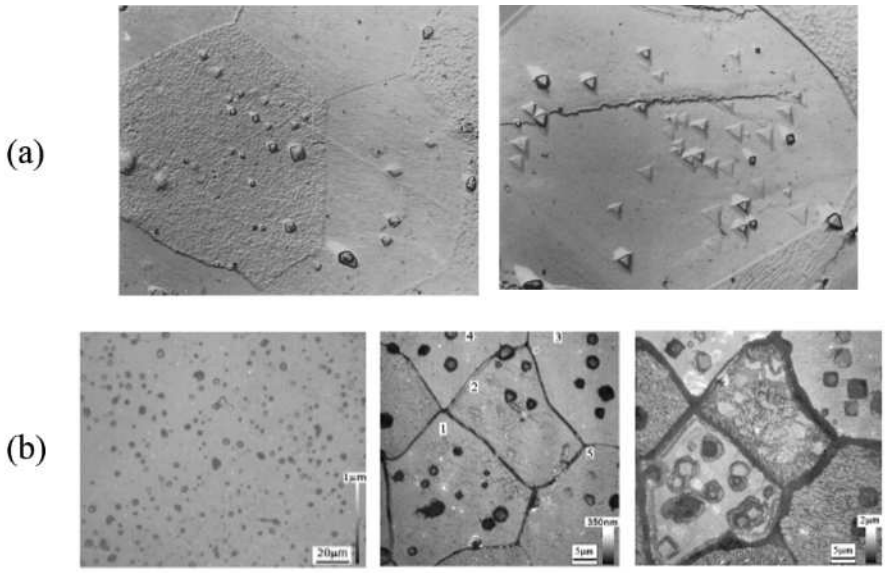


Figure 0-21. (a) Observation par MEB d'une pastille de UO_2 dissoute dans de l'acide nitrique 37 mol (× 6 000) de Shabbir et Robbins [98] (b) Evolution topographique d'une pastille de CaF_2 en cours de dissolution (0 h, 36 h et 276 h) dans 1 mol.L^{-1} $NaClO_4/HClO_4$ à pH = 3,6 [96].

I.3.c.ii.1 Effet sur la vitesse de dissolution

Les études menées récemment par Rennie *et al*. [99] concernant la dissolution radiolytique de couches minces orientées de UO_2, et par Corkhill *et al.* [93] pour une pastille de CeO_2 ont permis d'établir que, pour leurs conditions d'étude, la séquence en terme de stabilité des différentes faces orientées était (111) > (100) > (110). La différence de réactivité d'une surface orientée vis-à-vis de la dissolution est liée à l'énergie de surface de cette dernière. L'énergie de surface d'une surface orientée va dépendre de sa structure, elle-même définie par la force et le nombre de liaisons qui composent la surface orientée. Si les résultats expérimentaux sont rares, de nombreuses études de simulation numérique ont porté sur la stabilité des différentes surfaces de CeO_2 [100], [101] et de UO_2 (cf. **I.1.b**). Elles ont montré que la séquence en terme de stabilité des différentes faces orientées était (111) > (110) > (100). Cette inversion dans la séquence de stabilité entre les résultats issus des calculs et les résultats expérimentaux reportés par Rennie *et al.* peut trouver son origine de diverses manières.

Tout d'abord, compte tenu de son caractère dipolaire (cf. **I.1.b**), la surface (100) est difficile à modéliser ce qui peut induire un biais. De plus, les études théoriques concernant la stabilité des surfaces de UO_2 soulignent que la nature du milieu extérieur, et plus particulièrement sa teneur en oxygène, va modifier la stabilité des surfaces orientées. En effet, en présence d'un milieu riche en oxygène, les surfaces orientées ont la possibilité de se terminer par deux couches atomiques d'oxygène, les rendant sur-stœchiométriques. Dans ces conditions,

les surfaces orientées (100) et (111) sont plus stables que la surface apolaire (110). Cette étude souligne principalement le fait que **la stabilité des surfaces orientées est grandement dépendante des propriétés du milieu dans lequel elles sont étudiées** [10] [103]–[105].

Compte tenu de la difficulté de calculer les énergies de surface et de leur variation en fonction de l'environnement d'étude, Godinho *et al*. [105] a proposé une méthodologie permettant d'ordonner les surfaces orientées par rapport à leur réactivité lors d'une réaction de dissolution. En effet, Godinho *et al*. ont étudié plus précisément la dissolution de différentes faces orientées de pastilles de CaF_2 en milieu perchlorique. Ils ont mesuré la vitesse de retrait de chacune des faces orientées par des mesures de profilométrie confocale 3D et de microscopie à force atomique (AFM). Ils ont montré que **l'orientation cristalline avait une influence sur la vitesse de dissolution, car chaque orientation possède sa propre chimie de surface et sa propre énergie de surface**. La surface orientée (111) est la surface la plus résistante à la dissolution à la différence de la surface (112) qui apparaît comme la surface étudiée la plus réactive (**Figure 0-22**).

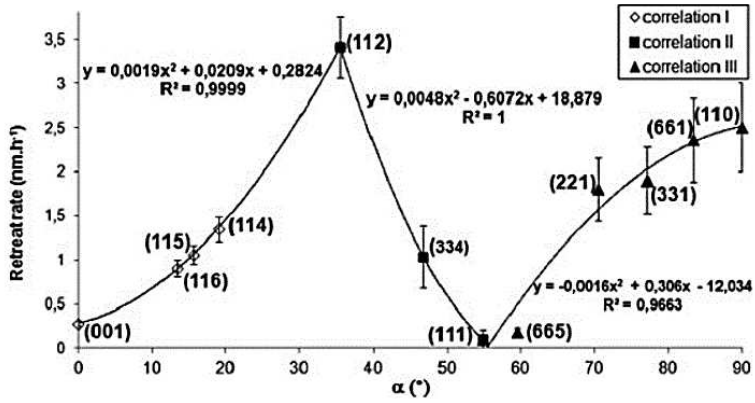


Figure 0-22. Variation de la vitesse de retrait en fonction de l'angle α pour les surfaces (hkl). α correspond à l'angle entre la surface (001) et la surface (hkl) où h = k [105].

La plus grande réactivité des surfaces orientées (112) et (110) par rapport à celles des surfaces (100) et (111), s'explique par **la composition de chacune des couches atomiques formant la surface orientée** [105]. Chaque couche atomique des surfaces (112) et (110) est composée d'atomes d'uranium et d'oxygène. Ainsi lors du départ d'un ion de la surface, un second ion de charge opposée est spontanément expulsé de la surface afin de garantir l'équilibre des charges de l'ensemble de la surface. Or, les surfaces orientées (100) et (111) sont composées d'une alternance de couches atomiques mononucléaires d'uranium ou d'oxygène, ainsi lors du départ d'un ion de la surface, le départ du contre ion n'est pas favorisé car ce dernier est partiellement protégé par l'équilibre de charge locale qui règne à la surface.

En outre, Godinho *et al*. [105] ont défini chaque surface orientée comme une combinaison linéaire des trois familles de surfaces orientées de référence (100), (110) et (111), où la famille de surfaces (110) est plus réactive que les familles de surfaces (100) et (111). Par conséquent, l'énergie de surface d'une surface orientée, est une combinaison linéaire des énergies de surface des trois surfaces de référence. Par exemple la surface (112) représentée à la **Figure 0-23**, est composée majoritairement par la surface (110), c'est pourquoi la surface (112) est plus réactive que les surfaces d'orientations (100) et (111).

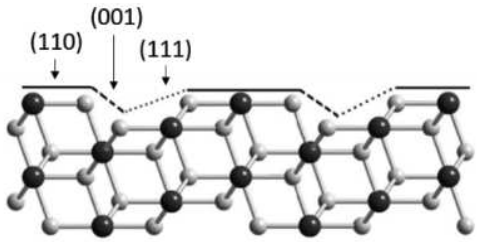


Figure 0-23. Représentation de la section transversale de la surface orientée (112) (α = 35,5°), principalement composée par la surface (110). Image réalisée avec Crystal Maker 2.3. Les sphères noires et grises représentent respectivement les atomes de calcium et de fluor. Les surfaces de référence sont représentées par une ligne en pointillée pour (001), par une ligne de points pour (111) et par une ligne pleine pour (110) [105].

Néanmoins, la surface (112) est plus réactive que la surface (110). L'explication réside dans la présence d'intersections avec les différentes surfaces de référence (100) et (111). Ces intersections, ou marches, constituent des zones d'attaque préférentielle et elles évoluent spécifiquement au cours de la dissolution. Ce mécanisme implique un changement de la topographie de surface en cours de dissolution qui dépend de l'orientation initiale de la surface.

I.3.c.ii.2 Effet sur la topographie développée

Lors de la dissolution de surfaces orientées initialement planes de CaF_2, Godinho *et al.* [97] [106]–[108], ont tout d'abord observé une augmentation de la rugosité de la surface, suivie du développement de marches plus ou moins régulières en fonction de l'orientation initiale de la surface observée et dont l'inclinaison correspond aux surfaces orientées de référence (100) et (111).

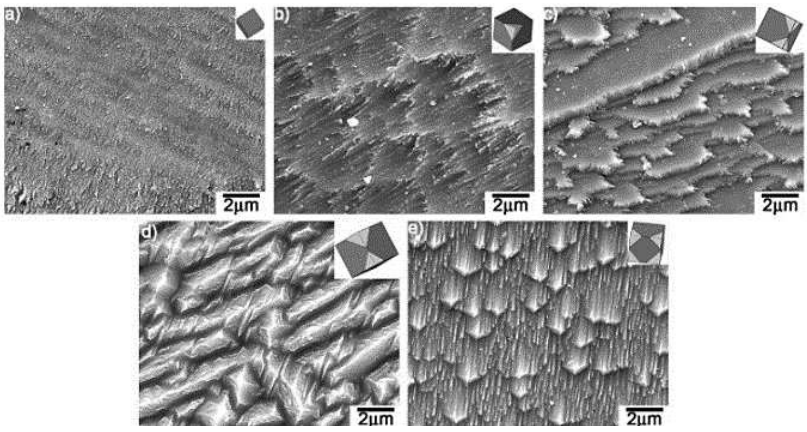


Figure 0-24. Images obtenues par MEB avec détecteur d'électrons secondaires de cinq surfaces présentant une orientation différente après 3200 heures de dissolution dans 0,05 mol.L^{-1} $NaClO_4/HClO_4$ à pH = 3,6 ; (a) (115) ; (b) (334) ; (c) (104) ; (d) (110) ; (e) (102). Le cube d'orientation 3D est déterminé par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) [106].

La topographie d'une surface solide évolue avec la formation de marches. Selon Godinho *et al*. [107], il faut distinguer deux types de marches, les marches à l'échelle atomique et celles à l'échelle macroscopique. Une marche à l'échelle atomique est composée de 4 sites de surface différents. Un site peut être considéré comme un atome ou comme un ensemble d'atomes formant une entité. Dans le cas d'un solide de structure cubique (**Figure 0-25**), les sites *s* et *k* correspondent aux marches et aux coins de marches, en anglais « *step* » et « *kink* ». Quant aux sites *t* et *b*, ils correspondent aux terrasses et aux mailles sous la surface du solide. Chaque site possède sa propre énergie. Cette dernière dépend du nombre d'entités voisines du site en question. Ainsi les sites *s* et *k*, ayant respectivement quatre et trois entités voisines, ont une énergie supérieure aux sites *t* et *b*, qui en ont respectivement cinq et six. Six entités étant le nombre d'entités d'un cristal cubique stable.

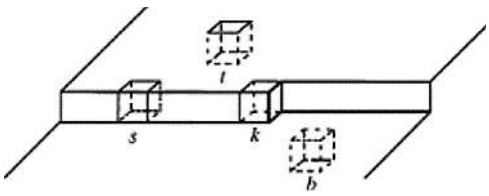


Figure 0-25. Schéma représentant les quatre types de sites de surface présentant différentes énergies. Les sites ***k***, ***s***, ***t***, et ***b*** sont définis comme des sites ayant respectivement trois, quatre, cinq et six entités voisines [108].

Dans le cas de la surface (112), les atomes composant les nez de marches, c'est-à-dire se trouvant à l'intersection entre deux surfaces orientées de référence (ou terrasses), ont une énergie plus élevée que les autres atomes formant la surface des terrasses, car ils présentent un

nombre inférieur de liaisons [110] [111]. Ainsi **une surface se dissoudra d'autant plus vite que sa densité de marches à l'échelle atomique entres les surfaces de référence est grande**.

En outre, lorsqu'une marche à l'échelle atomique se développe durant la dissolution, elle devient une marche à l'échelle macroscopique, c'est-à-dire une marche avec des terrasses larges formant ses bords [102] [107]. Ces dernières ont des orientations différentes et vont donc évoluer différemment en fonction de leur réactivité propre. Ainsi, ces sites préférentiels influencent l'énergie de surface et donc de la réactivité de chaque surface orientée. Par conséquent, il est possible de conclure que **les surfaces de plus haute énergie se dissolvent plus rapidement, ce qui mène progressivement à l'augmentation de la proportion de surfaces de plus faible énergie, plus résistantes à la dissolution** [112] [113]. On peut donc imaginer qu'une topographie « d'équilibre » finisse par apparaître pour des avancements de dissolution suffisants.

D'un point de vue cinétique, Godinho *et al*. [106] ont suggéré l'existence de deux régimes correspondant à des changements de topographie de surface. Durant le premier régime, les marches de plus haute énergie sont dissoutes au profit de marches de plus basse énergie. Ce régime est caractérisé d'une part, par une augmentation rapide de la rugosité de surface et d'autre part, par la chute de la vitesse de dissolution. Compte tenu de ce qui a été énoncé précédemment, ces deux phénomènes peuvent paraître contradictoires. Cependant, il est important de se rappeler que si la quantité globale de surface augmente, la réactivité de la surface évolue vers une plus forte proportion de surfaces « plus stables ». Ainsi, la vitesse de dissolution globale diminue (**Figure 0-26**). **Le premier régime cinétique est donc contrôlé par la stabilité des marches initialement présentes sur la surface orientée étudiée et la différence d'angle entre cette dernière et la surface stable la plus proche**.

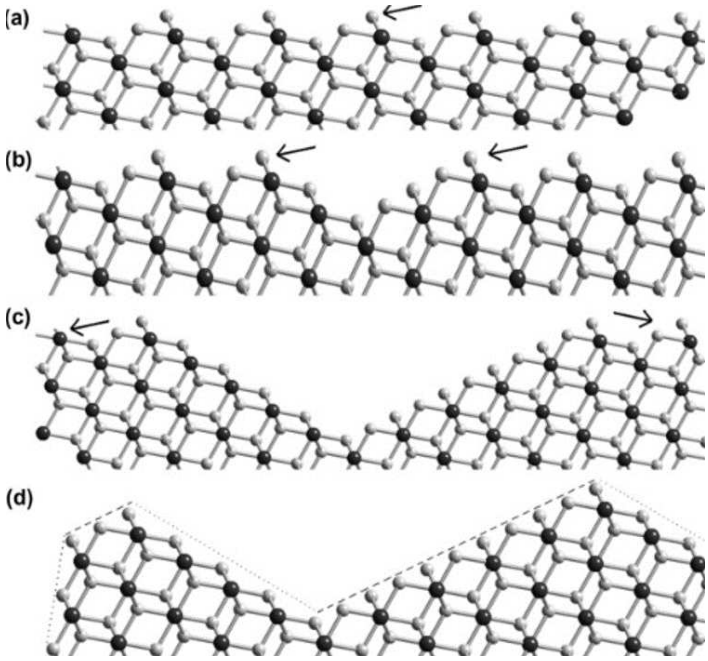


Figure 0-26. Coupes transversales de la surface (114) représentant les changements de topographie à différentes étapes a, b, c et d de la dissolution. Les flèches pointent les zones qui réagissent. Les images ont été réalisées avec le logiciel Crystal Maker 2.3. Les sphères noires et grises représentent respectivement les atomes de calcium et de fluor. Les surfaces de référence sont représentées par une ligne en pointillée pour (001) et par une ligne de points pour (111) [105].

Le deuxième régime cinétique dépend de la hauteur, de la superficie et de la stabilité des surfaces des terrasses formées pendant le premier régime. Durant ce régime, les surfaces stables continuent de s'étendre par dissolution de marches restantes. Cette évolution de topographie est en accord avec le modèle de dissolution par marches « *step-wave model* » de Lasaga et Lüttge [113]. **Le second régime est contrôlé par la dissolution des surface plus stables, la vitesse de dissolution continue donc à diminuer pour finalement se stabiliser autour de la vitesse de dissolution des surfaces orientées stables composant la surface dite « à l'équilibre »**.

Ainsi Godinho *et al*. [107] ont établi, à l'aide d'un modèle de dissolution dynamique des surfaces, que les vitesses de dissolution ne devaient pas être calculées à partir de la quantité de surface en contact avec la solution, mais plutôt à partir de la stabilité et de la quantité de sites de surface constituant la surface globale de l'échantillon.

En plus de la formation de marches, Godinho *et al.* [96] ont observé la formation de pores, ou de puits de corrosion, de forme carrée pour la surface (100) et de forme triangulaire pour la surface (111). Cela avait été précédemment observée par Shabbir [98] et Briggs [97] lors de la dissolution de pastille de UO_2. Le grain d'orientation (111) présentait une rugosité de surface plus importante que celle du grain d'orientation (100). Cette forte rugosité serait due à

l'ouverture des pores et non pas à la dissolution de la surface entière. La forme triangulaire des puits de corrosion développés par la surface orientée (111) a été précédemment observée par Cama *et al*. [114] lors de la dissolution de la fluorine en milieu chlorhydrique. Ces derniers proposent un mécanisme de la formation des puits de corrosion triangulaires à l'échelle de la maille reposant sur le départ successif d'atomes de calcium et de fluor (**Figure 0-27**). Cet enchainement mène, de proche en proche, au grossissement des puits de corrosion jusqu'à permettre leur observation macroscopique.

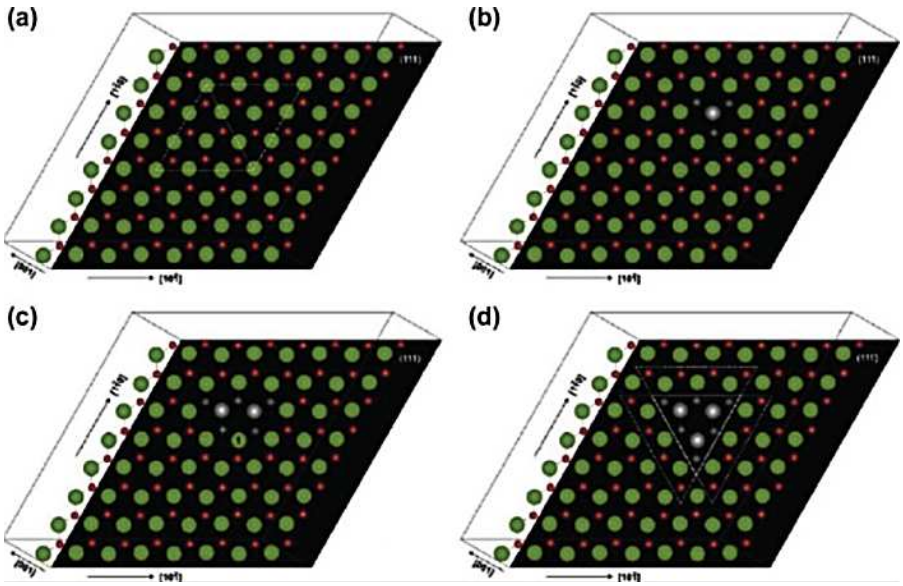


Figure 0-27. Représentation à l'échelle atomique de la formation étape par étape (a-d) d'un puits de corrosion triangulaire à la surface orientée (111) de CaF_2. Les cercles verts et rouges représentent respectivement les atomes d'uranium et d'oxygène de la surface. Les cercles gris représentent les atomes de calcium et de fluor détachés de la surface pendant la formation du puits [114].

Dans des conditions de sous-saturation et loin de l'équilibre, les faces des puits de corrosion semblent être les moteurs de la formation de marches comme le sont les marches atomiques présentes initialement à la surface orientée étudiée. L'origine de la formation de ces puits de corrosion et par conséquent du développement de marches a fait l'objet de nombreuses études, lesquelles sont présentées ci-dessous.

I.3.c.iii. Impact des défauts structuraux sur la dissolution

Dans tout type de matériau cristallin réel, des défauts structuraux sont présents. Ils ont été précédemment décrits (cf. **I.1.c**). Il est possible de les regrouper en deux catégories : les défauts ponctuels et les défauts étendus (dislocations, boucles de dislocation et macles). Ces derniers sont à la fois observés dans les poudres, ce qui traduit leur état de cristallisation, mais également

dans des matériaux denses tels que les monocristaux. Par ailleurs, le polissage mécanique serait responsable de la formation d'une partie des défauts ponctuels et étendus [116] [117]. Une étape de recuit permettrait de relâcher les contraintes des défauts et ainsi réduire leur nombre.

Tout d'abord, l'impact de l'état de cristallisation sur la vitesse de dissolution a été étudié pour des poudres de dioxyde de cérium, d'oxydes mixtes de cérium et de néodyme ou de dioxyde de thorium. Ces études ont montré qu'**une amélioration de l'état de cristallisation du solide entraînait une diminution de la quantité de défauts cristallins et se traduisait par une diminution de la vitesse de dissolution** [88] [118] [119]. **Les zones de défauts sont donc plus réactives lors de la dissolution que l'ensemble du matériau**. En outre, He *et al*. ont montré par spectroscopie Raman qu'en fonction du rapport O/U, la nature des défauts évoluait pour les oxydes UO_{2+x} ; les défauts étendus se formant pour des valeurs de x supérieures à 0,13. Ainsi **même dans le cas d'un échantillon globalement stœchiométrique de UO_2, une sur-stœchiométrie est attendue au niveau des défauts cristallins** [119].

Avant le développement de techniques analytiques de hautes résolutions (**Annexe 3**), Shabbir *et al*. [98] ainsi que Briggs *et al.* [97] ont réalisé des expériences de dissolution dans l'objectif de révéler la présence de défauts cristallins par la modification de la topographie de surface des échantillons dissous. Ces expériences font partie des premières à avoir montré que les défauts cristallins constituaient des zones préférentielles de dissolution.

De manière plus théorique, Lasaga et Luttge [113] ont expliqué que le moteur de la dissolution était l'écart à l'équilibre et donc que la vitesse de dissolution dépendait de l'enthalpie libre (ΔG) de réaction [120]–[123]. Lorsque la dissolution est réalisée dans des conditions éloignées de l'équilibre, et à partir d'une valeur critique de ΔG [114], un changement de mécanisme de réaction de dissolution est observé. **Au-delà de cette valeur, le mécanisme réactionnel est associé à l'ouverture de puits de corrosion au niveau des dislocations qui affleurent à la surface** [115] [125]–[127]. En revanche, en deçà de cette valeur, **la dissolution est liée au développement de marches et de coins de marches**. De plus, le développement des puits de corrosion n'est pas le même en fonction du type de défauts qui lui ont donné naissance. Il existe deux types de puits de corrosion : les puits peu profonds appelés en anglais « *shallow pits* » issus du développement de défauts ponctuels et les puits profonds appelés en anglais « *deep pits* » issus du développement de défauts étendus de type dislocation [127]–[130]. En outre les faces des puits de corrosion sont le lieu de développement de marches [131]. Ainsi, parmi tous les types de défauts, **les dislocations « vis » qui présentent une énergie de surface supérieure à celles d'autres sites de surface, semblent être à l'origine d'une plus forte évolution de topographie de surface durant la dissolution**.

I.4. Conclusion du chapitre

Cette étude bibliographie concentre un large panel d'études en lien avec différentes thématiques abordées durant ces travaux de thèse. Elle a permis d'établir un état des lieux des connaissances de chaque thématique, de mieux appréhender les points clefs et ainsi de guider les travaux de thèse dans une direction d'approfondissement et de renforcement des connaissances ainsi que dans l'élaboration de nouvelles perspectives de recherche.

Les différentes thématiques abordées sont les propriétés physico-chimiques du dioxyde d'uranium, suivi de l'état de l'art des mécanismes et des cinétiques de dissolution de ce dernier en milieu nitrique, comme simulant du comportement du combustible nucléaire usé et pour terminer l'impact des propriétés de solide sur les cinétiques de dissolution de UO_2.

Cette description générale de UO_2 est nécessaire afin d'acquérir une meilleure compréhension des phénomènes intervenant au cours de la dissolution, notamment afin d'envisager le rôle de la microstructure du combustible lors de cette première étape du retraitement du combustible usé. La suite de ce chapitre repose sur l'état des connaissances concernant la dissolution de UO_2 en milieu acide nitrique. La description de UO_2 a été effectuée en partant de sa forme la plus simple, c'est-à-dire le monocristal parfait, jusqu'à sa forme solide la plus complexe, le polycristal réel. Dans la suite de cette étude, les échantillons utilisés sont des monocristaux réels orientés. Les descriptions cristallographique et énergétique des trois surfaces orientées (100), (110) et (111) ont donc été abordées. De plus, la présence de défauts cristallins est inévitable au sein de ces cristaux réels, c'est pourquoi une revue de ces derniers et de leurs propriétés a été réalisée.

Le retraitement du combustible nucléaire irradié a pour objectifs de récupérer les matières valorisables. La dissolution est une étape clé du procédé PUREX employé car elle permet de mettre en solution les matières valorisables. Selon le procédé, elle est réalisée dans de l'acide nitrique 3 $mol.L^{-1}$ à une température avoisinant les 90°C. La dissolution de dioxyde d'uranium en milieu nitrique correspond à l'oxydation de l'uranium (IV), sous forme solide, en uranium (VI), sous forme de nitrate d'uranyle, à l'interface solide/solution par l'acide nitrique. Depuis de nombreuses années, la réaction de dissolution du dioxyde d'uranium est supposée auto-catalysée : c'est-à-dire que l'un des produits de la réaction accélère la dissolution. Dans la suite de cette étude, l'auto-catalyse est prise en compte dans l'exploitation des données expérimentales obtenues. Une grande diversité des résultats de dissolution est retrouvée dans la littérature. Ces résultats font apparaître une dépendance de la vitesse de dissolution vis-à-vis de paramètres physico-chimiques tels que la concentration en acide nitrique, la température ou les

conditions hydrodynamiques. Cependant, cette variabilité peut également être causée par la méconnaissance et/ou la non prise en compte des propriétés du solide dissous.

En premier lieu, la composition du solide et son état d'oxydation de surface impactent la vitesse de dissolution. De plus, si UO_2 est dopé en éléments lanthanides, afin de simuler l'impact de certains produits de fission sur la dissolution par exemple, l'effet observé est généralement une augmentation de la vitesse de dissolution. En outre la réaction de dissolution est une réaction de surface : ainsi la quantité de surface du solide exposée à la solution modifie la vitesse globale de dissolution d'un échantillon. Il a été observé que plus la surface de solide en contact avec la solution est importante, plus sa vitesse de dissolution est grande. Pour s'affranchir de l'effet de la quantité de surface disponible et comparer des matériaux de textures différentes, les vitesses de dissolution sont généralement normalisées en utilisant la surface initiale du solide. Cependant durant la dissolution, la surface de l'échantillon peut augmenter/évoluer de manière significative. Les défauts microstructuraux, tels que les pores, les fissures et les joints de grains, sont apparus comme étant des zones de dissolution préférentielle. L'orientation cristalline est également apparue comme susceptible d'avoir un impact sur la réactivité de surface. Le rôle des défauts structuraux dans le développement de puits de corrosion durant la dissolution de solides de structure de type fluorine a fait l'objet de nombreuses études mais il reste à préciser pour le cas précis de UO_2 en milieu nitrique.

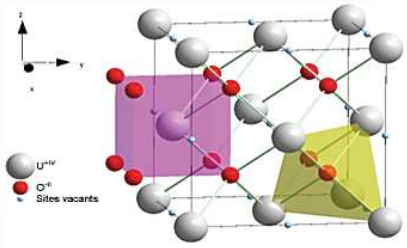
Les enjeux de ces travaux de thèse sont :

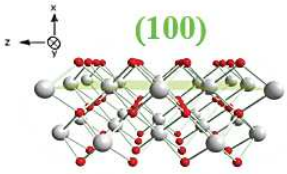
- De déterminer les vitesses intrinsèques de dissolution de UO_2 en milieu nitrique, c'est-à-dire sans l'impact de la microstructure du solide mais également du transport limitant de matière jusqu'à l'interface solide/solution, en régime non-catalysé et catalysé,
- D'évaluer l'impact de la topographie sur les vitesses de dissolution de UO_2,
- Et d'étudier comment l'orientation cristalline influence les vitesses de dissolution ainsi que la topographie de surface développée durant la dissolution.

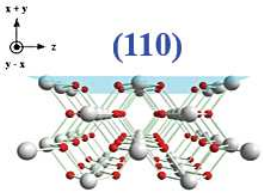
Pour répondre à ces différents objectifs, des expériences de dissolution faisant varier les conditions de dissolution (concentration de HNO_3 et absence/présence contrôlée d'espèces catalytiques), l'orientation des échantillons ((100), (110) et (111)), leur état de surface (rugueux ou lisse) et leur échelle d'observation du suivi de la dissolution (macroscopique avec ICP-MS et l'ombrographie, microscopique avec le MEB, et nanoscopique avec l'AFM), ont été réalisées.

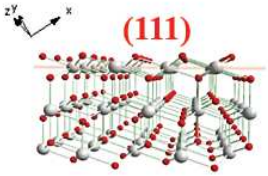
Fiche résumé du Chapitre I

UO_2 : structure et défauts

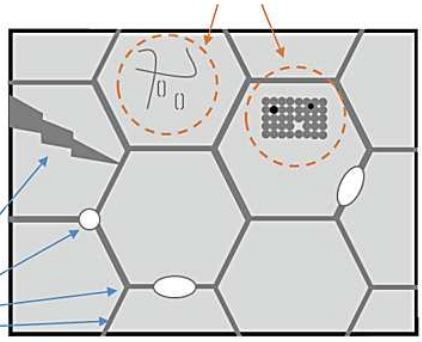








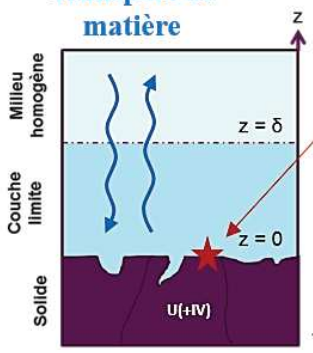
Défauts
Dislocations vis/coin - Ponctuels



Défauts microstructuraux
Fractures – Pores – Jonctions triples – Joints de grains

Dissolution de UO_2 dans HNO_3

Transport de matière

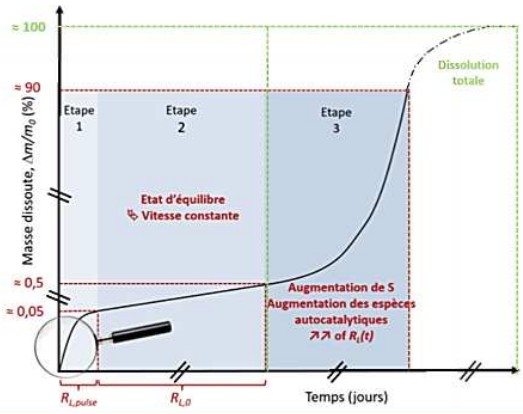


Réaction d'oxydation à l'interface

Produits :
UO_2^{2+} + {NO_2 ; NO ; HNO_2…}
Fort pouvoir oxydant

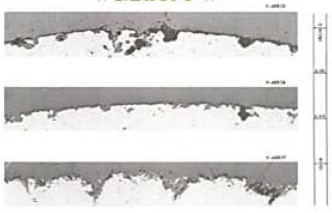
☑ **Auto-catalyse**

Cinétique réactionnelle vs cinétique diffusionnelle ?



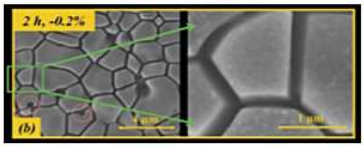
Observations de l'interface UO_2 / HNO_3 à différentes échelles

« Macro »



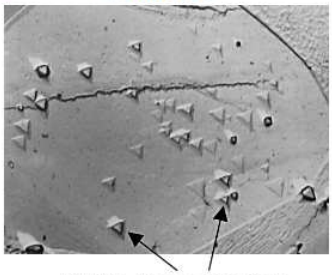
Rôle des fissures ?

« Micro »



Dissolution préférentielle au niveau des joints de grains

« Nano »



Puits de corrosion

☑ **Réactivité hétérogène de l'interface ?**

Références bibliographiques

[1] M. I. Aroyo, « International tables for crystallography, space group symmetry. », *International tables for crystallography, space group symmetry.*, déc. 2006.

[2] J.-J. Rousseau et A. Gibaud, « Cristallographie géométrique et radiocristallographie: cours et exercices corrigés », *Cristallographie géométrique et radiocristallographie*, Paris, 2007.

[3] G. Leinders, T. Cardinaels, K. Binnemans, et M. Verwerft, « Accurate lattice parameter measurements of stoichiometric uranium dioxide », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 459, p. 135- 142, avr. 2015, doi: 10.1016/j.jnucmat.2015.01.029.

[4] L. Lynds, W. A. Young, J. S. Mohl, et G. Libowitz, « X-Ray and density study of nonstoichiometry in uranium oxides. », in *Nonstoichiometric Compounds*, vol. 39, 0 vol., American chemical society, 1963, p. 58- 65.

[5] P. Perio, « Contribution à l'étude cristallographique du système uranium-oxygène. », *Bull. Soc. Chim.*, France, p. 256, 1953.

[6] C. Young, J. Petrosky, J. M. Mann, E. M. Hunt, D. Turner, et P. A. Dowben, « The lattice stiffening transition in UO_2 single crystals », *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 29, n° 3, p. 035005, 2017, doi: 10.1088/1361-648X/29/3/035005.

[7] H. R. Hoekstra, A. Santoro, et S. Siegel, « The low temperature oxidation of UO_2 and U_4O_9 », *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 18, p. 166- 178, mars 1961, doi: 10.1016/0022-1902(61)80384-9.

[8] H. Hoekstra, S. Siegel, et P. Charpin, « The synthesis of $UO_{2.37}$ at high pressure », *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 30, n° 2, p. 519- 523, févr. 1968, doi: 10.1016/0022-1902(68)80477-4.

[9] P. W. Tasker, « The stability of ionic crystal surfaces », *J. Phys. C: Solid State Phys.*, vol. 12, n° 22, p. 4977–4984, nov. 1979, doi: 10.1088/0022-3719/12/22/036.

[10] M. Abramowski, S. E. Redfern, R. W. Grimes, et S. Owens, « Modification of UO_2 crystal morphologies through hydroxylation », *Surface Science*, vol. 490, n° 3, p. 415- 420, sept. 2001, doi: 10.1016/S0039-6028(01)01368-1.

[11] M. Abramowski, R. W. Grimes, et S. Owens, « Morphology of UO_2 », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 275, n° 1, p. 12- 18, oct. 1999, doi: 10.1016/S0022-3115(99)00110-5.

[12] C. R. A. Catlow, « Point defect and electronic properties of uranium dioxide », *Proc. R. Soc. Lond. A*, vol. 353, n° 1675, p. 533- 561, avr. 1977, doi: 10.1098/rspa.1977.0049.

[13] A. Jelea, M. Colbert, F. Ribeiro, G. Tréglia, et R. J.-M. Pellenq, « An atomistic modelling of the porosity impact on UO_2 matrix macroscopic properties », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 415, n° 2, p. 210- 216, août 2011, doi: 10.1016/j.jnucmat.2011.06.006.

[14] A. H. H. Tan, R. W. Grimes, et S. Owens, « Structures of UO_2 and PuO_2 surfaces with hydroxide coverage », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 344, n° 1, p. 13- 16, sept. 2005, doi: 10.1016/j.jnucmat.2005.04.008.

[15] F. N. Skomurski, R. C. Ewing, A. L. Rohl, J. D. Gale, et U. Becker, « Quantum mechanical vs. empirical potential modeling of uranium dioxide (UO_2) surfaces: (111), (110), and (100) », *American Mineralogist*, vol. 91, n° 11- 12, p. 1761- 1772, nov. 2006, doi: 10.2138/am.2006.2180.

[16] R. Evarestov, A. Bandura, et E. Blokhin, « Surface modelling on heavy atom crystalline compounds: HfO_2 and UO_2 fluorite structures », *Acta Materialia*, vol. 57, n° 2, p. 600- 606, janv. 2009, doi: 10.1016/j.actamat.2008.10.007.

[17] G. Sattonnay et R. Tétot, « Bulk, surface and point defect properties in UO_2 from a tight-binding variable-charge model », *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 25, n° 12, p. 125403, févr. 2013, doi: 10.1088/0953-8984/25/12/125403.

[18] P. W. Tasker, « The surface properties of uranium dioxide », *Surface Science*, vol. 87, n° 2, p. 315- 324, août 1979, doi: 10.1016/0039-6028(79)90531-4.

[19] W. P. Ellis et T. N. Taylor, « Ion-scattering structure studies of UO_2 surfaces », *Surface Science*, vol. 75, n° 2, p. 279- 286, juill. 1978, doi: 10.1016/0039-6028(78)90252-2.

[20] K. A. Thompson, W. P. Ellis, T. N. Taylor, S. M. Valone, et C. J. Maggiore, « Surface structural determination of UO_2 (111) using MeV ions », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, vol. 218, n° 1, p. 475- 479, déc. 1983, doi: 10.1016/0167-5087(83)91024-4.

[21] C. Laulhé, « – Chapitre VI – Défauts dans les cristaux », – *Chapitre VI – Défauts dans les cristaux*, n° Cours L3 Physique et Applications-structure de la matière, 2018.

[22] J.-C. Tolédano, « Bases physiques de la plasticité des solides », *Bases physiques de la plasticité des solides*, 2007.

[23] M. Gerl et J.-P. Issi, *Physique des matériaux*. PPUR presses polytechniques, 1997.

[24] J.-L. Martin, *Dislocations et plasticité des cristaux*. PPUR presses polytechniques, 2000.

[25] A. Lüttge, « Crystal dissolution kinetics and Gibbs free energy », *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 150, n° 2, p. 248- 259, févr. 2006, doi: 10.1016/j.elspec.2005.06.007.

[26] H. Mansour, « Caractérisation des défauts cristallins au MEB par canalisation d'électrons assistée par diagrammes pseudo-Kikuchi haute résolution : application à l'acier IF, UO_2 et TiAl », *Thèse de l'Université de Lorraine*, déc. 2016, Consulté le: févr. 06, 2020. [En ligne]. Disponible sur: https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01611807.

[27] A. Blandin, J. Friedel, et G. Saada, « Les énergies de fautes d'empilement et de macles dans les métaux normaux. », *J. Phys. Colloques*, vol. 27, n° C3, p. C3-128-C3-136, juill. 1966, doi: 10.1051/jphyscol:1966317.

[28] A. Vaudano, « Le traitement-recyclage du combustible nucléaire usé - Généralités sur les procédés de traitement », *Monographie DEN, CEA*, p. 33- 36, 2008.

[29] A. Vaudano, « Le traitement-recyclage du combustible nucléaire usé - Les étapes en tête du procédé PUREX », *Monographie DEN, CEA*, p. 45- 54, 2008.

[30] C. Y. Wen, « Noncatalytic heterogenous solid-fluid models », *Ind. Eng. Chem.*, vol. 60, n° 9, p. 34- 54, sept. 1968, doi: 10.1021/ie50705a007.

[31] J. Villermaux, « Génie de la réaction chimique : conception et fonctionnement des réacteurs. », *Génie de la réaction chimique : conception et fonctionnement des réacteurs.*, Paris, 1985.

[32] R. F. Taylor, E. W. Sharratt, L. E. M. d. Chazal, et D. H. Logsdail, « Dissolution rates of uranium dioxide sintered pellets in nitric acid systems », *Journal of Applied Chemistry*, vol. 13, p. 32- 40, 1963.

[33] Y. Ikeda, Y. Yasuike, K. Nishimura, S. Hasegawa, et Y. Takashima, « Kinetic study on dissolution of UO_2 powders in nitric acid », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 224, n° 3, p. 266- 272, sept. 1995, doi: 10.1016/0022-3115(95)00059-3.

[34] T. Dalger *et al.*, « Kinetics of dissolution of $Th_{0.25}U_{0.75}O_2$ sintered pellets in various acidic conditions », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 510, p. 109- 122, nov. 2018, doi: 10.1016/j.jnucmat.2018.07.050.

[35] M. J. Nicol, C. R. S. Needes, et N. P. Finkelstein, *Leaching and Reduction in Hydrometallurgy*, A.R. Brukin. London: Institution of Mining and Metallurgy, 1975.

[36] S. Fournier, « Etude de la dissolution des oxydes mixtes $(U,Pu)O_2$ à forte teneur en plutonium », *Thèse de l'Université Montpellier 2*, 2001.

[37] M. Shabbir et R. G. Robins, « Kinetics of the dissolution of uranium dioxide in nitric acid.I. », *Journal of applied chemistry*, vol. 18, p. 129- 134, 1968.

[38] Y. Ikeda, Y. Yasuike, A. Takahashi, J. Y. Park, Y. Asano, et H. Tomiyashu, « ^{17}O NMR study on dissolution reaction of UO_2 in nitric acid mechanism of electron transfer », *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 30, n° 9, p. 962- 964, sept. 1993, doi: 10.1080/18811248.1993.9734572.

[39] P. Berger, « "Etude du mécanisme de dissolution par oxydoréduction chimique et électrochimique des bioxydes d'actinides (UO_2, NpO_2, PuO_2, AmO_2) en milieu aqueux acide", thèse de l'université Paris VI, n°1988 PA06 6073 », *Thèse de l'Université Paris VI*, 1988.

[40] T. Fukasawa, Y. Ozawa, et F. Kawamura, « Generation and decomposition behavior of nitrous acid during dissolution of UO_2 pellets by nitric acid », *Nuclear Technology*, vol. 94, n° 1, p. 108- 113, avr. 1991, doi: 10.13182/NT91-A16226.

[41] O. N. Pogorelko et O. A. Ustinov, « Effect of urea on the dissolution of U, UO_2, and U_3O_8 in concentrated HNO_3 and on the release of nitrogen oxides », *Radiochemistry*, vol. 35, n° 2, p. 182- 186, 1993.

[42] N. Desigan *et al.*, « Dissolution of nuclear materials in aqueous acid solutions », *Reviews in Chemical Engineering*, vol. 0, nº 0, juill. 2018, doi: 10.1515/revce-2017-0063.

[43] P. Marc, A. Magnaldo, A. Vaudano, T. Delahaye, et É. Schaer, « Dissolution of uranium dioxide in nitric acid media: what do we know? », *EPJ Nuclear Sci. Technol.*, vol. 3, p. 13, 2017, doi: 10.1051/epjn/2017005.

[44] S. E. Schwartz et W. H. White, « Kinetics of reactive dissolution of nitrogen oxides into aqueous solution. », *Advances in environmental science and technology*, vol. 12, p. 1–116, 1983.

[45] S. E. (Brookhaven N. L. Schwartz et W. H. White, « Solubility equilibria of the nitrogen oxides and oxyacids in dilute aqueous solution », *Adv. Environ. Sci. Eng.; (United States)*, vol. 4, janv. 1981, Consulté le: août 02, 2018. [En ligne]. Disponible sur: https://www.osti.gov/biblio/6439659.

[46] J. Y. Park et Y. N. Lee, « Solubility and decomposition kinetics of nitrous acid in aqueous solution », *The journal of physical chemistry*, vol. 92, nº 22, 1988.

[47] B. Herrmann, « Dissolution de pastilles d'UO_2 non irradiées dans l'acide nitrique », *Projet de retraitement et de traitement des déchets*, vol. Rèf. KfK 3673, 1984.

[48] T. Sakurai, A. Takahashi, N. Ishikawa, et Y. Komaki, « The composition of NO_X generated in the dissolution of uranium dioxide », *Nuclear Technology*, vol. 83, nº 1, p. 24- 30, oct. 1988, doi: 10.13182/NT88-A34172.

[49] S. Laribe, « Mesure des NOx à la surface d'une solution de dissolution de pastilles de UO_2 ». Rapport de stage DGR/SEP/SDP, oct. 1986.

[50] Y. Wada, K. Morimoto, et H. Tomiyashu, « Photochemical dissolution of UO_2 powder in nitric acid solution at room temperature », *Radiochimica Acta*, vol. 72, p. 83- 92, 1996.

[51] P. Marc, « Étude de réactions hétérogènes autocatalytiques : application à la dissolution du dioxyde d'uranium », *Thèse de l'Université de Lorraine*, déc. 17, 2014.

[52] F. Charlier, « Réactions autocatalytiques hétérogènes : vers le dimensionnement des réacteurs industriels de dissolution du dioxyde d'uranium », *Thèse de l'Université de Lorraine*, nov. 10, 2017.

[53] N. Desigan *et al.*, « Dissolution kinetics of Indian PHWR natural UO_2 fuel pellets in nitric acid – Effect of initial acidity and temperature », *Progress in Nuclear Energy*, vol. 83, p. 52- 58, août 2015, doi: 10.1016/j.pnucene.2015.03.001.

[54] A. Inoue et T. Tsujino, « Dissolution rates of uranium oxide (U_3O_8) powders in nitric acid », *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, vol. 23, nº 1, p. 122- 125, janv. 1984, doi: 10.1021/i200024a020.

[55] R. F. Taylor, *Processing in Limited Geometry. Part 3. The Dissolution of Uranium Dioxide Sintered Pellets in Nitric Acid.* Atomic Energy Research Establishment, 1962.

[56] M. Shabbir et R. G. Robins, « Kinetics of the dissolution of uranium dioxide in nitric acid. II », *J. Appl. Chem.*, vol. 19, nº 2, p. 52- 56, févr. 1969, doi: 10.1002/jctb.5010190205.

[57] Y. Zhao et J. Chen, « Studies on the dissolution kinetics of ceramic uranium dioxide particles in nitric acid by microwave heating », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 373, nº 1, p. 53- 58, févr. 2008, doi: 10.1016/j.jnucmat.2007.03.271.

[58] C. Delwaulle, « Etude de la dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique : une nouvelle approche visant à la compréhension des mécanismes interfaciaux », *Thèse de l'Institut Polytechnique de Lorraine*, 2011.

[59] A. Inoue, « Mechanism of the oxidative dissolution of UO_2 in HNO_3 solution », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 138, nº 1, p. 152- 154, mars 1986, doi: 10.1016/0022-3115(86)90271-0.

[60] K. Nishimura et T. Chikazawa, « Effect of nitrous acid on dissolution of UO_2 powders in nitric acid - Optimal conditios for dissolving UO_2 », *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 32, p. 157, 1995.

[61] J. B. Lefers, « Absorption of nitrogen oxides into diluted and concentrated nitric acid », Delft University Press, 1980.

[62] D. Sicsic, F. Balbaud-Célérier, et B. Tribollet, « Mechanism of nitric acid reduction and kinetic modelling: mechanism of the nitric acid reduction and kinetic modelling », *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2014, nº 36, p. 6174- 6184, déc. 2014, doi: 10.1002/ejic.201402708.

[63] A. Inoue, « Nuclear fuel reprocessing of $(U,Pu)O_2$ fuel », *Nuclear Technology*, vol. 90, nº 2, p. 186- 190, 1990.

[64] S. Homma, J. Koga, S. Matsumoto, et T. Kawata, « Dissolution rate equation of UO_2 pellet », *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 30, n° 9, p. 959- 961, sept. 1993, doi: 10.3327/jnst.30.959.

[65] N. Desigan, N. P. Bhatt, N. K. Pandey, U. Kamachi Mudali, R. Natarajan, et J. B. Joshi, « Mechanism of dissolution of nuclear fuel in nitric acid relevant to nuclear fuel reprocessing », *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 312, n° 1, p. 141- 149, avr. 2017, doi: 10.1007/s10967-017-5208-z.

[66] A. L. Uriarte et R. H. Rainey, « Dissolution of high-density UO_2, PuO_2, and UO_2-PuO_2 pellets in inorganic acids », *Oak Ridge National Laboratory*, vol. ORNL-3695, avr. 1965.

[67] D. Sicsic, « Modélisation thermodynamique et cinétique de la réduction de l'acide nitrique concentré. », *Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris 6)*, nov. 29, 2011.

[68] A. Leudet et A. Mugnier, « "Étude cinétique de la dissolution des pastilles d'UO_2 non irradiées", Document technique DEN, Réf. NT SDP/85-03 », *Document technique DEN, Réf. NT SDP/85-03*, 1985.

[69] L. Claparède *et al.*, « Dissolution of $Th_{1-x}U_xO_2$: Effects of chemical composition », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 457, p. 304- 316, 2015.

[70] T. Cordara *et al.*, « Kinetics of dissolution of UO_2 in nitric acid solutions: A multiparametric study of the non-catalysed reaction », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 496, p. 251- 264, déc. 2017, doi: 10.1016/j.jnucmat.2017.09.038.

[71] J. F. Yu et C. Ji, « Interfacial chemistry and kinetics-controlled reaction mechanism of organo-phosphoric acid mixed extraction systems », *Chem. J. Chin. Univ.*, vol. 13, n° 2, p. 224- 226, 1992.

[72] J. P. Glatz, H. Bokelund, et S. Zierfuss, « Analysis of the off-gas from dissolution of nuclear oxide fuels and carbide fuels in nitric-acid », *Radiochimica Acta*, vol. 51, n° 1, p. 17- 22, 1990.

[73] T. Cordara, « Effet de la présence de produits de fission sur les mécanismes de dissolution de composés modèles à base de dioxyde d'uranium », *Thèse de l'Université de Montpellier*, 2017.

[74] M. Virot, S. Szenknect, T. Chave, N. Dacheux, P. Moisy, et S. I. Nikitenko, « Uranium carbide dissolution in nitric solution: Sonication vs. silent conditions », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 441, n° 1- 3, p. 421- 430, oct. 2013, doi: 10.1016/j.jnucmat.2013.06.021.

[75] T. Fukasawa et Y. Ozawa, « Relationship between dissolution rate of uranium dioxide pellets in nitric acid solutions and their porosity », *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Letters*, vol. 106, n° 6, p. 345- 356, oct. 1986, doi: 10.1007/BF02163667.

[76] P. E. Blackburn, J. Weissbart, et E. A. Gulbransen, « Oxidation of uranium dioxide », *J. Phys. Chem.*, vol. 62, n° 8, p. 902- 908, août 1958, doi: 10.1021/j150566a002.

[77] S. D. Senanayake, R. Rousseau, D. Colegrave, et H. Idriss, « The reaction of water on polycrystalline UO_2: Pathways to surface and bulk oxidation », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 342, n° 1, p. 179- 187, juin 2005, doi: 10.1016/j.jnucmat.2005.04.060.

[78] D. Horlait, N. Clavier, S. Szenknect, N. Dacheux, et V. Dubois, « Dissolution of cerium(IV)-lanthanide(III) oxides: comparative effect of chemical composition, temperature, and acidity », *Inorganic Chemistry*, vol. 51, n° 6, p. 3868- 3878, mars 2012, doi: 10.1021/ic300071c.

[79] D. Horlait, F. Tocino, N. Clavier, N. Dacheux, et S. Szenknect, « Multiparametric study of $Th_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ mixed oxides dissolution in nitric acid media », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 429, p. 237- 244, 2012.

[80] F. Tocino, S. Szenknect, A. Mesbah, N. Clavier, et N. Dacheux, « Dissolution of uranium mixed oxides: The role of oxygen vacancies vs the redox reactions », *Progress in Nuclear Energy*, vol. 72, p. 101- 106, avr. 2014, doi: 10.1016/j.pnucene.2013.09.014.

[81] A. Barreiro Fidalgo et M. Jonsson, « Radiation induced dissolution of (U, Gd)O_2 pellets in aqueous solution – A comparison to standard UO_2 pellets », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 514, p. 216- 223, févr. 2019, doi: 10.1016/j.jnucmat.2018.11.037.

[82] Y. Ikeda, Y. Yasuike, Y. Takashima, K. Nishimura, et S. Hasegawa, « Acceleration effect of noble metals on dissolution rate of UO_2 powders in nitric acid », *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 30, n° 5, p. 485- 487, mai 1993, doi: 10.1080/18811248.1993.9734506.

[83] T. Cordara *et al.*, « Microstructural evolution of UO_2 pellets containing metallic particles of Ru, Rh and Pd during dissolution in nitric acid solution: 3D-ESEM monitoring », *Hydrometallurgy*, vol. 188, p. 182- 193, sept. 2019, doi: 10.1016/j.hydromet.2019.07.001.

[84] T. Adachi, T. Muromura, H. Takeishi, et T. Yamamoto, « Metallic phases precipitated in UO_2 fuel: II. Insoluble residue in simulated fuel », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 160, n° 1, p. 81- 87, nov. 1988, doi: 10.1016/0022-3115(88)90011-6.

[85] C. Fischer, I. Kurganskaya, T. Schäfer, et A. Lüttge, « Variability of crystal surface reactivity: What do we know? », *Applied Geochemistry*, vol. 43, p. 132- 157, avr. 2014, doi: 10.1016/j.apgeochem.2014.02.002.

[86] A. A. Noyes et W. R. Whitney, « The rate of solution of solid substances in their own solutions », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 19, n° 12, p. 930- 934, déc. 1897, doi: 10.1021/ja02086a003.

[87] C. L. Corkhill *et al.*, « Role of microstructure and surface defects on the dissolution kinetics of CeO_2, a UO_2 fuel analogue », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, n° 16, p. 10562- 10571, avr. 2016, doi: 10.1021/acsami.5b11323.

[88] S. Pillon, « Influence des caractéristiques physico-chimiques du combustible sur son aptitude à la dissolution. Cas du combustible présentant une homogénéité élevée », *Document technique DEN*, vol. Réf NT LCN 13 SP/HG, 1992.

[89] F. Tocino, « Contrôle microstructural des réactions rédox à l'interface solide/solution lors de la dissolution d'oxydes mixtes à base d'uranium (+IV) », *Thèse de l'Université de Montpellier*, 2015.

[90] D. Horlait *et al.*, « Environmental SEM monitoring of $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ mixed-oxide microstructural evolution during dissolution », *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, p. 5193- 5203, 2014.

[91] T. 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 », *Thèse de l'Université de Montpellier*, déc. 05, 2019.

[92] N. Hingant *et al.*, « Preparation, sintering and leaching of optimized uranium thorium dioxides », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 385, n° 2, p. 400- 406, mars 2009, doi: 10.1016/j.jnucmat.2008.12.011.

[93] C. L. Corkhill *et al.*, « Contribution of energetically reactive surface features to the dissolution of CeO_2 and ThO_2 analogues for spent nuclear fuel microstructures », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, n° 15, p. 12279- 12289, août 2014, doi: 10.1021/am5018978.

[94] K. Une et S. Kashibe, « Corrosion behavior of irradiated oxide fuel pellets in high temperature water », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 232, n° 2, p. 240- 247, sept. 1996, doi: 10.1016/S0022-3115(96)00363-7.

[95] L. Van Brutzel et E. Vincent-Aublant, « Grain boundary influence on displacement cascades in UO_2: A molecular dynamics study », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 377, n° 3, p. 522- 527, juill. 2008, doi: 10.1016/j.jnucmat.2008.04.010.

[96] J. R. A. Godinho, S. Piazolo, M. C. Stennett, et N. C. Hyatt, « Sintering of CaF_2 pellets as nuclear fuel analog for surface stability experiments », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 419, n° 1, p. 46- 51, déc. 2011, doi: 10.1016/j.jnucmat.2011.08.031.

[97] Briggs A., « Dislocation etching and chemical polishing studies on UO_2 single crystals ». United Kingdom Atomic Energy Authority, 1961.

[98] M. Shabbir et R. G. Robins, « The effect of crystallographic orientation on the dissolution of uranium dioxide in nitric acid », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 25, n° 2, p. 236- 237, févr. 1968, doi: 10.1016/0022-3115(68)90049-4.

[99] S. Rennie *et al.*, « The role of crystal orientation in the dissolution of UO_2 thin films », *Corrosion Science*, n° 145, p. 162- 169, 2018.

[100] Z. Yang, T. K. Woo, M. Baudin, et K. Hermansson, « Atomic and electronic structure of unreduced and reduced CeO_2 surfaces: A first-principles study », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 120, n° 16, p. 7741- 7749, avr. 2004, doi: 10.1063/1.1688316.

[101] P. Maldonado, J. R. A. Godinho, L. Z. Evins, et P. M. Oppeneer, « Ab Initio prediction of surface stability of fluorite materials and experimental verification », *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, n° 13, p. 6639- 6650, avr. 2013, doi: 10.1021/jp312645f.

[102] F. Bottin, G. Geneste, et G. Jomard, « Thermodynamic stability of the UO_2 surfaces: Interplay between over-stoichiometry and polarity compensation », *Phys. Rev. B*, vol. 93, n° 11, p. 115438, mars 2016, doi: 10.1103/PhysRevB.93.115438.

[103] T. Bo *et al.*, « First-principles study of water adsorption and dissociation on the UO_2 (111), (110) and (100) surfaces », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 454, n° 1, p. 446- 454, nov. 2014, doi: 10.1016/j.jnucmat.2014.09.001.

[104] T. Bo *et al.*, « First-principles study of water reaction and H_2 formation on UO_2 (111) and (110) single crystal surfaces », *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, n° 38, p. 21935- 21944, sept. 2014, doi: 10.1021/jp503614f.

[105] J. R. A. Godinho, S. Piazolo, et L. Z. Evins, « Effect of surface orientation on dissolution rates and topography of CaF_2 », *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 86, p. 392- 403, juin 2012, doi: 10.1016/j.gca.2012.02.032.

[106] J. R. A. Godinho, S. Piazolo, et T. Balic-Zunic, « Importance of surface structure on dissolution of fluorite: Implications for surface dynamics and dissolution rates », *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 126, p. 398- 410, févr. 2014, doi: 10.1016/j.gca.2013.11.017.

[107] J. R. A. Godinho, S. Piazolo, et L. Evans, « Simulation of surface dynamics during dissolution as a function of the surface orientation: Implications for non-constant dissolution rates », *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 408, p. 163- 170, déc. 2014, doi: 10.1016/j.epsl.2014.10.018.

[108] N. Matsumoto et M. Kitamura, « Effective distribution coefficients of a binary ideal solid solution controlled by kink kinetics », *Journal of Crystal Growth*, vol. 222, n° 3, p. 667- 676, janv. 2001, doi: 10.1016/S0022-0248(00)00959-3.

[109] M. Schick, H. Dabringhaus, et K. Wandelt, « Macrosteps on CaF_2 (111) », *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 16, n° 6, p. L33- L37, févr. 2004, doi: 10.1088/0953-8984/16/6/L01.

[110] A. V. Puchina, V. E. Puchin, M. Huisinga, R. Bennewitz, et M. Reichling, « Theoretical modelling of steps and surface oxidation on CaF_2 (111) », *Surface Science*, vol. 402- 404, p. 687- 691, mai 1998, doi: 10.1016/S0039-6028(97)00950-3.

[111] F. Heidelbach, A. Post, et J. Tullis, « Crystallographic preferred orientation in albite samples deformed experimentally by dislocation and solution precipitation creep », *Journal of Structural Geology*, vol. 22, n° 11, p. 1649- 1661, nov. 2000, doi: 10.1016/S0191-8141(00)00072-9.

[112] P. D. Bons et B. den Brok, « Crystallographic preferred orientation development by dissolution–precipitation creep », *Journal of Structural Geology*, vol. 22, n° 11, p. 1713- 1722, nov. 2000, doi: 10.1016/S0191-8141(00)00075-4.

[113] A. C. Lasaga et A. Luttge, « Variation of crystal dissolution rate based on a dissolution stepwave model », *Science*, vol. 291, n° 5512, p. 2400- 2404, mars 2001, doi: 10.1126/science.1058173.

[114] J. Cama, L. Zhang, J. M. Soler, G. D. Giudici, R. S. Arvidson, et A. Lüttge, « Fluorite dissolution at acidic pH: In situ AFM and ex situ VSI experiments and Monte Carlo simulations », *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 74, n° 15, p. 4298- 4311, août 2010, doi: 10.1016/j.gca.2010.04.067.

[115] T. Saito, T. Hirayama, T. Yamamoto, et Y. Ikuhara, « Lattice strain and dislocations in polished surfaces on sapphire: strain and dislocations in sapphire », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 88, n° 8, p. 2277- 2285, juin 2005, doi: 10.1111/j.1551-2916.2005.00398.x.

[116] S. Johansson, J.-A. Schweitz, K. Peter, et O. Lagerlof, « Surface defects in polished silicon studied by cross-sectional transmission electron microscopy », *J American Ceramic Society*, vol. 72, n° 7, p. 1136- 1139, juill. 1989, doi: 10.1111/j.1151-2916.1989.tb09696.x.

[117] L. Claparède, N. Clavier, N. Dacheux, P. Moisy, R. Podor, et J. Ravaux, « Influence of crystallization state and microstructure on the chemical durability of Cerium-Neodymium mixed oxides », *Inorganic Chemistry*, vol. 50, n° 18, p. 9059- 9072, sept. 2011, doi: 10.1021/ic201269c.

[118] S. Hubert, K. Barthelet, B. Fourest, G. Lagarde, N. Dacheux, et N. Baglan, « Influence of the precursor and the calcination temperature on the dissolution of thorium dioxide », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 297, n° 2, p. 206- 213, août 2001, doi: 10.1016/S0022-3115(01)00604-3.

[119] H. He et D. Shoesmith, « Raman spectroscopic studies of defect structures and phase transition in hyper-stoichiometric UO_{2+x} », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, n° 28, p. 8108, 2010, doi: 10.1039/b925495a.

[120] T. E. Burch, K. L. Nagy, et A. C. Lasaga, « Free energy dependence of albite dissolution kinetics at 80°C and pH 8.8 », *Chemical Geology*, vol. 105, n° 1, p. 137- 162, mars 1993, doi: 10.1016/0009-2541(93)90123-Z.

[121] J. M. S. A. C. Lasaga J. Gapjor, T. E. Burch, K. L. Nagy, « Chemical weathering rate laws and global geochemical cycles », *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 58, p. 2361- 2386, 1994.
[122] J. Cama, J. Ganor, et A. C. Lasaga, « The kinetics of smectite dissolution », *Mineralogical magazine*, vol. 58A, n° 140.
[123] A. S. Taylor, J. D. Blum, et A. C. Lasaga, « The dependence of labradorite dissolution and Sr isotope release rates on solution saturation state », *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 64, n° 14, p. 2389- 2400, juill. 2000, doi: 10.1016/S0016-7037(00)00361-6.
[124] A. C. Lasaga et A. E. Blum, « Surface chemistry, etch pits and mineral-water reactions », *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 50, n° 10, p. 2363- 2379, oct. 1986, doi: 10.1016/0016-7037(86)90088-8.
[125] S. L. Brantley, S. R. Crane, D. A. Crerar, R. Hellmann, et R. Stallard, « Dissolution at dislocation etch pits in quartz », *Geochemica et Cosmochimica Acta*, vol. 50, n° 10, p. 2349- 2361, janv. 1986, doi: 10.1016/0016-7037(86)90087-6.
[126] A. E. Blum, R. A. Yund, et A. C. Lasaga, « The effect of dislocation density on the dissolution rate of quartz », *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 54, n° 2, p. 283- 297, févr. 1990, doi: 10.1016/0016-7037(90)90318-F.
[127] H. He, J. Cao, et N. Duan, « Defects and their behaviors in mineral dissolution under water environment: A review », *Science of The Total Environment*, vol. 651, p. 2208- 2217, févr. 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.10.151.
[128] M. Michaelis, C. Fischer, L. Colombi Ciacchi, et A. Luttge, « Variability of zinc oxide dissolution rates », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 51, n° 8, p. 4297- 4305, avr. 2017, doi: 10.1021/acs.est.6b05732.
[129] Y. Liang, D. R. Baer, J. M. McCoy, J. E. Amonette, et J. P. Lafemina, « Dissolution kinetics at the calcite-water interface », *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 60, n° 23, p. 4883- 4887, déc. 1996, doi: 10.1016/S0016-7037(96)00337-7.
[130] Y. Kuwahara et M. Makio, « In situ AFM study on barite (001) surface dissolution in NaCl solutions at 30 °C », *Applied Geochemistry*, vol. 51, p. 246- 254, déc. 2014, doi: 10.1016/j.apgeochem.2014.10.008.
[131] C. Motzer et M. Reichling, « High resolution study of etch figures on CaF_2 (111) », *Journal of Applied Physics*, vol. 105, n° 6, p. 064309, mars 2009, doi: 10.1063/1.3078774.

Chapitre II.
Matériels et méthodes

Table des matières

II.1. Préparation des échantillons monocristallins orientés de UO_2 86

II.1.a. Fabrication et découpes orientées cristallographiquement des échantillons monocristallins de UO_2 86
II.1.a.i. Histoire de la formation des monocristaux 86
II.1.a.ii. Méthode de découpe orientée 87

II.1.b. Préparation des échantillons pour les différentes expériences de dissolution 90
II.1.b.i. Protocole d'enrobage 91
II.1.b.ii. Protocole d'abrasion / polissage suivi d'une étape de nettoyage 92
II.1.b.iii. Formation d'anfractuosités de dimensions contrôlées (FIB) 93

II.2. Caractérisation des matériaux 95

II.2.a. Géométrie des échantillons 95
II.2.a.i. Lot 1 95
II.2.a.ii. Lot 2 96

II.2.b. Contrôle de l'orientation des faces principales des échantillons 98

II.2.c. Caractérisation de l'état de surface des échantillons avant dissolution 99
II.2.c.i. Echantillons rugueux 99
II.2.c.ii. Echantillons polis 102

II.2.d. Caractérisation de l'état de surface en cours de dissolution 106
II.2.d.i. Description de la méthode dite *operando* 106
II.2.d.ii. Suivi de l'évolution de l'état de surface au cours de la dissolution par MEBE 107
II.2.d.iii. Suivi de l'évolution de l'état de surface au cours de la dissolution par AFM 108

II.2.e. Caractérisation de l'état de surface après dissolution 109
II.2.e.i. Observation en 2D des surfaces par MEB 109
II.2.e.ii. Observations en 3D de la surface par MEB et AFM 111

II.3. Expériences de dissolution : protocoles et méthodes d'analyse 114

II.3.a. Méthodes de détermination des vitesses de dissolution 114
II.3.a.i. Méthode *in situ* : l'ombroscopie 114
II.3.a.ii. Méthode par analyse élémentaire en solution : perte de masse normalisée 119

II.3.b. Conditions d'étude de la dissolution 121
II.3.b.i. Dissolution en conditions « standard » 121
II.3.b.ii. Dissolution en conditions « catalytiques contrôlées » 124

II.3.c. Approche cinétique de la réaction de dissolution de UO_2 en milieu nitrique 129
II.3.c.i. Formalisme des paramètres cinétiques de la réaction auto-catalysée 129
II.3.c.ii. Estimation de la nature du régime cinétique 132
II.3.c.iii. A l'échelle des anfractuosités du solide (pores, fissures) 137

II.4. Conclusion du chapitre 138

Table des figures

Figure II-1. Photographie du cristal de UO_2 nommé l'Africain [2]. 87
Figure II-2. Cristaux de UO_2 appartenant au lot E-1047 [4]. 87
Figure II-3. Montage de diffraction Laue [6]. 88
Figure II-4. Figures de diffraction d'une face de l'échantillon de UO_2 avant (a) et après (b) centrage de la tâche d'index [-100]. Monocristal de UO_2 fixé sur la tête goniométrique rotative (c) [2]. 89
Figure II-5. Scie à fil (a) et tronçonneuse à disque (b) utilisées pour la découpe des monocristaux [2]. 90
Figure II-6. Echantillons orientés du lot 1 (a) et (b) et du lot 2, une des tranches arrivées du JRCK (c) et après découpes à l'ICSM (d). 90
Figure II-7. Photo et image enregistrée au macroscope pour l'échantillon (110)-2 enrobé (lot 2). 91
Figure II-8. Suivi de l'état de surface de l'échantillon (100)-8 (lot 1) : avant (a) et après (b) polissage. 93
Figure II-9. Schéma des découpes réalisées par FIB (a) et image enregistrée par microscopie électronique à balayage avec un détecteur d'électrons secondaires de la zone 1 (b). 94
Figure II-10. (a) Image par macroscope de l'échantillon (110)-2 à l'issue du polissage et (b) image binarisée avec SIP2D. 97
Figure II-11. Diagrammes de diffraction X de trois monocristaux de UO_2 orientés après polissage, surface de l'échantillon (100)-8 en vert, de l'échantillon (110)-8 en bleu et de l'échantillon (111)-8 en rouge. Diffractogramme X d'une poudre de UO_2 utilisée comme référence. 98
Figure II-12. Images MEB enregistrées avec le détecteur d'électrons secondaires (SE) de la surface de l'échantillon 100-6 au grandissement ×25000 (5,12×4,42 µm²) avant (a) et après (b) polissage mécanique à la silice colloïdale. 102
Figure II-13. Observation par MEB des surfaces polies, avec le détecteur SE (haut) et avec le détecteur BSE (bas) des trois échantillons orientés : (100)-6 (a), (110)-8 (b) et (111)-6 (c). 103
Figure II-14. Observation des surfaces polies par MEB, avec le détecteur BSE (gauche) et par AFM (droite) pour les échantillons orientés (110)-8 (a) et (111)-6 (b). 105
Figure II-15. Exemple de résultat obtenu à l'issue de la méthode de seuillage avec Image J révélant en 2D les bords des surfaces développées par la dissolution pour l'échantillon (100)-2. 110
Figure II-16. (a) Image MEB « macro » obtenue pour l'échantillon rugueux (110)-3 après dissolution ; et (b) après seuillage des anfractuosités par Image J. 111
Figure II-17. Image de l'ombre de l'échantillon (110)-6 enregistrée ar microscope optique avant dissolution avec un grossissement de × 10. Le retrait suit la direction des ↓. La largeur de l'image de l'échantillon observé *L* est également représentée. 115
Figure II-18. Schéma du montage expérimental utilisé pour les mesures de vitesses de dissolution par ombroscopie, constitué d'un zoom sur la cellule de dissolution utilisée et du positionnement de l'échantillon monocristallin. 117
Figure II-19. Zoom sur une partie des images obtenues par ombroscopie (objectif × 10) pour différentes durées de dissolution de l'échantillon (110)-6 dans de l'acide nitrique 4 $mol.L^{-1}$ à température ambiante, (a) t = 0 j ; (b) t = 4 j et 4 h ; (c) t = 8 j et (s) t = 12 j et 4 h. 119
Figure II-20. Schéma en coupe du dispositif expérimental pour réaliser les expériences de dissolution en conditions statiques agitées. 123
Figure II-21. Schéma en coupe du dispositif expérimental pour réaliser les expériences de dissolution en conditions dynamiques agitées et photographie du montage. 124

Figure II-22. Bouteille d'alimentation et récupération du montage de dissolution dynamique agitée contenant de l'acide nitrique utilisé pour la pré-dissolution du cuivre et la dissolution d'un échantillon monocristallin enrobé. 126
Figure II-23. Photographie du montage d'étude de la dissolution par ombroscopie adapté à la dissolution d'un monocristal orienté de UO_2 en conditions catalytiques contrôlées. Dispositif introduit sous une sorbonne aspirante au sein de l'installation Atalante. 128
Figure II-24. Variation de la réactivité obtenue pour une réaction autocatalysée en fonction de la concentration relative d'acide nitrique pour différentes valeurs de facteurs d'accélération 131

Index des tableaux

Tableau II-1. Masse des échantillons du lot 1 (g), dimensions (longueur × largeur × épaisseur), aire totale des 6 faces de l'échantillon ($S_{géo}^{tot}$, m²) et aire de l'une des 2 faces principales ($S_{géo}$, m²). 96
Tableau II-2. Masse des échantillons (g) du lot 2 et aire de la face orientée non enrobée (m²)..... 97
Tableau II-3. Ensemble des caractéristiques de la surface des échantillons rugueux avant leur mise en dissolution. 101
Tableau II-4. Ensemble des caractéristiques surfaciques de trois échantillons polis avant mise en dissolution. 105
Tableau II-5. Récapitulatif des propriétés des échantillons et des méthodes de suivi mises en œuvre. 113
Tableau II-6. Récapitulatif des expériences de dissolution réalisées dans HNO_3 2 mol.L^{-1} et à température ambiante..... 122
Tableau II-7. Récapitulatif des expériences de dissolution réalisées dans HNO_3 4 mol.L^{-1} et à température ambiante..... 122
Tableau II-8. Dimensions des montages de dissolution employés et paramètres hydrodynamiques calculés pour les différents montages pour $n_1 = n_2 = 3{,}5$; $p = 1$; $\mu_H = 3$: $\mu_Z = 1$; $C_0 = 2000$ mol.m^{-3} et $C_{Z,M} = 30$ mol.m^{-3}. 137
Tableau II-9. Récapitulatif des conditions de dissolution et des méthodes d'études employées..... 139

Dans ce chapitre, l'ensemble des méthodes mises en œuvre dans ce travail sont décrites. Les méthodes expérimentales concernent à la fois la préparation des échantillons, leur caractérisation, et l'étude de leur dissolution en milieu nitrique. Les méthodes d'exploitation des résultats obtenus sont également détaillées.

II.1. Préparation des échantillons monocristallins orientés de UO_2

Cette première partie présente l'histoire de la fabrication de ces échantillons particuliers puis décrit leur préparation en vue de la réalisation d'expériences de dissolution. Les échantillons monocristallins orientés de UO_2 nous ont été fournis par Philippe Raison du département de sécurité nucléaire au Joint Research Center (JRC) de Karlsruhe.

I.4.a. Fabrication et découpes orientées cristallographiquement des échantillons monocristallins de UO_2

Les échantillons étudiés dans ces travaux proviennent de deux lots différents. Le premier lot a été transmis au laboratoire de l'installation d'Atalante en amont de ces travaux de thèse tandis que le second lot est parvenu à l'ICSM à la fin de la première année de thèse. Les conditions de formation des monocristaux avant découpes sont présentées ci-dessous.

II.1.a.i. Histoire de la formation des monocristaux

II.1.a.i.1. Lot 1

Le premier lot d'échantillons provient de la découpe d'un monocristal unique de UO_2 pesant 98 g, nommé l'Africain en raison de son lieu de formation (**Figure 0-1**). En effet, ce monocristal a été synthétisé il y a une trentaine d'années en Afrique du Sud par Du Plessis [1]. La méthode de synthèse n'est pas totalement certifiée, mais il s'agit probablement d'une fusion suivie d'un refroidissement lent de dioxyde d'uranium. Le cristal a été utilisé à plusieurs reprises pour effectuer des expériences de diffusion/diffraction de neutrons. Une quantité négligeable d'impuretés y est présente.



Figure 0-1. Photographie du cristal de UO_2 nommé l'Africain [2].

II.1.a.i.2. Lot 2

Les échantillons du second lot proviennent de découpes de 4 cristaux, faisant tous partie d'un lot nommé E-1047. Ils se sont formés lors de la simulation d'un accident nucléaire grave. En effet dans les années 80, environ 100 kg de UO_2 appauvri ont été fondus dans le cadre d'un essai visant à améliorer la sûreté des réacteurs nucléaires. Suite à un refroidissement lent, des blocs monocristallins ont été obtenus (**Figure 0-2**). Des impuretés en silicium, en tungstène et en fer d'environ 1000, 300 et 60 ppm, respectivement sont présentes [3].



Figure 0-2. Cristaux de UO_2 appartenant au lot E-1047 [4].

II.1.a.ii. Méthode de découpe orientée

L'un des objectifs de ces travaux de thèse réside dans l'étude de l'impact de l'orientation cristalline sur les vitesses de dissolution de UO_2 en milieu nitrique. C'est pourquoi, il a tout d'abord été nécessaire de disposer d'échantillons monocristallins de UO_2 dont l'orientation cristalline des faces est connue. De plus, il a été décidé que les faces orientées devaient correspondre à des plans caractéristiques de la structure fluorine, à savoir les familles de plans {100}, {110} et {111}. Lors des découpes, l'orientation des faces des échantillons a été réalisée grâce à la méthode de diffraction Laue.

II.1.a.ii.1. La diffraction Laue [5]

Lorsqu'un cristal immobile est placé sous un faisceau de rayons X polychromatique, un phénomène de diffraction peut être observé en mode transmission et/ou réflexion (**Figure 0-3**). La figure de diffraction Laue obtenue est une image composée d'un ensemble de taches représentant toutes les directions de l'espace réciproque du cristal étudié. Ainsi chaque tache de diffraction correspond à une famille de plans cristallins de la structure du cristal. Il est alors possible d'indexer les taches de diffraction, c'est-à-dire de retrouver leur correspondance en terme de [hkl]. Cette indexation a été réalisée au JRC Karlsruhe à l'aide du logiciel OrientExpress.

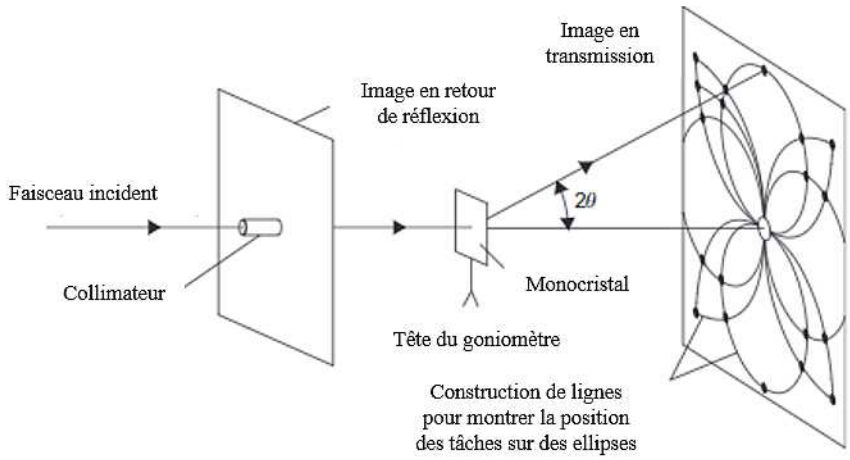


Figure 0-3. Montage de diffraction Laue [6].

II.1.a.ii.2. Découpes orientées des échantillons

Le cristal est tout d'abord fixé sur une tête goniométrique, puis une première mesure de diffraction Laue est réalisée. Une fois les différentes taches indexées à l'aide du logiciel, la tache correspondante à la famille de plans cristallins désirée à la surface du solide est repérée. L'objectif va être de faire pivoter l'échantillon, grâce à la tête goniométrique, afin que la tache visée se retrouve au centre de la figure de diffraction (**Figure 0-4**).

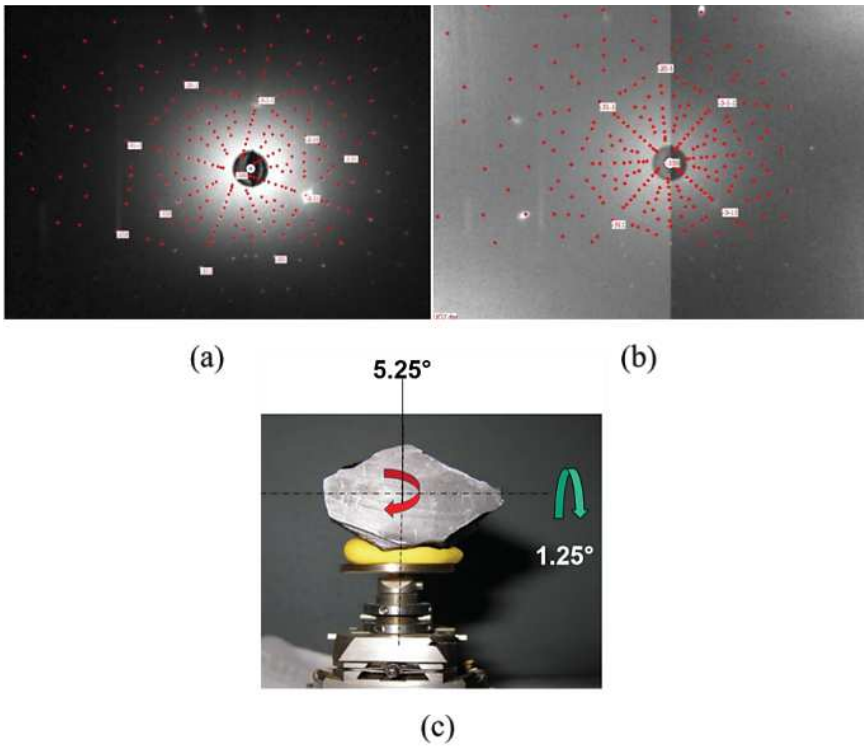


Figure 0-4. Figures de diffraction d'une face de l'échantillon de UO_2 avant (a) et après (b) centrage de la tâche d'index [-100]. Monocristal de UO_2 fixé sur la tête goniométrique rotative (c) [2].

Une fois la tache principale centrée, l'échantillon est ensuite placé sur un support adapté à la phase de découpe. Les deux techniques de découpe employées sont la scie à fil et la scie à disque. Les différentes découpes ont été réalisées par Daniel Bouexière du JRCK. Après découpe des faces parallèles aux plans cristallins désirés, l'orientation est à nouveau contrôlée. Des ajustements peuvent être alors effectués. Pour l'ensemble des échantillons découpés selon trois familles de plans cristallins {100}, {110} et {111}, les orientations de chaque surface dévient au maximum d'un angle d'environ 1°.

Chacune des faces des échantillons du lot 1 ont été orientées. Les monocristaux se présentent sous la forme de plaquettes rectangulaires millimétriques et centimétriques. Les expériences de dissolution ont été réalisées avec les échantillons millimétriques. Par ailleurs, les échantillons centimétriques développent une surface suffisamment grande pour mener des expériences de caractérisation de surface comme la diffraction des rayons X (DRX).

Quant au second lot, une tranche de plusieurs grammes de chaque cristal a été découpée. **Les deux faces principales sont orientées tandis que les tranches présentent une orientation irrégulière.** Une fois parvenus à l'ICSM, chaque cristal a été découpé par Renaud Podor à la tronçonneuse à disque pour aboutir aux échantillons finaux (**Figure 0-6**).



(a) (b)

Figure 0-5. Scie à fil (a) et tronçonneuse à disque (b) utilisées pour la découpe des monocristaux [2].

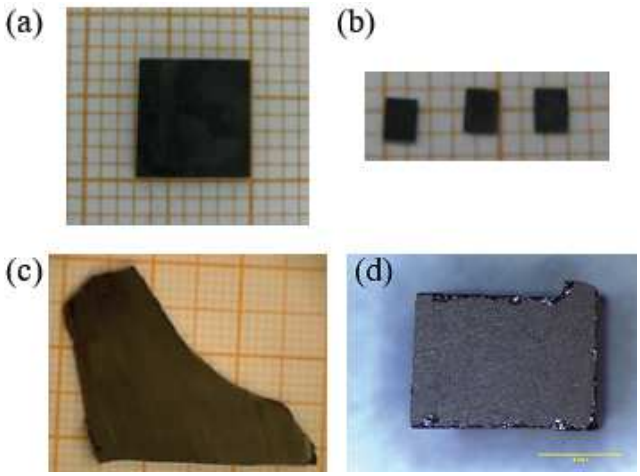


Figure 0-6. Echantillons orientés du lot 1 (a) et (b) et du lot 2, une des tranches arrivées du JRCK (c) et après découpes à l'ICSM (d).

I.4.b. Préparation des échantillons pour les différentes expériences de dissolution

Compte tenu de la rareté de tels échantillons, ces derniers ont été précieusement enveloppés dans du papier absorbant et stockés individuellement afin de limiter les chocs lors de leur transport. Par ailleurs, avant ou entre les expérimentations, ils ont été conservés dans une boîte à gant de stockage.

Dans ces travaux de thèse, l'étude de la dissolution d'une surface orientée spécifique a été rendue possible grâce à l'enrobage des échantillons. De plus, la dissolution de monocristaux orientés présentant différents états de surface, rugueux ou lisse, a été étudiée. C'est pourquoi, des méthodes d'abrasion et de polissage ont été mises en œuvre. Pour finir, une expérience

dédiée à l'étude de l'évolution de défauts microstructuraux en cours de dissolution a nécessité la création d'anfractuosités de dimensions contrôlées, anfractuosités simulant la présence de défauts microstructuraux (fissures, joints de grains, pores). L'ensemble de ces protocoles de préparation est présenté par la suite.

I.4.b.i. Protocole d'enrobage

Des expériences de dissolution ont été menées sur des échantillons présentant plusieurs faces orientées en contact avec le milieu de dissolution (échantillons du lot 1). En revanche, les échantillons du lot 2 présentent des faces dont l'aire est faible, de surface irrégulière et d'orientation inconnue. C'est pourquoi cinq des six faces ont été enrobées afin qu'elles ne participent pas au relâchement d'uranium au cours de la dissolution. L'enrobage a été réalisé avec un mélange de résine EpoFix (Struers) et d'un durcissant (Struers) dans des proportions massiques de 8 pour 3. La face d'intérêt de l'échantillon étudié a été placée vers le bas, au centre d'un moule en plastique. La résine fraîche a ensuite été coulée en plusieurs fois. Après chaque dépôt de résine fraîche, le moule a été mis 2 minutes à l'étuve à 90 °C afin de diminuer la viscosité de la résine et de favoriser sa répartition autour de l'échantillon. Une fois sorti de l'étuve, le moule a été placé dans une pompe à vide pendant quelques minutes, afin de « dégazer » la résine et limiter ainsi la formation de bulles lors de l'étape de séchage. Après 3 cycles de coulée de résine, 12 heures de séchage ont été nécessaires pour obtenir un plot de résine solide d'environ 1 cm de hauteur. Cette étape d'enrobage génère une fine couche de résine sur la surface orientée étudiée, c'est pourquoi une étape de polissage mécanique s'est avérée nécessaire (**Figure 0-7**).

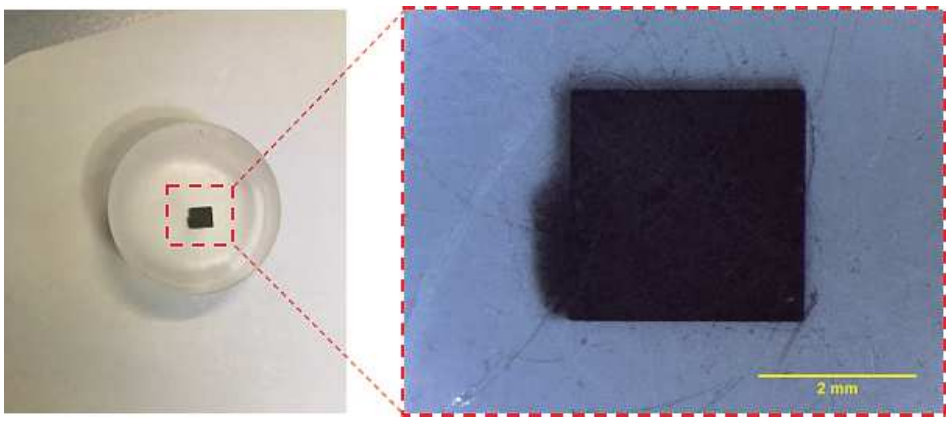


Figure 0-7. Photo et image enregistrée au macroscope pour l'échantillon (110)-2 enrobé (lot 2).

I.4.b.ii. Protocole d'abrasion/polissage suivi d'une étape de nettoyage

L'avant-dernière étape relative à la préparation d'un échantillon enrobé consiste à retirer la fine couche de résine déposée sur la face d'intérêt de l'échantillon qui se trouvera au contact avec le milieu de dissolution. Pour cela, une abrasion est tout d'abord réalisée grâce à un disque de polissage présentant une taille de grains de 15 µm (Struers SiC Foil #1200). Sous une légère pression, le plot est déplacé manuellement « en forme de huit » sur le disque durant une trentaine de secondes. Cette méthode suffit à enlever l'excédent de résine sur la surface d'intérêt. L'immersion de l'échantillon dans l'eau, puis dans l'éthanol, et de nouveau dans l'eau permet d'éliminer toute trace de résine.

La suite de la préparation de l'échantillon dépend de l'état de surface initial souhaité pour les expériences de caractérisation et de dissolution. Des expériences de dissolution ont été menées sur les échantillons ainsi débarrassés de la résine, il s'agit des échantillons qualifiés de « rugueux », dans la suite de ce manuscrit. En revanche, pour tous les échantillons dits « lisses », le protocole de polissage suivant a été appliqué. Il a consisté en un polissage mécanique, réalisé par l'emploi d'une polisseuse et d'une succession de disques présentant des tailles de grains décroissantes. Le premier disque utilisé présentait une taille de grains de 10 µm et le second de 5 µm (Struers SiC Foil # 2000 et # 4000). Chaque disque a été utilisé successivement pendant 1 min sans rotation automatique de la polisseuse. Le plot a été maintenu manuellement sous une pression légère. Ensuite, le polissage sur support tissu après application d'une pâte de poudre de diamant (1 µm) (Struers DP-Stick P) a été réalisé pendant 2 minutes à une vitesse de rotation de 200 rpm. Une immersion de l'échantillon a été effectuée dans de l'eau puis dans de l'éthanol durant 30 secondes en présence d'ultra-sons (US). Enfin, la dernière étape du polissage a été réalisée à l'aide de silice colloïdale (Struers OP-U Suspension) durant une minute à 100 rpm. Le nettoyage de l'échantillon a été réalisé par deux lavages successifs dans de l'éthanol sous US pendant 30 secondes, afin d'éliminer toute trace de silice colloïdale. Des rayures peuvent se former à chaque étape de polissage. Si leur nombre devenait trop important, le protocole de polissage, à partir du disque de 10 µm, a été réitéré.

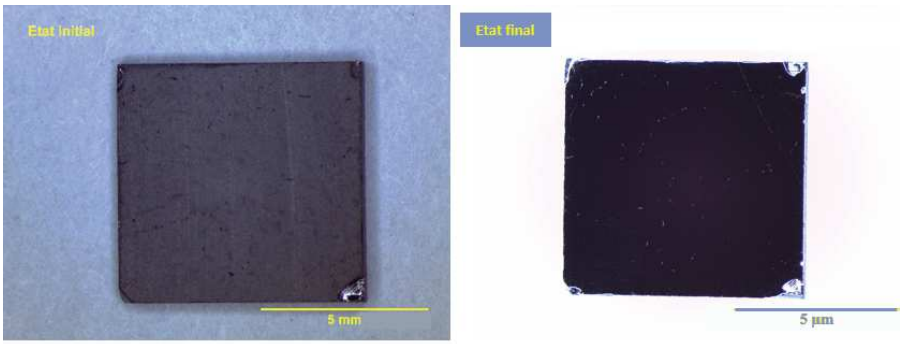


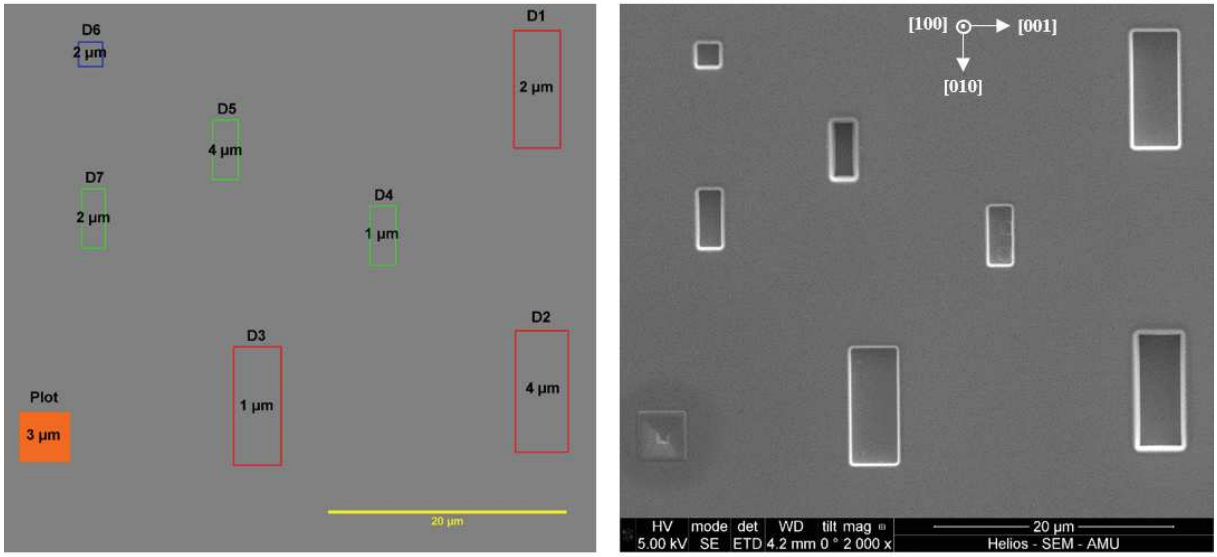
Figure 0-8. Suivi de l'état de surface de l'échantillon (100)-8 (lot 1) : avant (a) et après (b) polissage.

Avant chaque test de dissolution ou chaque observation de la surface, le nettoyage de la surface d'intérêt a été réalisé à l'aide d'eau savonneuse suivi d'un rinçage avec de l'eau distillée, puis de l'éthanol et enfin suivi d'un séchage avec de l'air comprimé.

I.4.b.iii. Formation d'anfractuosités de dimensions contrôlées (FIB)

Dans le cadre de l'étude de l'évolution de défauts microstructuraux (pores, fissures, joints de grains) au cours de la dissolution en milieu nitrique, des anfractuosités de dimensions contrôlées (longueur × largeur × profondeur) ont été fabriquées par le biais d'une sonde ionique focalisée (*focused ion beam,* FIB, FEI) sur une surface orientée initialement polie. La technique du FIB est habituellement utilisée pour la microfabrication de circuits intégrés de semi-conducteurs ou encore la préparation de lames minces pour observations spécifiques par microscopie électronique par transmission (MET). Cette technique repose sur la génération d'ions accélérés, communément de ions de gallium, focalisés grâce à des lentilles électrostatiques. Dans le cadre de ce travail, les défauts ont été fabriqués par Martiane Cabié de l'Université d'Aix-Marseille.

L'échantillon retenu pour cette expérience est nommé (100)-6. Il fait partie du lot 1, dont l'ensemble de ses faces est orienté selon la famille de plans cristallins {100}. Ces derniers sont de trois types (**Figure 0-9**) : les défauts nommés D1, D2 et D3 ont pour dimensions (10 × 4) µm, les défauts parallélépipédiques D4, D5 et D7 ont des dimensions (5 × 2) µm et le défaut cubique D6 a pour dimensions (2 × 2) µm. En plus des défauts, un pore de dimensions (2 × 2) µm a été créé puis rempli de platine afin d'obtenir une hauteur de référence au sein de l'échantillon. La profondeur de chaque anfractuosité est reportée sur la **Figure 0-9**.



(a) (b)

Figure 0-9. Schéma des découpes réalisées par FIB (a) et image enregistrée par microscopie électronique à balayage avec un détecteur d'électrons secondaires de la zone 1 (b).

Tout d'abord, l'échantillon a été poli puis nettoyé selon le protocole précédemment décrit. Ensuite l'état de surface a été contrôlé par microscopie électronique à balayage (MEB). Dans le même temps, deux zones de découpes FIB ont été préalablement repérées. Une fois sous vide dans la chambre du FIB, les bords de l'échantillon ont été alignés avec le cadre de l'image, afin que les bords des défauts soient orientés selon le plan (100). Par la suite, une étape de calibrage entre les paramètres du faisceau d'ions, *i.e.* le voltage et la durée de fonctionnement, et la profondeur de creusement a été réalisée. Des défauts ont ensuite été fabriqués un par un selon le schéma représenté sur la **Figure 0-9**. Pour finir, le remplissage du plot a été réalisé pour les deux zones et l'homogénéité du remplissage a été vérifiée pour celui de la zone 2. L'utilisation d'un vernis contenant du platine a permis d'assurer la bonne conductivité des charges au sein de la chambre du FIB. Pour certains défauts, il n'a pas été possible de retirer toutes les traces de ce vernis malgré de multiples tentatives de nettoyage.

I.5. Caractérisation des matériaux

L'étude bibliographique a révélé l'importance de l'étape de caractérisation du solide pour la compréhension de son comportement lors de la dissolution. C'est pourquoi différentes méthodes de caractérisation des échantillons ont été employées dans ce travail en amont, en aval et en cours de dissolution.

I.5.a. Géométrie des échantillons

La détermination de la surface géométrique initiale de chaque échantillon est essentielle. Cette dernière a été déterminée de différentes manières en fonction du lot d'échantillons.

I.5.a.i. Lot 1

La dénomination des échantillons repose sur l'orientation de leurs faces principales et sur le numéro de l'expérience de dissolution. Les dimensions des échantillons (longueur L, largeur l et épaisseur e) sont reportées dans le **Tableau 0-1**. Elles ont été déterminées à l'aide d'un macroscope optique (Leica, logiciel Las V3.8) muni d'un objectif × 2 pour les échantillons les plus grands ou à l'aide un microscope optique muni d'un objectif × 5 pour les échantillons les plus petits. Une mire millimétrique a été employée dans les deux cas afin de quantifier le rapport entre le nombre de pixels et la distance mesurée en millimètres. Chaque dimension a été mesurée 10 fois grâce à l'outil de mesure du logiciel de traitement d'image Image J. La précision de chaque dimension est de l'ordre du dixième de millimètre.

Tableau 0-1. Masse des échantillons du lot 1 (g), dimensions (longueur × largeur × épaisseur), aire totale des 6 faces de l'échantillon ($S_{géo}^{tot}$, m²) et aire de l'une des 2 faces principales ($S_{géo}$, m²).

Echantillons	Masse (g) ± 0,001	$L \times l \times e$ (mm) ± 0,1	$S_{géo}^{tot}$ (m²)	$S_{géo}$ (m²)
(100) – 4	0,020	1,8 × 1,4 × 0,7	$(9{,}74 \pm 0{,}01) \times 10^{-6}$	$(2{,}64 \pm 0{,}01) \times 10^{-6}$
(110) – 4	0,012	1,5 × 1,2 × 0,6	$(6{,}93 \pm 0{,}04) \times 10^{-6}$	$(1{,}83 \pm 0{,}02) \times 10^{-6}$
(111) – 4	0,023	1,9 × 1,2 × 0,8	$(9{,}88 \pm 0{,}01) \times 10^{-6}$	$(2{,}40 \pm 0{,}01) \times 10^{-6}$
(100) – 5	0,020	1,8 × 1,4 × 0,7	$(9{,}73 \pm 0{,}01) \times 10^{-6}$	$(2{,}64 \pm 0{,}01) \times 10^{-6}$
(110) – 5	0,012	1,5 × 1,2 × 0,6	$(6{,}90 \pm 0{,}04) \times 10^{-6}$	$(1{,}83 \pm 0{,}02) \times 10^{-6}$
(111) – 5	0,023	1,9 × 1,2 × 0,8	$(9{,}78 \pm 0{,}01) \times 10^{-6}$	$(2{,}37 \pm 0{,}01) \times 10^{-6}$
(100) – 6	0,018	1,8 × 1,4 × 0,6	$(9{,}04 \pm 0{,}01) \times 10^{-6}$	$(2{,}58 \pm 0{,}01) \times 10^{-6}$
(110) – 6	0,014	1,6 × 1,3 × 0,6	$(7{,}73 \pm 0{,}03) \times 10^{-6}$	$(2{,}08 \pm 0{,}03) \times 10^{-6}$
(111) – 6	0,021	1,8 × 1,3 × 0,8	$(9{,}62 \pm 0{,}01) \times 10^{-6}$	$(2{,}34 \pm 0{,}01) \times 10^{-6}$
(100) – 8	0,360	7,1 × 7,0 × 0,6	$(1{,}2 \pm 0{,}1) \times 10^{-4}$	$(4{,}97 \pm 0{,}02) \times 10^{-5}$
(110) – 8	0,292	9,8 × 4,8 × 0,6	$(1{,}10 \pm 0{,}08) \times 10^{-4}$	$(4{,}66 \pm 0{,}06) \times 10^{-5}$
(111) – 8	0,332	5,9 × 5,8 × 0,9	$(9 \pm 1) \times 10^{-5}$	$(3{,}46 \pm 0{,}06) \times 10^{-5}$
(111) – 9	0,015	1,9 × 1,2 × 0,7	$(9{,}24 \pm 0{,}01) \times 10^{-6}$	$(2{,}40 \pm 0{,}01) \times 10^{-6}$

I.5.a.ii. Lot 2

Tout comme pour le précédent lot, la dénomination des échantillons repose sur l'orientation de la face principale et sur le numéro de l'expérience de dissolution correspondante. L'intégralité des échantillons de ce lot a été enrobée. Les échantillons ont été pesés avant enrobage. L'aire de la face non enrobée a été ensuite mesurée pour les échantillons polis à l'aide du logiciel de traitement d'image SIP2D, développé par le CEA et l'ICSM, ou pour les échantillons rugueux à l'aide du macroscope et du logiciel Image J.

Le logiciel SIP2D permet de déterminer le nombre de pixels de l'image correspondant à l'échantillon et ainsi de remonter, grâce à la surface d'un pixel, à l'aire géométrique de l'échantillon ($S_{géo}$ m²). Pour une image en format 8-bit, à chaque pixel de l'image correspond un niveau de gris compris entre 0 (pixel noir) et 255 (pixel blanc). Lorsque la différence de contraste entre l'échantillon et le fond est importante, il est facile de définir une valeur seuil de gris au-delà de laquelle tous les pixels appartiennent à l'échantillon. Après binarisation de l'image, l'aire de ces pixels (en blanc sur la **Figure 0-10**) correspond à l'aire totale de la face orientée de l'échantillon.

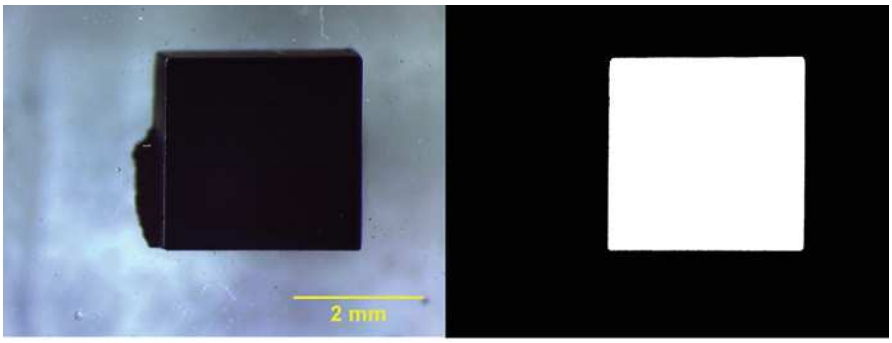


Figure 0-10. (a) Image par macroscope de l'échantillon (110)-2 à l'issue du polissage et (b) image binarisée avec SIP2D.

Pour les échantillons polis, la valeur seuil est fixée manuellement. Pour les échantillons rugueux, le contraste échantillon/résine n'était pas suffisant pour déterminer franchement une valeur seuil que ce soit manuellement ou automatiquement (différentes méthodes de seuillage ont été testées : maximum/minimum, Otsu, Yen etc…). Ainsi, à partir d'images enregistrées par macroscopie optique, les contours de chaque échantillon rugueux ont été tracés manuellement (10 fois) avec le logiciel ImageJ. L'aire des formes tracées est ensuite déterminée par l'option *Analyze* / *Measure* de ImageJ. Les dimensions et les surface déterminées sont présentées dans le **Tableau 0-2**.

Tableau 0-2. Masse des échantillons (g) du lot 2 et aire de la face orientée non enrobée (m²).

Echantillons	Masse (g) ± 0,001	$S_{géo}$ (m²)
(100) – 1	0,212	$(1{,}27 \pm 0{,}01) \times 10^{-5}$
(110) – 1	0,207	$(8{,}3 \pm 0{,}2) \times 10^{-6}$
(111) – 1	0,240	$(1{,}09 \pm 0{,}01) \times 10^{-5}$
(100) – 2	0,191	$(1{,}13 \pm 0{,}01) \times 10^{-5}$
(110) – 2	0,210	$(8{,}8 \pm 0{,}02) \times 10^{-6}$
(111) – 2	0,223	$(1{,}00 \pm 0{,}01) \times 10^{-5}$
(100) – 3	0,286	$(1{,}3 \pm 0{,}1) \times 10^{-5}$
(110) – 3	0,207	$(8{,}9 \pm 0{,}3) \times 10^{-6}$
(111) – 3	0,276	$(1{,}2 \pm 0{,}1) \times 10^{-5}$
(100) – 7	0,312	$(1{,}6 \pm 0{,}1) \times 10^{-5}$
(110) – 7	0,207	$(8{,}2 \pm 0{,}2) \times 10^{-6}$
(111) – 7	0,275	$(1{,}2 \pm 0{,}1) \times 10^{-5}$
(111) – 10	0,285	$(1{,}3 \pm 0{,}1) \times 10^{-5}$

I.5.b. Contrôle de l'orientation des faces principales des échantillons

L'étape de polissage peut entrainer une perte de l'orientation des surfaces. C'est pourquoi nous avons procédé à l'analyse par diffraction des rayons X (DRX) de trois échantillons du lot 1 dont la surface a été préalablement polie. Il s'agit des échantillons (hkl)-8 (**Tableau 0-1**). Les diffractogrammes X ont été collectés grâce à un diffractomètre Bruker D8-Advance muni d'un détecteur LynxEye dans une géométrie de réflexion utilisant une source de rayons X dont la longueur d'onde est $K_{\alpha 1,2}$ du cuivre (λ = 1,5418 Å). Les analyses ont été réalisées à température ambiante pour un domaine angulaire allant de 10° à 100° (2θ) avec un pas de 0,0257 et pendant une durée de comptage total de 2 heures. Les diffractogrammes X des faces principales des trois monocristaux ainsi qu'un diffractogramme de poudre de UO_2 sont présentés sur la **Figure 0-11**.

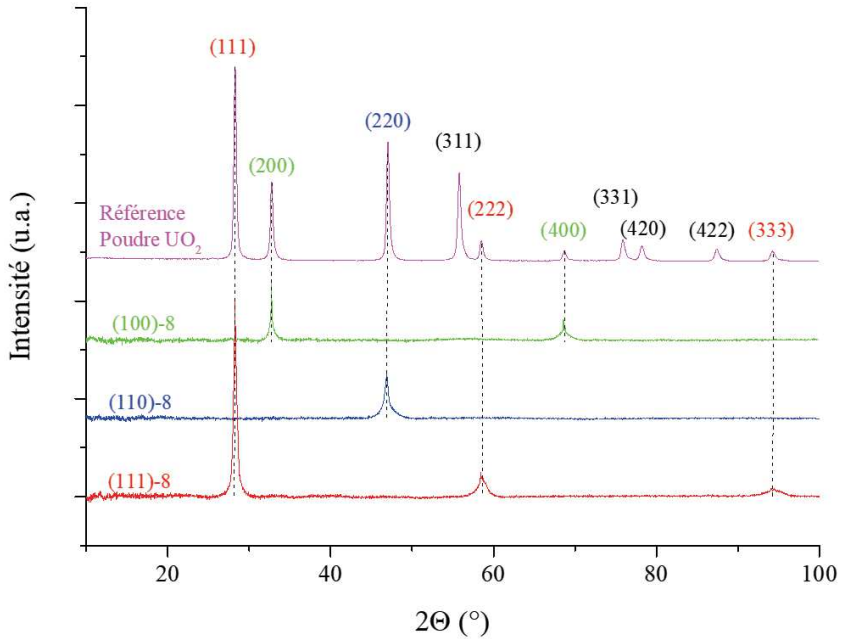


Figure 0-11. Diagrammes de diffraction X de trois monocristaux de UO_2 orientés après polissage, surface de l'échantillon (100)-8 en vert, de l'échantillon (110)-8 en bleu et de l'échantillon (111)-8 en rouge. Diffractogramme X d'une poudre de UO_2 utilisée comme référence.

Le diagramme DRX de chaque échantillon présente uniquement les pics caractéristiques de la structure de UO_2. Il démontre l'absence de phase secondaire. Le paramètre de maille de l'ensemble des échantillons a été évalué à 5,469(4) Å. Cette valeur correspond à la moyenne du paramètre de maille déterminé pour chacun des 6 pics : 2 pour l'échantillon (100)-8, 1 pour l'échantillon (110)-8 et 3 pour l'échantillon (111)-8. Grâce au logiciel Eva de Bruker, la valeur 2θ correspondante au barycentre de chaque pic a été déterminée. Ensuite, les distances inter-

réticulaires d_{hkl} de chaque pic ont été évaluées. Enfin, le paramètre de maille a de chaque pic a été estimé à partir de l'équation **Eq. 0-1** :

$$a = d_{hkl} \times \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \qquad \textbf{Eq. 0-1}$$

La valeur du paramètre de maille a du dioxyde d'uranium a été réévaluée par Leinders *et al.* [7] pour des pastilles denses (≈ 97 %) frittées sous atmosphère réductrice. De plus, seuls les pics correspondant à l'orientation attendue sont observables. La forme particulière des pics DRX obtenus pour les monocristaux peut être attribuée à deux phénomènes. Tout d'abord, le phénomène nommé « *flat plate* » qui est un artefact bien connu de l'analyse DRX d'échantillons massifs. En outre, la forme du pic peut être causée par le phénomène de « structure en mosaïque ». En effet, dans un cristal réel, la structure est composée de multiples petits blocs, d'une taille moyenne de 1000 Å. Chaque bloc est légèrement désorienté par rapport aux autres. L'angle maximal de désorientation entre chaque bloc peut atteindre 1°. Ainsi, si l'angle de désorientation est ε, chaque bloc peut diffracter pour un angle de rayons incidents compris entre θ et θ + ε [8]. Cette analyse DRX confirme que **l'étape de polissage n'a pas modifié significativement l'orientation des faces des échantillons**.

I.5.c. Caractérisation de l'état de surface des échantillons avant dissolution

Avant la mise en dissolution des monocristaux orientés de UO_2, la caractérisation de leur état de surface est fondamentale. Les techniques employées sont diverses en fonction de l'état de surface initial des échantillons, rugueux ou lisse. Les méthodes de détermination des différents paramètres de surface, comme la surface développée et la rugosité, sont présentées ci-dessous.

I.5.c.i. Echantillons rugueux

L'état de surface de chaque échantillon rugueux a fait l'objet d'un point zéro avant sa mise en dissolution afin d'estimer de manière juste l'aire de l'interface solide/solution. Pour cela, la microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée (FEI Quanta 200) afin de permettre la reconstruction de la surface du solide en 3 dimensions.

I.5.c.i.1 Protocole de prise d'images inclinées et de repérage de zones spécifiques

La première observation de la surface a été réalisée directement par MEB sans prise d'image, grâce à un détecteur d'électrons secondaires (SE) en conditions de vide poussé, à une distance de travail de 6 mm et sous une tension de 30 kV. Cette première étape a permis

d'observer globalement l'état de surface de l'échantillon et ainsi de pouvoir choisir trois zones représentatives de l'ensemble de la surface de l'échantillon. Des images d'une taille de 2048 × 1887 pixels de chacune de ces zones ont été enregistrées avec un grandissement de ×2500 (50,80 × 43,85 µm²) et selon trois angles différents (-10° ; 0° ; 10°), selon le protocole de prises d'images inclinées ou stéréoscopiques développé par Podor *et al.* [9]. De plus, pour les échantillons du lot 1, (hkl)-4, une zone d'intérêt (ou ROI, *Region of interest*) a été repérée grâce à la prise d'images à différents grandissements s'étendant de × 500 à × 20000 en vue du suivi de son évolution topographique en cours de dissolution.

I.5.c.i.2 Traitement d'images et reconstructions 3D

Les images stéréoscopiques ont ensuite été compilées (*Image* / *Stacks*), puis pré-alignées grâce à la méthode SIFT du logiciel de traitement d'images Image J [10] (option *Plugins* / *Registration* / *Linear stack alignement with SIFT*). A partir de ces trois images de la même zone et du logiciel commercial Mex Alicona [11], une reconstruction en 3 dimensions de la zone d'intérêt a été obtenue. Un plan de référence coupant la reconstruction 3D à la hauteur *z* a été défini afin que la matière soit répartie équitablement au-dessus et au-dessous de ce plan.

Une fois la reconstruction 3D obtenue, la texture de la surface a été caractérisée via la détermination de paramètres topographiques (option *SurfaceTextureMeasurement* - *Surface Texture*), tels que la hauteur maximale de la surface (S_Z en µm), la moyenne arithmétique de la rugosité surfacique (S_a en nm) et le rapport d'aire interfaciale développée (*Sdr* en %). Ces paramètres surfaciques sont définis suivant la norme ISO 25178-2 [12] comme suit.

$$S_a = \frac{1}{A} \times \iint_A |z(x,y)|\, dxdy \qquad \textbf{Eq. 0-2}$$

$$S_z = S_p + S_v \qquad \textbf{Eq. 0-3}$$

$$Sdr = \frac{1}{A} \times \left[\iint_A \left(\sqrt{\left[1+\left(\frac{\partial z(x,y)}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial z(x,y)}{\partial y}\right)^2\right]} - 1 \right) dxdy \right] = \frac{S_{corr}(t_0) - S_{géo}}{S_{géo}} \times 100 \qquad \textbf{Eq. 0-4}$$

où A correspond à l'aire projetée de l'image reconstruite (m²), S_P est la hauteur du point le plus élevé de la reconstruction (nm), S_v est la hauteur du point le plus profond de la reconstruction (nm) et $S_{corr}(t_0)$ correspond à l'aire corrigée de l'interface solide/ solution prenant en compte la topographie initiale (m²).

Les paramètres topographiques, présentés dans le **Tableau 0-3**, ont été calculés comme la moyenne de ceux obtenus pour 3 zones reconstruites de la surface. La détermination du paramètre *Sdr* permet la correction de la quantité de surface en contact avec la solution. Les incertitudes correspondent à l'écart type sur la moyenne des 3 zones reconstruites.

Tableau 0-3. Ensemble des caractéristiques de la surface des échantillons rugueux avant leur mise en dissolution.

Echantillon	S_a (nm)	S_z (µm)	*Sdr* (%)	$S_{corr}(t_0)$ (m²)
(100) – 3	290 ± 40	3,2 ± 0,9	22,5 ± 0,9	$(1,5 \pm 0,1) \times 10^{-5}$
(110) – 3	235 ± 30	2,1 ± 0,2	16,2 ± 1,2	$(1,0 \pm 0,1) \times 10^{-5}$
(111) – 3	240 ± 30	2,2 ± 0,3	12 ± 2	$(1,4 \pm 0,1) \times 10^{-5}$
(100) – 4	690 ± 50	5,5 ± 1,2	33,5 ± 1,5	$(3,52 \pm 0,04) \times 10^{-6}$
(110) – 4	640 ± 140	6,0 ± 1,6	24,2 ± 2,9	$(2,27 \pm 0,06) \times 10^{-6}$
(111) – 4	670 ± 100	4,0 ± 0,3	21,4 ± 1,5	$(2,91 \pm 0,04) \times 10^{-6}$
(100) – 5	830 ± 60	6,9 ± 0,8	60,4 ± 12,8	$(4,2 \pm 0,3) \times 10^{-6}$
(110) – 5	1330 ± 520	8,2 ± 1,4	59,8 ± 7,7	$(2,9 \pm 0,1) \times 10^{-6}$
(111) – 5	810 ± 160	7,6 ± 2,8	65,6 ± 1,6	$(6,13 \pm 0,06) \times 10^{-6}$
(110) – 6	680 ± 120	5,4 ± 0,4	27,3 ± 1,2	$(2,65 \pm 0,05) \times 10^{-6}$

Tout d'abord, les différences de valeurs de S_a, S_z et *Sdr* entre les groupes d'échantillons (hkl)-X sont relatives à la méthode d'abrasion des surfaces. Encore une fois, pour un même groupe d'échantillons, *e.g*. (hkl)-1, les données topographiques sont majoritairement dépendantes de la méthode de préparation de la surface rugueuse et non de l'orientation initiale. En outre, les incertitudes de ces grandeurs traduisent l'hétérogénéité de hauteurs de l'ensemble de la surface des échantillons.

Les hauteurs maximales des surfaces S_z, entre le plus haut pic et la plus profonde vallée de chaque échantillon, sont du même ordre de grandeur que la taille de grains du disque de polissage employé, soit 5 µm. Cela n'est pas vérifié pour les échantillons (hkl)-5. En effet les échantillons nommés (hkl)-4 et (hkl)-5 sont les 3 mêmes échantillons cependant les tests de dissolution n°4 puis n°5 ont été réalisés successivement. Lorsque la valeur S_z augmente, la rugosité moyenne S_a augmente également, ce qui se traduit par un rapport d'aire interfaciale élevé et cela quelle que soit l'orientation de surface. Pour finir, les valeurs des surfaces initiales corrigées, $S_{corr}(t_0)$, sont supérieures aux valeurs des surfaces géométriques correspondantes. Cependant les valeurs de $S_{corr}(t_0)$ restent largement inférieures aux surfaces développées par des échantillons polycristallins, entre 10^{-3} et 5×10^{-1} m².

I.5.c.ii. Echantillons polis

Dans un premier temps, l'état de surface des échantillons polis a été caractérisé de manière qualitative, par l'observation de rayures et d'une rugosité supérieure au micromètre grâce à la microscopie optique et électronique puis, dans un second temps, par la mesure de la rugosité de surface à l'aide du microscope à force atomique (AFM).

I.5.c.ii.1 Observations qualitatives de surfaces polies

Lors de la préparation des échantillons, l'évolution de la topographie de surface a été suivie tout au long du polissage par microscopie optique. Cette méthode d'observation est rapide ce qui permet de réitérer le protocole de polissage en cas de formation de rayures. Une fois l'état de surface validé par microscopie optique, une méthode d'observation plus résolutive a été utilisée. Des images MEB ont été réalisées après la dernière étape de polissage à la silice colloïdale. Sur la **Figure 0-12a**, des zones d'arrachement du solide sont encore visibles, c'est pourquoi une étape de polissage de 30 secondes supplémentaires a été nécessaire. Le résultat obtenu est observable sur la **Figure 0-12b**.

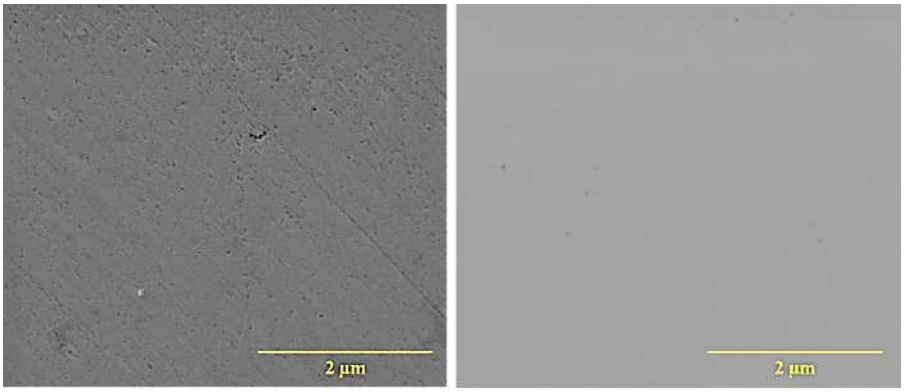


Figure 0-12. Images MEB enregistrées avec le détecteur d'électrons secondaires (SE) de la surface de l'échantillon 100-6 au grandissement ×25000 (5,12×4,42 µm²) avant (a) et après (b) polissage mécanique à la silice colloïdale.

La suite de la caractérisation de la surface lisse par MEB a été réalisée en comparant les images obtenues avec deux détecteurs différents, le détecteur d'électrons secondaires (SE), spécifique de l'analyse de la topographie de surface, et le détecteur d'électrons rétrodiffusés (BSE), spécifique de l'analyse de composition chimique. L'emploi de ce deuxième détecteur a permis de réaliser de l'Imagerie par Contraste de Canalisation d'Electrons (ECCI). Cette technique a notamment été employée pour détecter la présence de défauts structuraux étendus

comme les dislocations et boucles de dislocations à la surface du solide [13]–[17]. Cette caractérisation a été réalisée pour chaque orientation de surface (**Figure 0-13**).

De nombreuses lignes blanches ont été observées. Elles sont attribuées à la présence de défauts cristallins étendus. Cette observation a déjà été mentionnée dans plusieurs études relatives à UO_2 [18] [19]. En outre, la présence des défauts est notable ici quelle que soit l'orientation cristalline de la surface.

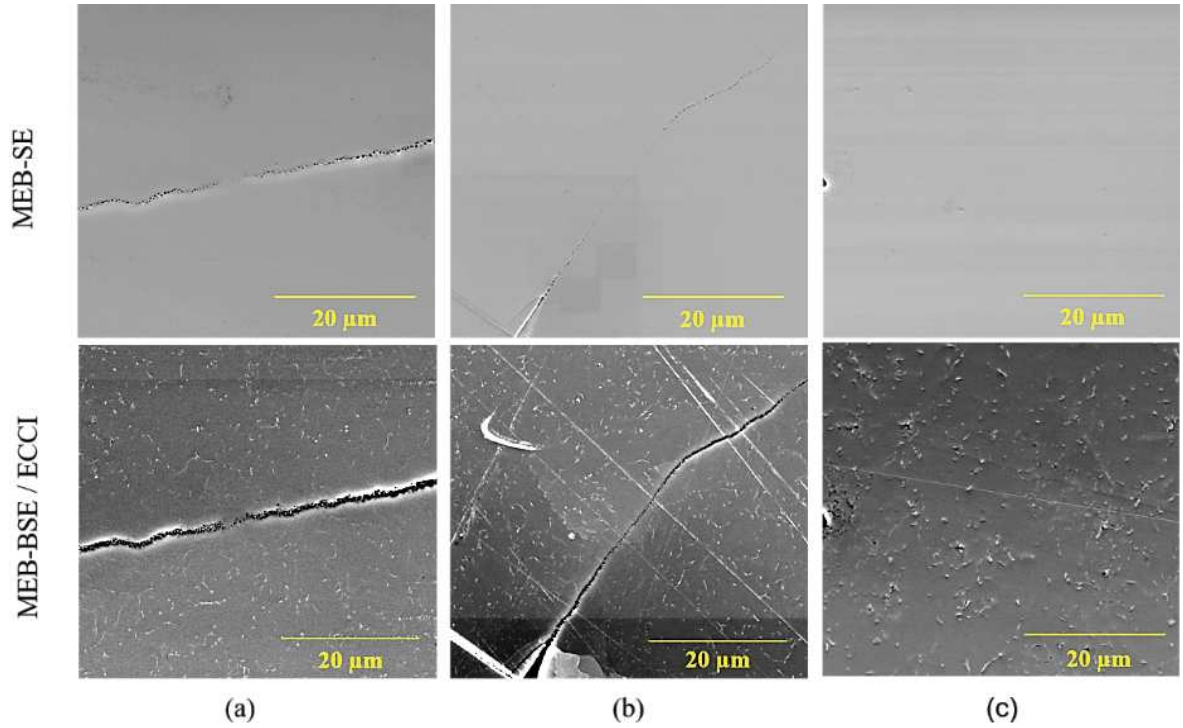


Figure 0-13. Observation par MEB des surfaces polies, avec le détecteur SE (haut) et avec le détecteur BSE (bas) des trois échantillons orientés : (100)-6 (a), (110)-8 (b) et (111)-6 (c).

En conclusion, les observations réalisées par MEB ont montré que le protocole de polissage mis en œuvre conduisait à l'obtention de surfaces lisses et ont révélé la présence de défauts cristallins à la surface des échantillons monocristallins de UO_2 quelle que soit leur orientation.

I.5.c.ii.2 Mesure de paramètres topographiques pour les surfaces polies

L'état de surface des trois échantillons précédents (**Figure 0-13**) a également été caractérisé par microscopie à force atomique (AFM, MULTIMODE 8 AFM de Bruker). Cette technique a permis de visualiser la topographie de surface d'un solide via le déplacement d'une sonde locale, appelée pointe. L'imagerie AFM repose sur l'interaction entre les atomes composant la pointe et les atomes de la surface du solide. La pointe est située à l'extrémité d'un levier pouvant se déplacer dans toutes les directions grâce à un tube piézoélectrique. Le mode

de fonctionnement utilisé dans ces travaux est le mode de contact par *Peak Force Tapping*. Cette technique d'acquisition des images permet une haute résolution d'image et un pilotage quasi-total des paramètres d'acquisition comme la fréquence d'oscillation et l'amplitude. L'appareil AFM présente une résolution verticale optimale de 1 Å et une résolution latérale d'approximativement 8 nm. L'AFM est piloté par le logiciel Nanoscope 5 de la société Bruker. Les pointes utilisées sont de types SNL, c'est à-dire des pointes en silicium sur des leviers en nitrure de silicium, fournies par la société Bruker. Les images sont réalisées sous air, avec une force de balayage de 0,35 $N.m^{-1}$. Le traitement des images est réalisé avec le logiciel Nanoscope analysis. La première étape de traitement des images consiste à aplatir l'inclinaison globale de la surface avec la fonction *plan fit*. Ensuite, l'arrondi de faible amplitude résiduelle est corrigé grâce à l'option *Flatten*.

Dans un premier temps, un travail de recherche par AFM de zones préalablement repérées par MEB a été réalisé pour les échantillons (110)-8 et (111)-6 (**Figure 0-13b** et **c**). De nombreuses images AFM, enregistrées à plusieurs grandissements, ont été nécessaires afin de localiser les zones repérées. Une fois ces zones retrouvées, une image précise de (1024×1024) pixels², soit une aire de 25 µm², a été enregistrée pour l'échantillon (110)-8 tandis qu'une image plus large (1024×1024) pixels², soit une aire de 2500 µm², a été réalisée pour l'échantillon (111)-6. Ces deux images sont reportées sur la **Figure 0-14**. Une parfaite correspondance a été observée entre la position des lignes blanches observées par MEB-ECCI et celle des enfoncements nanométriques détectés par AFM. Ainsi, grâce à la haute résolution verticale de l'AFM, de très faibles variations de hauteurs ont pu être détectées. Elles correspondent soit aux rayures de polissage profondes de quelques nanomètres, soit aux défauts cristallins étendus comme les boucles ou lignes de dislocations.

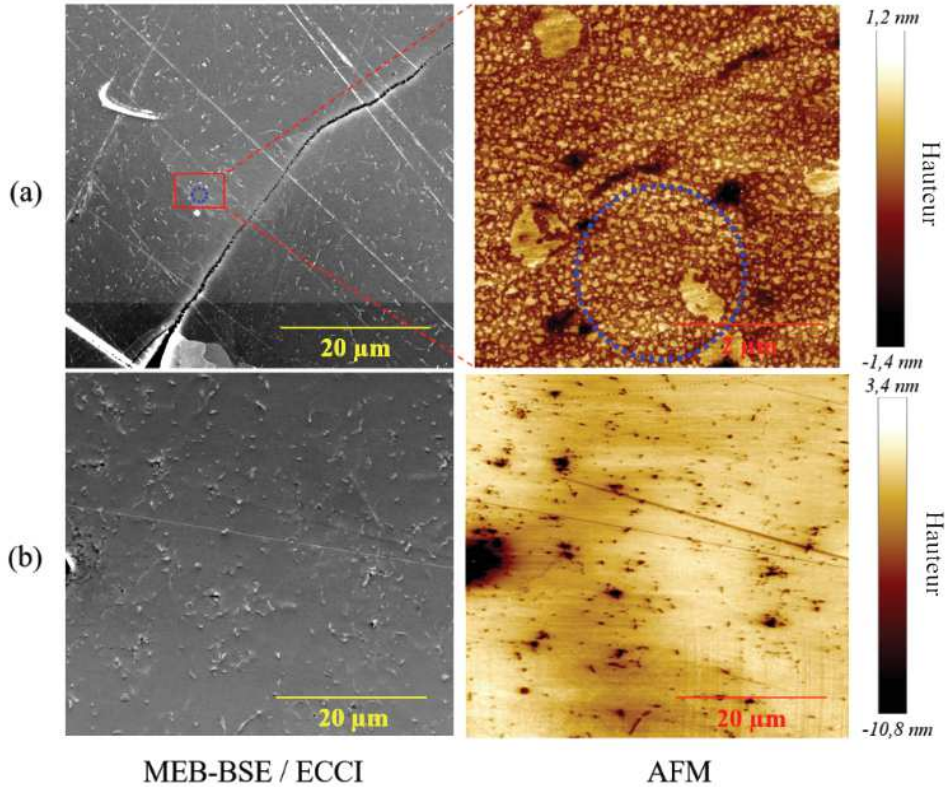


Figure 0-14. Observation des surfaces polies par MEB, avec le détecteur BSE (gauche) et par AFM (droite) pour les échantillons orientés (110)-8 (a) et (111)-6 (b).

Dans un second temps, pour chacun des trois échantillons précédemment observés par MEB, l'image AFM d'une zone de 100 µm² représentative de l'ensemble de la surface de l'échantillon a été réalisée. Ces images ont permis de caractériser de manière quantitative l'état de surface des trois échantillons par la mesure de paramètres surfaciques. Il s'agit des mêmes paramètres que ceux utilisés pour la description des reconstructions 3D obtenues à partir d'images MEB pour les échantillons rugueux, à savoir S_a, S_z et *Sdr*. Ils ont été évalués avec la fonction d'analyse *Roughness* du logiciel Nanoscope Analysis. Pour chaque zone de 100 µm², cinq mesures des paramètres surfaciques ont été réalisées. La moyenne et l'écart-type de chaque paramètre pour les trois échantillons orientés sont fournis dans le **Tableau 0-4**.

Tableau 0-4. Ensemble des caractéristiques surfaciques de trois échantillons polis avant mise en dissolution.

Echantillons	S_a (nm)	S_z (nm)	*Sdr* (%)
(100) – 6	0,3 ± 0,1	10,6 ± 5,7	$(4,6 \pm 1,8) \times 10^{-2}$
(110) – 8	0,4 ± 0,1	17,0 ± 9,6	$(1,4 \pm 0,1) \times 10^{-1}$
(111) – 6	0,4 ± 0,1	12,0 ± 1,5	$(5,4 \pm 0,1) \times 10^{-2}$

L'ensemble de ces mesures valide la qualité du polissage quelle que soit l'orientation cristalline des échantillons. Les valeurs de S_z correspondent à la profondeur des rayures résultant de l'étape de polissage. De plus, les valeurs de rugosité moyenne S_a sont équivalentes à un peu moins de 2 mailles cristallines de UO_2. Ainsi, compte tenu de ce résultat et des très faibles valeurs de *Sdr* mesurées, la quantité de surface d'échantillon poli en contact avec le milieu de dissolution est considérée comme étant égale à la surface géométrique. En outre, les mesures AFM étant des expérimentations lourdes à mettre en place et longues à réaliser, les données récoltées pour ces trois échantillons orientés ont été considérées comme valables pour l'ensemble des échantillons polis de la même orientation.

La caractérisation de l'état de surface de chaque échantillon, rugueux ou lisse, a permis de déterminer avec précision la quantité de surface initiale mise en contact avec le milieu de dissolution. Les méthodologies employées pour suivre l'évolution de l'état de surface des différents types d'échantillons, à la fois qualitativement et quantitativement en cours de dissolution, sont définies par la suite.

I.5.d. Caractérisation de l'état de surface en cours de dissolution

I.5.d.i. Description de la méthode dite *operando*

La compréhension des mécanismes de dissolution nécessite une approche multi-échelle associant des mesures de vitesses de dissolution à l'échelle globale (ou macroscopique) avec des méthodes originales de suivi des propriétés de l'interface à l'échelle locale. L'évolution topographique de l'interface solide/solution a pu être mise en évidence notamment grâce à l'utilisation de techniques comme l'interférométrie optique (VSI) et la microscopie à force atomique (AFM) essentiellement appliquées à l'étude de surfaces monocristallines de minéraux [20]–[23]. L'objectif des mesures locales réalisées par ces auteurs est d'identifier des zones de forte réactivité à la surface des matériaux et d'y associer des mesures de vitesses locales, tout en s'affranchissant des difficultés liées à la normalisation par la surface réactive de l'échantillon dans sa globalité (laquelle est difficilement accessible comme cela a déjà été évoqué précédemment). L'impact de la topographie du solide sur les cinétiques de dissolution et la présence de zones préférentielles de dissolution ont fait l'objet de la troisième partie du chapitre bibliographique. L'approche utilisée dans le cadre de cette étude repose, dans un premier temps, sur le suivi de l'évolution des propriétés de l'interface afin d'expliquer les phénomènes

observés à l'échelle globale et, dans un second temps, sur l'évaluation de la réactivité des différentes surfaces orientées.

Le protocole de suivi de l'évolution de l'interface solide/solution est nommé méthode *operando*. Dans le cadre de ce travail, cette méthode a consisté à extraire régulièrement l'échantillon du milieu de dissolution puis à caractériser des propriétés liées à la topographie de la surface telles que l'aire développée, la rugosité etc... Par la suite, l'échantillon est remis en contact avec le milieu de dissolution. La répétition de cette opération à plusieurs reprises permet de suivre l'évolution microstructurale du monocristal orienté au cours de la dissolution. Les techniques employées pour réaliser ce suivi ont été la microscopie électronique à balayage en mode environnemental (MEBE) et la microscopie à force atomique (AFM), toutes deux disponibles à l'ICSM.

I.5.d.ii. Suivi de l'évolution de l'état de surface au cours de la dissolution par MEBE

Par rapport à d'autres techniques telles que le VSI ou l'AFM, la microscopie électronique donne accès à une information en deux dimensions. Néanmoins, la facilité d'accès, la résolution atteinte et le fait que l'intégrité de l'échantillon puisse être préservée par l'utilisation du mode environnemental rend cette technique particulièrement attractive. Les expériences de dissolution suivies par MEBE en mode *operando* concernent les échantillons du premier lot suivant : les échantillons rugueux nommés (hkl)-4 et l'échantillon lisse (100)-6 présentant des défauts microstructuraux de dimensions contrôlées créés par FIB (cf. **I.4.b.iii**).

De manière qualitative, la visualisation de micrographies MEBE enregistrées pour différentes durées de dissolution fournit des informations sur l'évolution topographique des ROI sélectionnées. Dans le cas des échantillons (hkl)-4, la zone suivie a été retenue pour sa représentativité de l'ensemble de la surface et pour sa proximité avec un défaut de surface visible macroscopiquement, facilitant sa localisation. Pour l'échantillon (100)-6, les zones correspondent aux deux zones présentant les défauts créés par FIB. A chaque sortie des échantillons, les zones d'intérêt (ROI) ont été repérées et des micrographies en mode environnemental (MEBE) c'est-à-dire en présence d'une pression partielle de vapeur d'eau égale à 300 Pa, ont été enregistrées pour plusieurs grandissements allant de × 250 à × 40000. Le grandissement de × 2500 a été retenu pour suivre l'évolution topographique car il offre un bon compromis entre la résolution de l'image et la superficie de la surface observée (50,8 × 43,8 µm²). Une fois l'expérience de dissolution achevée, l'ensemble des images prises d'une même ROI ont été compilées à l'aide du logiciel Image J, puis alignées. Un « film » de dissolution est alors obtenu par assemblage des différentes micrographies obtenues pour chaque

ROI. Dans le cas de l'échantillon lisse (100)-6, les ROI suivies ont été visualisées en utilisant un grandissement × 5000 correspondant à une superficie d'image de 25,4×22,0 µm².

I.5.d.iii. Suivi de l'évolution de l'état de surface au cours de la dissolution par AFM

Compte tenu du temps nécessaire pour réaliser la séquence d'images AFM, cette technique a été utilisée uniquement dans le cas d'échantillons polis et pour deux expériences de dissolution : (100)-6 (découpes FIB) et (111)-6.

I.5.d.iii.1 Observations qualitatives

En premier lieu, le suivi de l'évolution de la topographie par AFM a été réalisé de manière qualitative, grâce à la visualisation de certaines zones préalablement repérées (ROI) à différentes durées de dissolution. Ainsi, deux zones ont été observées dans le cas de l'échantillon (100)-6 : la ROI présentant les anfractuosités FIB préalablement repérées par MEBE et une zone choisie aléatoirement en dehors des zones de défauts créés par FIB. A chaque sortie des échantillons, les ROI sont retrouvées et des images AFM de différentes tailles comprises entre 80×80 µm² et 5×5 µm² ont été enregistrées. Une fois l'expérience de dissolution achevée, les images d'une même ROI ont été corrigées et aplanies grâce au logiciel Nanoscope Analysis. Les images ont ensuite été exportées sous forme d'un fichier texte dans Image J puis compilées et alignées. Un « film » de dissolution a ainsi été obtenu pour chaque ROI. Le suivi topographique d'une ROI a été effectué pour l'échantillon (111)-6.

I.5.d.iii.2 Observations quantitatives

Pour chaque image AFM enregistrée, les paramètres de surface (S_a, S_z et *Sdr*) ont été déterminés via l'option *Roughness* du logiciel Nanoscope Analysis. Il a également été possible, à partir du fichier d'images compilées d'une même zone, de tracer les profils de hauteurs pour chaque durée de dissolution, à l'aide de l'outil *Analyze* / *Plot Profile* du logiciel Image J. Cette technique a permis de déterminer des vitesses de dissolution locales en mesurant une différence de hauteur, z, entre deux points repérés en (x, y) sur une série d'images enregistrées pour les différentes durées de dissolution. Dans le cas de l'échantillon (111)-6, les vitesses de creusement et d'ouverture des puits de corrosion ont été ainsi déterminées. Dans le cas de l'échantillon (100)-6, le retrait de la face orientée a été évalué grâce à la présence du plot de platine insoluble.

I.5.e. Caractérisation de l'état de surface <u>après dissolution</u>

Pour cette partie de l'étude, la surface des échantillons a été caractérisée uniquement à l'issue de l'expérience de dissolution. En effet, l'objectif était de ne pas perturber la production d'espèces réactives, telles que les espèces catalytiques, à l'interface solide/solution en retirant régulièrement les échantillons du milieu de dissolution.

I.5.e.i. Observation en 2D des surfaces par MEB

Pour l'ensemble des échantillons soumis à des tests de dissolution, la surface a été d'abord observée par MEB afin d'étudier la topographie développée par chaque orientation cristallographique. Les images MEB ont été réalisées pour différents grandissements, sous vide poussé et à l'aide d'un détecteur SE. A partir de ces images, il a été possible d'observer *a posteriori* la morphologie particulière des puits de corrosion formés mais également la géométrie et l'orientation des surfaces développées lors de la dissolution.

Certaines images d'intérêt ont été importées dans le logiciel *Image J*, avec pour objectif de révéler une régularité morphologique des surfaces développées et de déterminer les directions des ruptures de pente de ces surfaces. Pour cela, les images ont tout d'abord fait l'objet d'un traitement par seuillage manuel (cf. **I.5.a.ii**). Le premier seuillage réalisé à l'aide de l'option *Image* / *Adjust* / *Threshold* a permis de segmenter en noir uniquement les arêtes les plus foncées de l'image, c'est-à-dire les vallées les plus profondes. Avec la même méthode, le second seuillage a permis au contraire de segmenter en noir les arêtes les plus claires, c'est-à-dire les bords des surfaces développées. Enfin une compilation des deux images binaires à l'aide de l'option *Edit* / *Copy* / *Paste* a permis de visualiser l'ensemble des ruptures de pente de la surface observée (**Figure 0-15**).

Grâce à ce traitement d'images, il est plus facile de mesurer les angles formés entre les différents bords des surfaces développées (option *Angle tool* / *Analyze* / *Measure*) et de connaître les directions cristallographiques de formation préférentielle de ces bords.

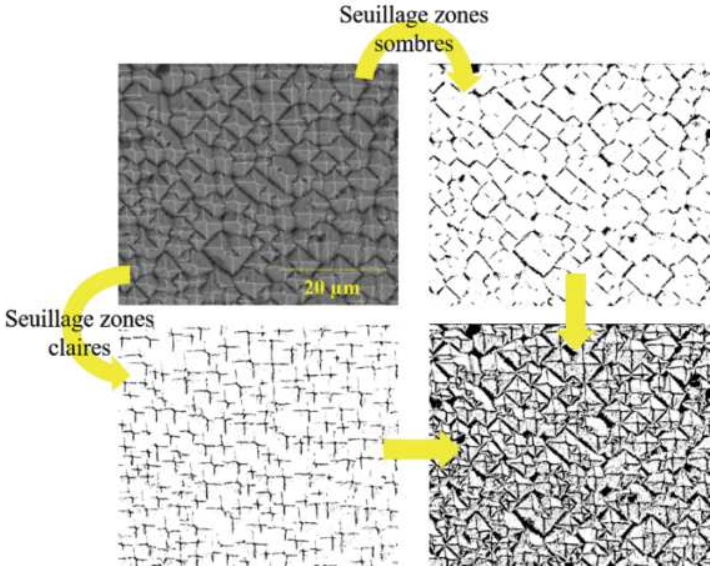


Figure 0-15. Exemple de résultat obtenu à l'issue de la méthode de seuillage avec Image J révélant en 2D les bords des surfaces développées par la dissolution pour l'échantillon (100)-2.

En outre, une autre méthode d'analyse qualitative a été mise en place afin d'observer une plus grande zone de l'échantillon (530,4 × 458,4 µm²), dite image MEB « macro », tout en gardant le même niveau de résolution qu'une image de grandissement × 1000. L'image MEB « macro » présente une taille de 126,1 × 108,6 µm² et une résolution de 61,7 nm/pixel. Pour cela, 25 images ont été enregistrées de proche en proche avec un grandissement de × 1000 . Les images ont été ensuite assemblées, tel un puzzle, grâce à l'option *Plugins* / *Stitching* / *Grid* / *Collection Stitching* de *Image J* [24]. Une telle observation a été réalisée pour les échantillons (hkl)-1, (hkl)-3 et (hkl)-7.

Les images MEB « macro » ont permis de quantifier le nombre et la distribution en surface des anfractuosités formées durant la dissolution pour les échantillons (hkl)-3 initialement rugueux. Pour cela, chaque image MEB « macro » a été traitée par Image J (option *Image* / *Adjust* / *Threshold*) de sorte que les anfractuosités correspondant aux zones les plus sombres de l'image soient segmentées en noir à la différence du reste de la surface, segmentée en blanc (**Figure 0-16**).

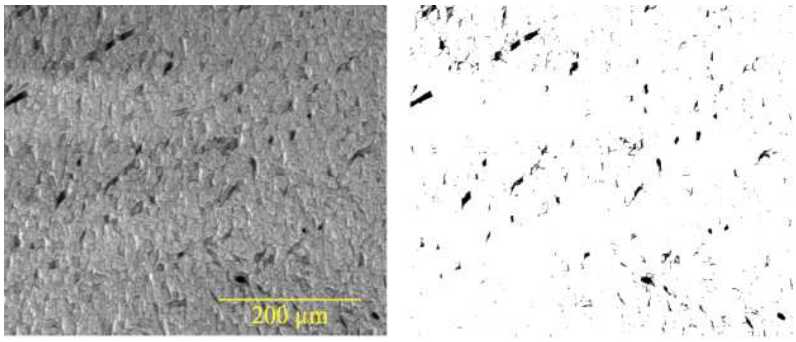


Figure 0-16. (a) Image MEB « macro » obtenue pour l'échantillon rugueux (110)-3 après dissolution ; et (b) après seuillage des anfractuosités par Image J.

Grâce à la fonction *Analyze Particules*, la superficie de chaque anfractuosité a été mesurée. Un histogramme représentant le nombre d'anfractuosités en fonction de leur aire a été alors construit pour chacune des trois surfaces orientées.

I.5.e.ii. Observations en 3D de la surface par MEB et AFM

La deuxième méthode employée permet de quantifier les paramètres de surface $S_a(t_f)$, $S_z(t_f)$ et $Sdr(t_f)$ en fin de dissolution. Il s'agit alors de reconstruire en trois dimensions des zones spécifiques à partir d'images MEB stéréoscopies inclinées (cf. **I.5.c.i**) puis de déterminer l'aire de la surface corrigée de l'échantillon à la fin de la dissolution $S_{corr}(t_f)$ (m²).

$$S_{corr}(t_f) = \left(1 + \frac{Sdr(t_f)}{100}\right) \times S_{geo} \qquad \textbf{Eq. 0-5}$$

Enfin, la dernière méthode de caractérisation de la surface après dissolution repose sur l'analyse d'images AFM de l'échantillon initialement lisse (100)-2. Cette technique a été privilégiée pour cet échantillon spécifiquement en raison de la topographie particulière développée par la surface orientée (100). En effet, la topographie de cette surface orientée a systématiquement évolué au cours de la dissolution vers la formation de pyramides à base carrée. L'objectif de cette caractérisation était de déterminer la valeur des angles des faces des pyramides développées dans le but de connaitre l'orientation cristalline des surfaces formées. Pour cela, cinq zones ont été imagées recouvrant chacune une aire de 20×20 µm². Ensuite, plusieurs pyramides de chaque zone ont été sélectionnées, pour leur régularité et leur définition, puis isolées afin d'obtenir des images de plus petites dimensions. Ces images ont ensuite été exportées sous forme d'un fichier Excel. Dans le tableau ainsi obtenu, chaque case correspond à un pixel de l'image et contient la valeur de la hauteur mesurée à cette position par AFM. Différentes opérations trigonométriques ont permis d'estimer la valeur de l'angle entre la

surface et le plan horizontal pour chaque case. Ainsi, connaissant l'orientation cristallographique du plan horizontal, l'orientation cristalline des faces des pyramides a pu être déterminée géométriquement.

Le **Tableau 0-5** regroupe l'ensemble des caractérisations mises en œuvre et des propriétés de chaque échantillon. Les protocoles de dissolution ainsi que la méthode de détermination des vitesses de dissolution seront présentés, par la suite, dans ce chapitre.

Tableau 0-5. Récapitulatif des propriétés des échantillons et des méthodes de suivi mises en œuvre.

Nom Echantillon	Lot	Polissage O/N	Enrobage O/N	$S_{géo}$ (m²)	$S_{corr}(t_0)$ (m²)	$S_{corr}(t_f)$ (m²)	*Operando*	Autres
(100)-1	2	O	O	$(1,27 \pm 0,01) \times 10^{-5}$	/	$(1,65 \pm 0,01) \times 10^{-5}$	/	/
(110)-1	2	O	O	$(8,3 \pm 0,2) \times 10^{-6}$	/	$(1,1 \pm 0,3) \times 10^{-5}$	/	/
(111)-1	2	O	O	$(1,09 \pm 0,01) \times 10^{-5}$	/	$(1,34 \pm 0,01) \times 10^{-5}$	/	/
(100)-2	2	O	O	$(1,13 \pm 0,01) \times 10^{-5}$	/	$(1,54 \pm 0,01) \times 10^{-5}$	/	/
(110)-2	2	O	O	$(8,8 \pm 0,2) \times 10^{-6}$	/	$(1,0 \pm 0,2) \times 10^{-5}$	/	/
(111)-2	2	O	O	$(1,00 \pm 0,01) \times 10^{-5}$	/	$(1,25 \pm 0,01) \times 10^{-5}$	/	/
(100)-3	2	N	O	$(1,3 \pm 0,1) \times 10^{-5}$	$(1,5 \pm 0,1) \times 10^{-5}$	$(2,4 \pm 0,2) \times 10^{-5}$	/	/
(110)-3	2	N	O	$(8,9 \pm 0,3) \times 10^{-6}$	$(1,0 \pm 0,1) \times 10^{-5}$	$(1,4 \pm 0,2) \times 10^{-5}$	/	/
(111)-3	2	N	O	$(1,2 \pm 0,1) \times 10^{-5}$	$(1,4 \pm 0,1) \times 10^{-5}$	$(1,7 \pm 0,1) \times 10^{-5}$	/	/
(100)-4	1	N	N	$(2,64 \pm 0,01) \times 10^{-6}$	$(3,52 \pm 0,04) \times 10^{-6}$	$(4,2 \pm 0,3) \times 10^{-6}$	MEBE	/
(110)-4	1	N	N	$(1,83 \pm 0,02) \times 10^{-6}$	$(2,27 \pm 0,06) \times 10^{-6}$	$(2,9 \pm 0,1) \times 10^{-6}$	MEBE	/
(111)-4	1	N	N	$(2,40 \pm 0,01) \times 10^{-6}$	$(2,91 \pm 0,04) \times 10^{-6}$	$(6,13 \pm 0,06) \times 10^{-6}$	MEBE	/
(100)-5	1	N	N	$(2,64 \pm 0,01) \times 10^{-6}$	$(4,2 \pm 0,3) \times 10^{-6}$	?	/	/
(110)-5	1	N	N	$(1,83 \pm 0,02) \times 10^{-6}$	$(2,9 \pm 0,1) \times 10^{-6}$	?	/	/
(111)-5	1	N	N	$(2,37 \pm 0,01) \times 10^{-6}$	$(6,13 \pm 0,06) \times 10^{-6}$	?	/	/
(100)-6	1	O	N	$(2,58 \pm 0,01) \times 10^{-6}$	/	?	MEBE /AFM	FIB
(110)-6	1	N	N	$(2,08 \pm 0,03) \times 10^{-6}$	$(2,65 \pm 0,05) \times 10^{-6}$	?	/	/
(111)-6	1	O	N	$(2,34 \pm 0,01) \times 10^{-6}$	/	/	AFM	/
(100)-7	2	O	O	$(1,6 \pm 0,1) \times 10^{-5}$	/	$(2,3 \pm 0,2) \times 10^{-5}$	/	/
(110)-7	2	O	O	$(8,2 \pm 0,2) \times 10^{-6}$	/	$(1,1 \pm 0,1) \times 10^{-5}$	/	/
(111)-7	2	O	O	$(1,2 \pm 0,1) \times 10^{-5}$	/	$(1,4 \pm 0,1) \times 10^{-5}$	/	/
(100)-8	1	O	N	$(4,97 \pm 0,02) \times 10^{-5}$	/	/	/	DRX
(110)-8	1	O	N	$(4,66 \pm 0,06) \times 10^{-5}$	/	/	/	DRX
(111)-8	1	O	N	$(3,46 \pm 0,06) \times 10^{-5}$	/	/	/	DRX
(111)-9	1	O	N	$(2,40 \pm 0,01) \times 10^{-6}$	/	$(2,9 \pm 0,3) \times 10^{-6}$	/	/
(111)-10	2	O	O	$(1,3 \pm 0,1) \times 10^{-5}$	/	$(1,6 \pm 0,2) \times 10^{-5}$	/	/

I.6. Expériences de dissolution : protocoles et méthode d'analyse

Afin d'améliorer notre connaissance des phénomènes siégeant à l'interface solide/solution lors de la dissolution de combustibles usés, de nombreuses études ont été réalisées sur des échantillons pulvérulents ou des pastilles de dioxyde d'uranium. L'un des principaux constats réalisés suite à l'analyse des résultats reportés concerne la disparité des vitesses de dissolution mesurées en fonction des conditions physico-chimiques employées et de la microstructure des matériaux. Cette variabilité complique fortement l'interprétation des résultats obtenus et peut induire des lois de vitesses multiparamétriques erronées. C'est pourquoi l'objectif premier de ces travaux de thèse était de déterminer des vitesses de dissolution du matériau UO_2 en s'affranchissant de l'impact de la texture, de la microstructure et de la densité de l'échantillon, tout en maîtrisant les conditions physico-chimiques siégeant à l'interface solide/solution. Dans un second temps, l'impact de l'orientation cristalline sur la réactivité des surfaces a été également évaluée.

I.6.a. Méthodes de détermination des vitesses de dissolution

Dans cette partie, les différentes méthodes d'étude de la dissolution seront décrites en commençant par une méthode *in situ*, appelée ombroscopie, reposant sur le suivi de la dissolution de poudres de UO_2 par imagerie optique. Cette technique a été développée lors de travaux antérieurs au sein de l'installation Atalante [25] [26]. Dans le cadre de ce travail, cette méthode a été adaptée au cas particulier des monocristaux orientés de UO_2.

I.6.a.i. Méthode *in situ* : l'ombroscopie

I.6.a.i.1 Concept

Le suivi de la dissolution par microscopie optique consiste à mesurer l'aire de l'échantillon au cours du temps, pour en déduire une vitesse de dissolution. Marabi *et al*. ont utilisé cette méthode pour suivre la dissolution d'une particule sphérique [27]. Le but était de comprendre les mécanismes associés à la dissolution à l'échelle microscopique avant d'appliquer les lois obtenues à des ensembles plus importants de matériaux, tels que des poudres ou des pastilles. Marc puis Charlier ont utilisé l'ombroscopie, c'est-à-dire le suivi de l'ombre des particules, pour étudier la cinétique de dissolution de UO_2 en milieu nitrique [25] [26]. Dans le cadre de ce travail, les particules de UO_2 ont été remplacées par des monocristaux orientés.

Tout au long de l'expérience de dissolution, des images de l'ombre de l'échantillon ont été enregistrées puis traitées afin de mesurer les vitesses de retrait (R_R(U), exprimées en µm.j^{-1}) des faces orientées de l'échantillon monocristallin puis d'accéder à la vitesse de dissolution normalisée (R_L(U) en g.m^{-2}.j^{-1}) de la surface orientée de UO_2.

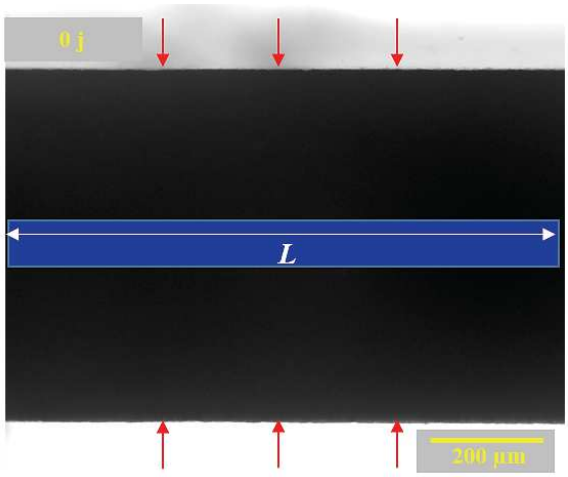


Figure 0-17. Image de l'ombre de l'échantillon (110)-6 enregistrée ar microscope optique avant dissolution avec un grossissement de × 10. Le retrait suit la direction des ↓. La largeur de l'image de l'échantillon observé *L* est également représentée.

La méthode de traitement des images est décrite par la suite. La grandeur mesurée à l'issue du traitement d'image est la surface de l'ombre de l'échantillon qui permet ensuite d'accéder à l'épaisseur de matériau dissous à l'instant *t* (*e*(*t*), exprimée en µm) selon l'équation **Eq.0-6**.

$$e(t) = \frac{S_0 - S(t)}{2 \times L} \qquad \textbf{Eq.0-6}$$

Où S_0 et $S(t)$ sont respectivement la surface de l'échantillon sur l'image avant dissolution puis à l'instant *t* (µm²). *L* correspond à la largeur de l'image (µm). La vitesse de retrait et la vitesse de dissolution de la face orientée étudiée est alors déterminée selon l'équation **Eq.0-7**.

$$R_R(\mathrm{U}) = \frac{\partial e(t)}{\partial t} = \frac{R_L(\mathrm{U})}{\rho} \qquad \textbf{Eq.0-7}$$

Où ρ est la masse volumique de UO_2, soit 10,96 g.cm^{-3}.

I.6.a.i.2 Description du montage expérimental

Le montage expérimental est présenté à la **Figure 0-18**. Il est composé d'un support circulaire permettant le maintien du réacteur de dissolution et d'une pompe péristaltique pour alimenter en continu ce réacteur avec une solution d'acide nitrique. Ce dispositif permet le renouvellement du fluide et limite ainsi l'établissement de gradients de concentrations entre la surface du monocristal et la solution. Cependant, le débit doit être choisi de manière à ce que le monocristal demeure immobile lors de l'acquisition. Il est limité à 0,5 $mL.min^{-1}$ dans nos conditions expérimentales. Le montage est également composé d'un microscope optique inversé Aziovert Z1 Zeiss et d'une cellule de dissolution.

La cellule de dissolution présente un volume utile faible de 5 mL ce qui permet d'assurer une rapide homogénéisation au sein de la solution. Le fond de la cellule est en quartz pour permettre l'observation du monocristal sans aucune déformation. Le bouchon a été élaboré de manière à permettre l'entrée et la sortie de la solution d'acide nitrique tout en évitant des changements de luminosité dus au ménisque au sein de la cellule. En outre, afin que l'échantillon soit immobile au cours de la dissolution, ce dernier est collé sur la tranche à une plaque en verre.

Le microscope a été utilisé en mode transmission car les contours du monocristal apparaissaient plus nettement dans cette configuration. La lumière traverse alors la cellule de dissolution et la caméra du microscope enregistre les images de l'ombre du monocristal. L'observation a été réalisée en dessous de l'échantillon car la dissolution produit des gaz qui peuvent gêner l'observation. En outre, les résultats peuvent être fortement impactés par des changements de luminosité en cours d'acquisition. La lumière du microscope est donc réglée initialement à son maximum et maintenue constante par le logiciel d'acquisition ZEN.

L'objectif associé au microscope présente une longue distance focale pour pouvoir observer le monocristal à travers le quartz de la cellule de dissolution. Les observations ont été réalisées avec un objectif de grossissement × 10. La calibration du système avec une mire pour cet objectif conduit à une précision de 0,45 µm par pixel.

Pour terminer, les expériences de dissolution ont été menées sur de longues périodes, typiquement d'environ 1 mois. Afin de limiter le volume d'effluent actif, les expériences de dissolution ont été réalisées en cycle fermé.

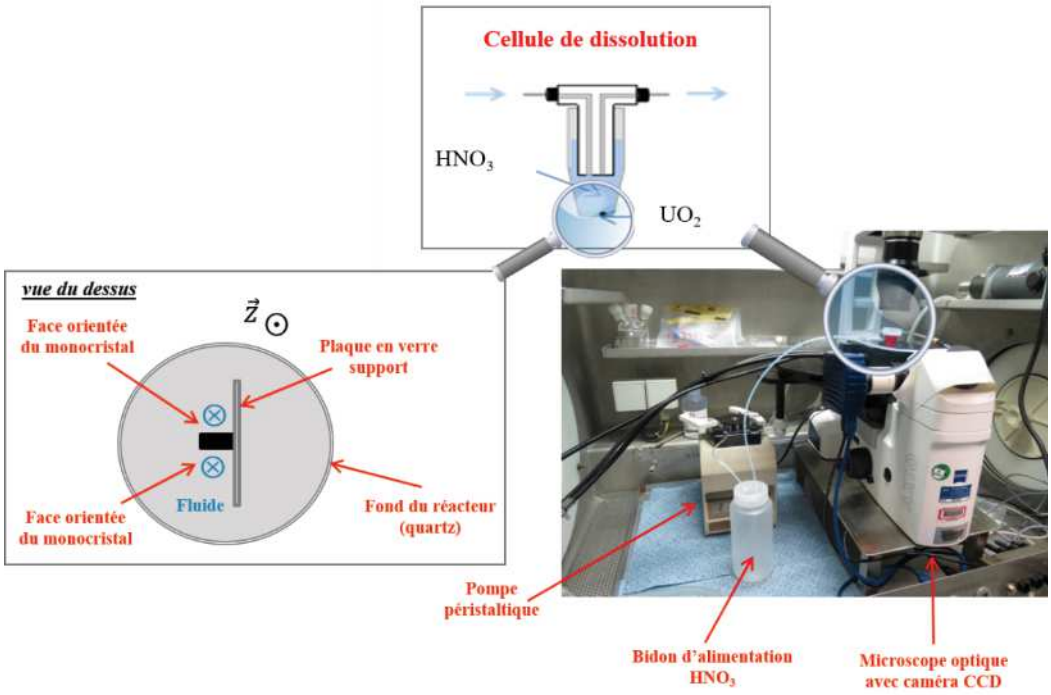


Figure 0-18. Schéma du montage expérimental utilisé pour les mesures de vitesses de dissolution par ombroscopie, constitué d'un zoom sur la cellule de dissolution utilisée et du positionnement de l'échantillon monocristallin.

I.6.a.i.3 Acquisition et traitement des données

Des images du monocristal en cours de dissolution ont été enregistrées à intervalles de temps réguliers. Elles ont ensuite été traitées à l'aide du logiciel de traitement d'image ImageJ et du logiciel SIP2D (développé par le Service des Technologies de l'Information et de la Communication du CEA Marcoule), qui permet d'extraire l'aire du monocristal sur chaque image de manière automatisée pour les différentes durées de dissolution. Malgré la présence du support en verre sur lequel il est fixé, l'échantillon peut être amené à se déplacer au cours de la dissolution sous l'effet du renouvellement de la solution. L'utilisation d'Image J permet alors d'aligner les images successives. Ce logiciel permet également d'augmenter le contraste entre l'ombre de l'échantillon et le fond de la cellule de dissolution (option *Process* / *Enhance Contrast* / *Normalisation 0,1 %*). Les images sont ensuite binarisées avec le logiciel SIP2D afin que les pixels appartenant au monocristal soient affectés à la valeur 1. L'autre partie, correspondant au fond de l'image, prend la valeur 0. La binarisation dépend d'un seuil en niveau de gris dont la valeur a été fixée à partir de l'histogramme des nuances de gris de l'ensemble des images traitées. Pour finir, le nombre de pixels noirs (valeur égale à 1) correspondant à l'échantillon est calculé puis multiplié par la taille du pixel déterminée préalablement grâce à

la mire. Ainsi l'aire de l'échantillon $S(t)$ (exprimée en μm^2) est déterminée à chaque instant de la dissolution.

Cette méthodologie d'acquisition et de traitement d'images a été appliquée à des billes de silice monodisperses de dimension calibrée de 24,83 µm (microparticles GmbH) afin d'évaluer la précision associée à la mesure de surface. Près de 1300 billes ont été imagées par cette méthode, ce qui a permis de quantifier l'erreur standard à la moyenne des mesures de diamètre, à savoir 32 nm.

I.6.a.i.4 Premiers résultats de dissolution de monocristal orienté de UO_2

Cette technique *in situ* de détermination de vitesses de dissolution est optimale dans le cas de cinétiques rapides siégeant lors de la dissolution de poudre de UO_2 en conditions de dissolution agressives, c'est-à-dire pour une concentration en acide nitrique et une température élevées. En effet, les paramètres d'acquisition des images sont extrêmement sensibles aux variations de luminosité, aux mouvements de l'échantillon ou à l'apparition de bulles par exemple. D'autre part, la résolution du microscope optique nécessite qu'une épaisseur significative de l'échantillon soit dissoute pour que la mesure de vitesses de retrait soit précise (typiquement de l'ordre de quelques µm). Or des cinétiques de dissolution lentes étaient attendues dans le cas des monocristaux, pour des conditions d'attaque relativement douces, les matériaux présentant des densités proches de la densité calculée. En effet, lors de la dissolution d'un échantillon monocristallin rugueux de surface orientée (110)-6 à température ambiante et pour une concentration en acide nitrique de 1 $mol.L^{-1}$, l'exploitation des images n'a pu être menée à terme en raison d'une trop faible vitesse de retrait ainsi que de nombreuses coupures électriques inhérentes à l'expérimentation. Pour palier un tel problème, le choix d'augmenter l'acidité du milieu de 1 $mol.L^{-1}$ à 4 $mol.L^{-1}$ a été opéré. Lors de cet essai, les images enregistrées ont montré la formation de rugosité de surface (**Figure 0-19**). Ainsi, la dissolution n'entrainait pas nécessairement le retrait normal et uniforme de la surface pour un échantillon initialement rugueux. A nouveau, aucune vitesse de dissolution n'a pu être mesurée. Ainsi, pour la suite des travaux de thèse, il a été décidé de réserver cette technique :

- à des expériences de dissolution courtes (quelques heures) associées à des cinétiques rapides de dissolution comme dans le cas du régime catalysé pour la dissolution de UO_2 ;
- à des échantillons initialement polis afin de limiter le développement de rugosité à leur surface.

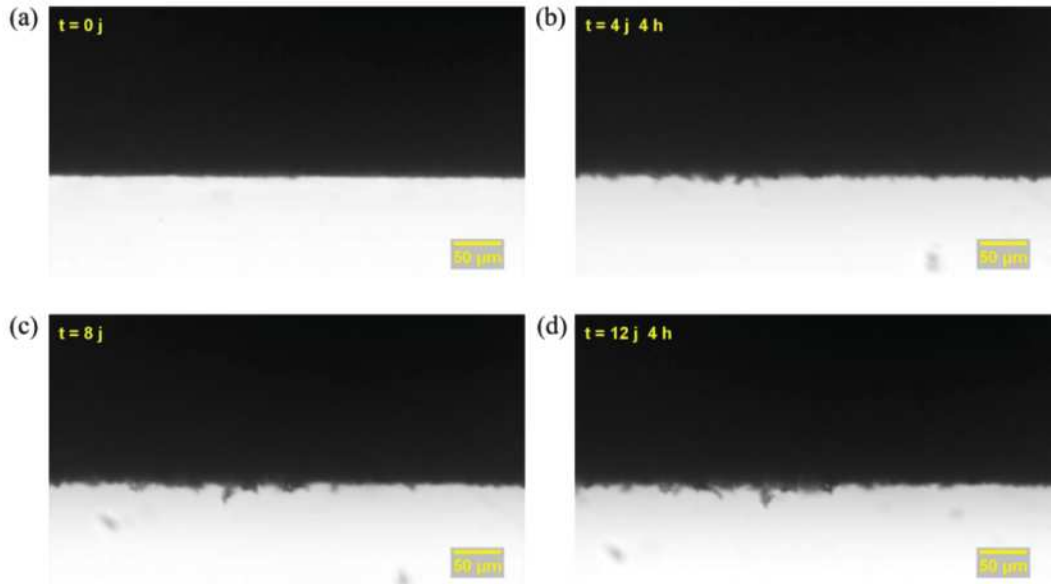


Figure 0-19. Zoom sur une partie des images obtenues par ombroscopie (objectif × 10) pour différentes durées de dissolution de l'échantillon (110)-6 dans de l'acide nitrique 4 mol.L^{-1} à température ambiante, (a) t = 0 j ; (b) t = 4 j et 4 h ; (c) t = 8 j et (s) t = 12 j et 4 h.

Pour l'ensemble des conditions opératoires ne remplissant pas ces critères, une seconde méthode d'acquisition des vitesses de dissolution macroscopiques a été utilisée. Elle a consisté à déterminer des vitesses de dissolution normalisées à partir du suivi du relâchement de l'uranium en solution.

I.6.a.ii. Méthode par analyse élémentaire en solution : perte de masse normalisée

I.6.a.ii.1 Concepts et méthodes d'analyse

Une seconde méthode de détermination des vitesses de dissolution qui peut être qualifiée d'indirecte, réside dans le suivi du relâchement en solution d'éléments constitutifs du solide, ici l'uranium. Pour cela, un volume de solution est prélevé à intervalles de temps réguliers puis remplacé par le même volume d'acide afin de maintenir constant le volume total de solution en contact avec le monocristal.

Après dilution des échantillons aqueux prélevés dans HNO_3 0,2 mol.L^{-1}, la concentration élémentaire d'uranium a été mesurée par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS, Thermo Fisher) ou par spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES, Spectro Arcos). L'étalonnage en concentration a été réalisé à partir d'une série de solutions standards préparées par dilution d'une solution certifiée de concentration 1000 ppm avec HNO_3 0,2 mol.L^{-1}. L'analyse par spectrométrie de masse de l'uranium est accompagnée d'un étalon interne contenant de l'iridium 193 et du bismuth 209, ce qui permet

de corriger les fluctuations de volume de solution injectée au cours de l'analyse. La concentration élémentaire d'uranium est calculée à partir de trois analyses. Dans ces conditions, la limite de détection pour l'uranium est 0,1 ppb, soit $4{,}2\times10^{-10}$ mol.L^{-1}. En ce qui concerne la spectrométrie d'émission atomique, la concentration élémentaire en uranium est obtenue à partir de l'intensité du signal émis à trois longueurs d'ondes (λ = 367,007 nm ; 385,958 nm et 409,014 nm) caractéristiques de l'uranium. Tout comme pour les mesures ICP-MS, la concentration élémentaire en uranium est calculée à partir de trois analyses. Dans ces conditions, la limite de détection relevée pour l'uranium atteint 0,1 ppm, soit $4{,}2\times10^{-7}$ mol.L^{-1}.

I.6.a.ii.2 Calculs des vitesses de dissolution

A partir des analyses IPC-MS et ICP-AES, l'évolution de la concentration élémentaire $C_U(t)$ (g.L^{-1}) est suivie en cours de dissolution. La masse dissoute de UO_2, $\Delta m(t)$ (g), est ensuite calculée d'après l'équation **Eq. 0-8** :

$$\Delta m(t) = \frac{m_U(t)}{f_U} = \frac{C_U(t) \times V}{f_U} \qquad \textbf{Eq. 0-8}$$

Où $m_U(t)$ (g) correspond à la quantité totale d'uranium relâché en solution à l'instant t, V (L) est le volume de solution en contact avec le solide et f_U (g.g^{-1}) est la fraction massique d'uranium au sein du solide. La perte de masse normalisée, $N_L^{géo}(t)$ (g.m^{-2}) et l'épaisseur dissoute $e^{géo}(t)$ (µm) sont calculées selon l'équation **Eq. 0-9**.

$$N_L^{géo}(t) = \frac{m_U(t)}{f_U \times S_{géo}} = e^{géo}(t) \times \rho \qquad \textbf{Eq. 0-9}$$

Où $S_{géo}$ (m²) est la surface géométrique de la face orientée en contact avec la solution. La vitesse de dissolution normalisée de chaque surface orientée, $R_L^{géo}(U)$ (g.m^{-2}.j^{-1}) et la vitesse de retrait normal $R_R^{géo}(U)$ (µm.j^{-1}) sont déterminées suivant l'équation **Eq. 0-10** :

$$R_L^{géo}(U) = \frac{\partial N_L^{géo}(t)}{\partial t} = R_R^{géo}(U) \times \rho \qquad \textbf{Eq. 0-10}$$

A l'aide des reconstructions 3D, la surface corrigée de l'ensemble de la surface orientée à la fin de la dissolution, $S_{corr}(t_f)$ (m²) peut être déterminée (**Eq. 0-5**). Par conséquent, il est possible d'estimer la quantité de surface développée par la surface orientée au cours de la dissolution $S_{corr}(t)$ (m²). Une hypothèse reposant sur l'augmentation linéaire de l'aire de la surface est effectuée. Ainsi la perte de masse normalisée corrigée $N_L^{corr}(t)$ (g.m^{-2}) peut être estimée à partir des équations **Eq. 0-11** et **Eq. 0-12** :

$$N_L^{corr}(t) = \frac{m_U(t)}{f_U \times S_{corr}(t)} \qquad \textbf{Eq. 0-11}$$

$$\text{avec} \begin{cases} S_{corr}(t) = S_{géo} \text{ pour } t \leq t_{ind} \\ \text{et} \\ S_{corr}(t) = a \times (t - t_{ind}) + S_{géo} \text{ pour } t > t_{ind} \text{ où } a = \frac{S_{corr}(t_f) - S_{géo}}{t_f - t_{ind}} \end{cases} \qquad \textbf{Eq. 0-12}$$

Où t_{ind} (j) correspond au temps d'induction, défini comme le temps correspondant à la fin du premier régime cinétique et t_f (j) correspond à la durée de l'expérience de dissolution. Dans le cas des échantillons initialement rugueux, la surface géométrique est remplacée dans les équations par la surface corrigée initiale $S_{corr}(t_0)$. Pour finir, les valeurs de $e^{corr}(t)$, $R_L^{corr}(U)$ et de $R_R^{corr}(U)$ peuvent être calculées à partir de la perte de masse normalisée par la surface corrigée et les équations **Eq. 0-9** et **Eq. 0-10**.

I.6.b. Conditions d'étude de la dissolution

Les expériences de dissolution des échantillons monocristallins orientés de UO_2 ont été réalisées dans différentes conditions à la fois en terme d'état de surface (rugueux ou lisse) mais également de nature du milieu de dissolution. En effet, comme cela a été signalé dans le **chapitre I**, la dissolution de UO_2 en milieu nitrique présente un caractère catalytique. C'est pourquoi des expériences de dissolution ont été réalisées à la fois dans des conditions dites « standard », c'est-à-dire dans de l'acide nitrique pur mais également dans des conditions dites « catalytiques contrôlées », c'est-à-dire en présence d'espèces catalytiques. Le déroulement et l'exploitation de ces deux catégories de tests de dissolution sont présentés par la suite.

I.6.b.i. Dissolution en conditions « standard »

I.6.b.i.1 Les expériences de dissolution réalisées

Les premières expériences de dissolution ont été réalisées pour des concentrations faibles en acide nitrique, typiquement comprises entre 0,5 et 1 $mol.L^{-1}$ et à température ambiante. Cependant, compte tenu de la faible surface développée par les échantillons et du caractère réfractaire à la dissolution de UO_2, ces expériences n'ont pas permis d'obtenir des vitesses de dissolution ou d'observer des changements significatifs de topographie, y compris après 30 jours de dissolution. Ainsi, la concentration de HNO_3 a été augentée de 2 à 4 $mol.L^{-1}$ sans modifier la température d'expérimentation. La liste des expériences de dissolution réalisées en

conditions « standard » et des caractérisations de surface associées est fournie dans le **Tableau 0-6**.

Tableau 0-6. Récapitulatif des expériences de dissolution réalisées dans HNO_3 2 mol.L^{-1} et à température ambiante.

Nom Echantillon	Lot	Polissage O/N	Enrobage O/N	Types de Dissolution	Suivi de la dissolution	*Operando*
(hkl)-1	2	O	O	Statiques	ICP-MS	/
(hkl)-3	2	N	O	Statiques	ICP-MS	/
(hkl)-4	1	N	N	Dynamiques	ICP-MS	MEBE
(100)-6	1	O	N	Dynamiques	ICP-MS	MEBE/AFM
(111)-6	1	O	N	Dynamiques	ICP-MS	AFM

Les expériences de dissolution réalisées pour un état de surface lisse, (hkl)-1 et pour un état de surface rugueux, (hkl)-3 ont permis de déterminer les vitesses de dissolution relatives à chaque orientation dans HNO_3 2 mol.L^{-1}. Les autres expériences entreprises sur des échantillons non-enrobés exposant des faces d'orientations différentes à la solution ont été dédiées au suivi *operando* de l'évolution des propriétés topographiques de l'interface. Les expériences de dissolution réalisées sur les échantillons (hkl)-2, (hkl)-5 et (110)-6 dans HNO_3 4 mol.L^{-1} ont permis d'observer l'état de surface pour un avancement de la dissolution plus poussé (**Tableau 0-7**).

Tableau 0-7. Récapitulatif des expériences de dissolution réalisées dans HNO_3 4 mol.L^{-1} et à température ambiante.

Nom Echantillon	Lot	Polissage O/N	Enrobage O/N	Types de Dissolution	Suivi de la dissolution
(hkl)-2	2	O	O	Statiques	ICP-MS
(hkl)-5	1	N	N	Dynamiques	ICP-MS
(110)-6	1	N	N	Dynamiques	Ombroscopie

I.6.b.i.2 Protocoles de dissolution

Compte tenu de la variété des expériences de dissolution et des vitesses associées, deux protocoles de dissolution ont été mis en œuvre : en conditions statiques agitées et en conditions dynamiques agitées.

⇒ Protocole de dissolution statique agitée

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'expériences a consisté à mettre en contact le solide avec le milieu de dissolution dans un réacteur en présence

d'agitation. A intervalles de temps réguliers, une fraction de la solution a été prélevée puis analysée (cf. **I.6.a.ii**).

Les tests de dissolution ont été effectués dans des réacteurs en polytetrafluoroethylène (PTFE) de 240 mL (**Figure 0-20**). Pour cela, un échantillon enrobé a été plongé dans 200 mL du milieu de dissolution. La solution était agitée à l'aide d'un barreau aimanté à une vitesse de 600 tours par minute (rpm). Afin d'éviter tout contact mécanique de l'échantillon avec ce barreau, le solide a été déposé sur un support adapté. Le réacteur a ensuite été fermé hermétiquement, puis ouvert de nouveau uniquement lors de chaque prélèvement de solution. Malgré le faible taux de renouvellement de la solution, ce protocole a permis de s'affranchir des phénomènes d'accumulation dans la solution. L'augmentation progressive des concentrations élémentaires au sein de la solution dans ces conditions expérimentales a facilité la mise en place des mesures analytiques.

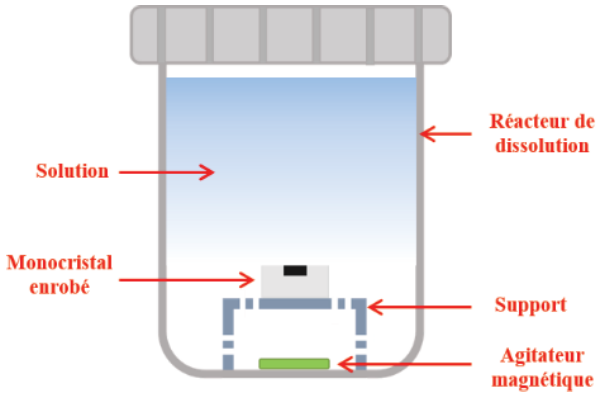


Figure 0-20. Schéma en coupe du dispositif expérimental pour réaliser les expériences de dissolution en conditions statiques agitées.

⇒ Protocole de dissolution dynamique agitée

Lors de la mise en œuvre de ce type de tests de dissolution, la problématique a résidé dans l'homogénéisation du milieu afin de limiter l'accumulation possible d'espèces catalytiques à l'interface solide/solution. A ce titre, les tests de dissolution en conditions dynamiques présentent plusieurs avantages par rapport à ceux menés dans des conditions dites statiques. Ce protocole parait adapté à l'étude de réactions rapides tout en assurant le contrôle cinétique par la réaction chimique.

Cependant cette méthode peut générer une grande quantité d'effluents. C'est pourquoi dans le cas des expériences menées en conditions standard, le circuit de circulation de la solution a été fermé. Le réacteur de dissolution utilisé était un réacteur en PTFE de 25 mL (**Figure 0-21**). Ce dernier a été relié à une pompe péristaltique assurant le renouvellement

continuel de la solution et à un bidon de récupération de 500 mL en PTFE, faisant également office de bidon d'alimentation. Le volume total de solution pour chaque expérience était de 250 mL. Le solide a été déposé sur un support adapté afin d'éviter tout contact mécanique avec le barreau aimanté nécessaire à l'agitation. Le réacteur a ensuite été fermé hermétiquement et connecté à l'aide d'un tuyau en PTFE au système d'agitation. A intervalles de temps réguliers, le bidon d'alimentation a été ouvert afin qu'un prélèvement de solution puisse être effectué. Le volume prélevé a ensuite été remplacé par le même volume d'acide.

Les travaux de thèse de Dalger ont permis de qualifier le fonctionnement hydrodynamique du réacteur parfaitement agité et de conclure quant à l'homogénéité satisfaisante de la solution au sein du réacteur pour des débits compris entre 5 et 20 $mL.h^{-1}$ [28]. Dans ce travail, le débit assuré par la pompe péristaltique était de 30 $mL.h^{-1}$.

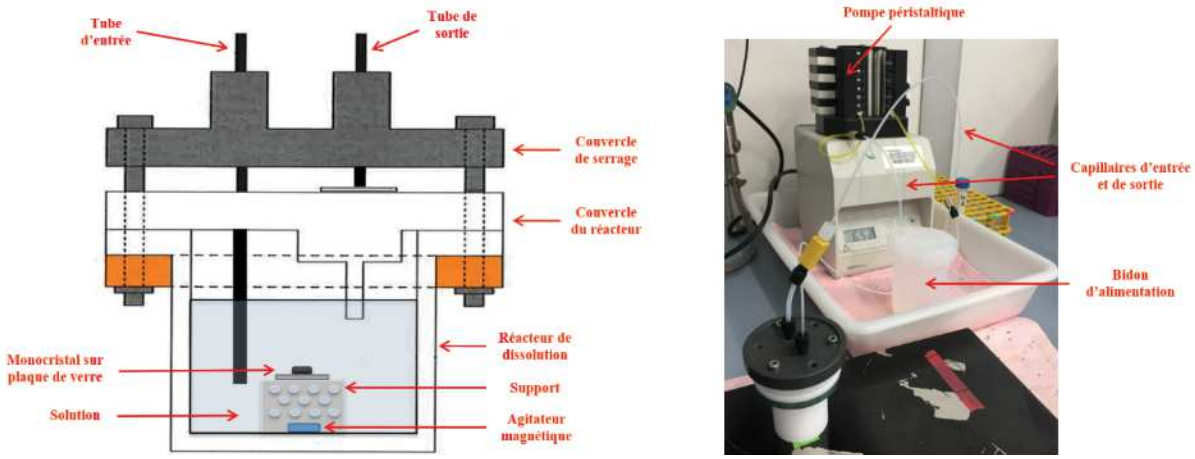


Figure 0-21. Schéma en coupe du dispositif expérimental pour réaliser les expériences de dissolution en conditions dynamiques agitées et photographie du montage.

I.6.b.ii. Dissolution en conditions « catalytiques contrôlées »

Comme cela a été souligné dans l'étude bibliographique, la dissolution de UO_2 en milieu nitrique est associée à la formation d'espèces catalytiques azotées. Même si la nature de ces dernières n'est pas clairement identifiée, il est certain qu'elles participent à l'évolution du mécanisme de dissolution et de la vitesse associée. Dans ces travaux de thèse, des tests de dissolution réalisés sur des monocristaux orientés ont été réalisés en conditions catalysées afin de déterminer les vitesses de dissolution et d'évaluer l'impact de la microstructure et de l'orientation cristalline sur la cinétique de dissolution en conditions catalysées. Les conditions dites « catalysées » ont été générées avant l'étape de dissolution des échantillons cristallins en utilisant le protocole expérimental décrit ci-dessous.

I.6.b.ii.1 Création et maitrise de conditions « catalysées »

Plusieurs études dans la littérature ont fait référence à des ajouts de réactifs dans le milieu de dissolution afin d'étudier les cinétiques de dissolution en conditions catalysées (cf. **I.2.c.iv**). Parmi les réactifs les plus fréquemment employés, on trouve le nitrate d'uranyle [29] [30] ou des sels de nitrites [28] [31]. Le premier réactif présente l'inconvénient d'augmenter la concentration en uranium et en ions nitrate au sein du milieu. Cela limite la détection d'une faible augmentation de la concentration d'uranium en solution provenant de la dissolution du monocristal de UO_2 et donc la détermination précise de sa vitesse de dissolution. L'utilisation du second réactif repose sur l'hypothèse que l'acide nitreux constituerait l'espèce catalytique. Or, aucune étude n'a démontré que le catalyseur soit l'espèce détectée *in fine* au sein du milieu de dissolution et non un intermédiaire réactionnel intervenant dans une séquence complexe. De plus, les équilibres en solution pourraient être déplacés suite à l'introduction d'une nouvelle espèce azotée au sein du milieu. Sur la base de ces constations, l'ajout d'un troisième réactif qui n'est ni composé d'uranium, ni d'espèces azotées a été privilégié. Le cuivre métallique a été retenu. En effet, Delwaulle a démontré dans ses travaux de thèse que la dissolution du cuivre en milieu nitrique était également auto-catalysée et produisait les mêmes espèces en solution que les NOx et de l'acide nitreux [32] (**Eq. 0-13**). De plus Charlier a montré que la présence de nitrate de cuivre dissous n'impactait pas la cinétique de dissolution de UO_2 en milieu nitrique [33].

$$Cu_{(s)} + {}^{8}/_{3}\ HNO_{3(aq)} \rightarrow Cu(NO_3)_{2(aq)} + {}^{2}/_{3}\ NO_{(aq)} + {}^{4}/_{3}\ H_2O \qquad \textbf{Eq. 0-13}$$

I.6.b.ii.2 Protocole de préparation de solutions d'acide nitrique chargées en espèces catalytiques

La préparation de solutions d'acide nitrique contenant une concentration significative de catalyseur a été réalisée par pré-dissolution de copeaux de cuivre métallique (VWR chemicals). Dans sa thèse, Marc [25] suit la progression d'une réaction de dissolution ou pré-dissolution par le facteur X correspondant au rapport de la concentration d'acide nitrique C_{HNO3} à l'instant t, sur C_0, la concentration d'acide nitrique initiale (**Eq. 0-14**).

$$X = \frac{C_{HNO3}}{C_0} = 1\text{-}\tau \qquad \textbf{Eq. 0-14}$$

Où τ est le taux de conversion de l'acide nitrique. Le facteur X permet également d'estimer la concentration en catalyseur formé à partir de la masse de cuivre dissous m_{Cu} (g) et de l'acidité initiale du milieu nitrique C_0^{Cu} (mol.L^{-1}), à partir de l'équation **Eq. 0-15**.

$$X = 1 - \frac{\mu_H \times m_{Cu}}{V_H \times C_0^{Cu} \times M_{Cu}} = 1 - \frac{\mu_H \times C_Z(t)}{\mu_Z \times C_0^{Cu}} \qquad \textbf{Eq. 0-15}$$

Où μ_H représente le coefficient stœchiométrique de l'acide nitrique consommé (*i.e.* 8/3) ; μ_Z est le coefficient stœchiométrique des espèces catalytiques produites, supposé égal à 1 ; V_H est le volume d'acide nitrique (*i.e.* 250 mL) et M_{Cu} est la masse molaire du cuivre (*i.e.* 63,55 g.mol^{-1}).

Le catalyseur n'a pas été spécifiquement identifié. Cependant, il est en équilibre chimique avec les espèces azotées présentes dans milieu réactionnel, à savoir l'acide nitreux mais également les gaz NOx dissous tels que NO_2 et NO. Ces espèces azotées sont connues pour être thermodynamiquement instables en solution. Afin d'éviter leur décomposition en NOx (g) ou leur volatilisation et ainsi limiter la diminution de la concentration en catalyseur au sein du milieu réactionnel, une couche d'huile de paraffine d'environ 2 cm d'épaisseur a été déposée lentement à la surface de la solution au début de la pré-dissolution des copeaux de cuivre.

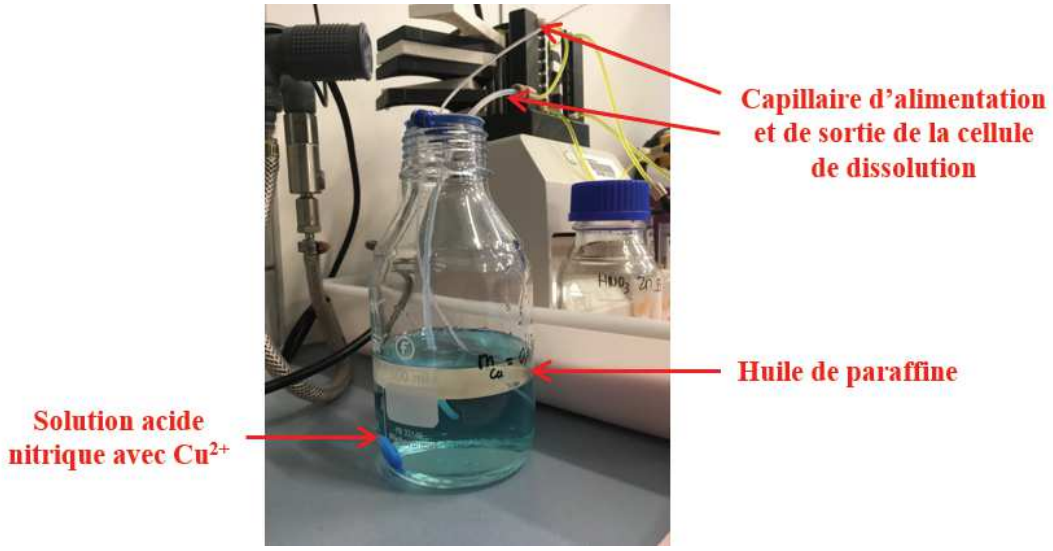


Figure 0-22. Bouteille d'alimentation et récupération du montage de dissolution dynamique agitée contenant de l'acide nitrique utilisé pour la pré-dissolution du cuivre et la dissolution d'un échantillon monocristallin enrobé.

Les tests de dissolution des échantillons monocristallins en conditions catalytiques ont été menés dans HNO_3 2 mol.L^{-1} à température ambiante pour une valeur de X égale à 0,96, ce qui correspond à une masse de cuivre dissous de 0,5 g. Cette valeur arbitraire de X permet de générer une concentration de catalyseur de 3 × 10^{-2} mol.L^{-1}. Cette valeur est à la fois

significativement supérieure aux concentrations d'uranium dissous et donc de catalyseur formé par autocatalyse, et suffisamment basse pour limiter l'élimination des espèces azotées vers la phase gazeuse. Pour finir, afin de tenir compte de la consommation d'acide nitrique engendrée par la pré-dissolution du cuivre, la concentration initiale C_0^{Cu} doit être supérieure à 2 mol.L^{-1}. En utilisant l'équation **Eq. 0-15** et la quantité de cuivre à dissoudre pour atteindre X = 0,96, la concentration de la solution d'acide nitrique C_0^{Cu} est égale à 2,08 mol.L^{-1}. Après ajout de la solution d'acide nitrique sur les copeaux de cuivre et le dépôt de l'huile de paraffine, la bouteille de pyrex ouverte a été placée à l'étuve à 60°C sous agitation mécanique pendant 4 heures. Une fois le cuivre totalement dissous, la bouteille a été plongée dans de l'eau froide afin de diminuer rapidement la température de la solution jusqu'à 22°C préalablement à la dissolution de l'échantillon monocristallin. Le protocole de dissolution des échantillons monocristallins est décrit par la suite.

I.6.b.ii.3 Protocole de dissolution dynamique agitée des monocristaux

La dissolution des échantillons monocristallins de UO_2 a été réalisée à température ambiante, en conditions dynamiques et sous agitation mécanique, dans un réacteur de 25 mL en PTFE alimenté en continu avec de l'acide nitrique 2 mol.L^{-1} préalablement chargé en catalyseur. Le même montage expérimental que celui des dissolutions dynamiques en conditions standard a été utilisé (cf. **I.6.b.i.2**). Ainsi, la solution d'acide nitrique chargée en catalyseur a été recyclée afin de limiter la production d'effluents radioactifs et de minimiser le rapport entre la masse de solide dissoute et le volume de dissolution. Le débit volumique a été fixé à 30 mL.h^{-1}. A intervalles de temps réguliers, un prélèvement de 4 mL de la solution a été réalisé. Il a ensuite été séparé en deux fractions de 2 mL chacune afin de suivre d'une part, le relâchement de l'uranium dans le milieu par analyse élémentaire en solution (ICP-AES) et, d'autre part, l'évolution de la concentration en acide nitreux. Le protocole d'analyse de cet échantillon aqueux est décrit par la suite.

Les échantillons monocristallins concernés par cette méthode de dissolution sont les échantillons (hkl)-7 et l'échantillon (111)-10. Quant à l'échantillon (111)-9, sa dissolution a été réalisée dans de l'acide nitrique 4 mol.L^{-1} à température ambiante pour une valeur de X égale à 0,86 (soit 2,4×10^{-1} mol.L^{-1} de catalyseur) et suivie par ombroscopie (cf. **I.6.a.i**).

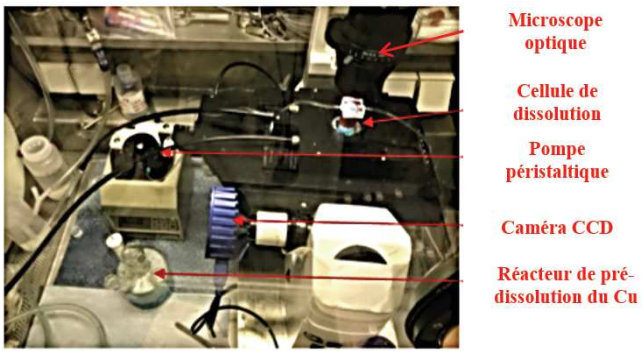


Figure 0-23. Photographie du montage d'étude de la dissolution par ombroscopie adapté à la dissolution d'un monocristal orienté de UO_2 en conditions catalytiques contrôlées. Dispositif introduit sous une sorbonne aspirante au sein de l'installation Atalante.

I.6.b.ii.4 Protocole d'étude de la stabilité des solutions chargées

La stabilité des solutions d'acide nitrique chargées en catalyseur a fait l'objet d'une première étude réalisée au sein de l'installation Atalante. En effet, les espèces azotées en équilibre avec le catalyseur sont instables mais la cinétique de dégradation de ces espèces est peu connue. De plus, l'impact de la présence d'huile de paraffine sur la stabilité des solutions a été étudié. Ainsi deux expériences de dissolution du cuivre dans de l'acide nitrique 4 $mol.L^{-1}$ à température ambiante et pour $X = 0,86$ ont été réalisées avec et sans ajout de paraffine. Le suivi de la concentration en catalyseur a été effectué pendant 160 heures. Les résultats obtenus sont présentés dans le **Chapitre IV**, consacré à l'étude de la dissolution en conditions catalytiques contrôlées.

Le catalyseur n'étant pas identifié avec précision, l'évolution de sa concentration a été suivie par la mesure de l'acide nitreux, HNO_2, en équilibre avec ce catalyseur. L'acide nitreux a donc été utilisé dans ce travail comme un marqueur de la présence du catalyseur. La concentration en acide nitreux a été déterminée par spectroscopie UV-visible en utilisant la méthode de Griess. La méthode analytique employée repose sur l'utilisation de kits de dosage pour NO_2^- en milieu aqueux (Nitrite test Spectroquant ®, Merck). Les ions nitrite, stables en milieux aqueux et basiques peuvent facilement être dosés à l'aide de ces kits en utilisant le réactif de Griess. En solution légèrement acide (pH = 2-3), les ions nitrites réagissent avec l'acide sulfanilique pour former un sel diazonium, qui réagit à son tour avec la N-(1-napthyl)ethylenediamine dihydrochlorique pour former un complexe de couleur rouge violet. La concentration en NO_2^- peut alors être mesurée par spectroscopie UV/Visible à partir de l'absorption de ce complexe. Les ions nitrite NO_2^- constituent la base conjuguée de l'acide nitreux HNO_2. C'est pourquoi 1 mL de soude concentrée (NaOH 8 $mol.L^{-1}$) a été rapidement

ajouté au prélèvement de solution, ce qui a permis de dissocier HNO_2 et de stocker les échantillons pendant des durées relativement longues (typiquement de quelques semaines) avant de procéder à leur analyse. Dans ces conditions, l'acide nitreux est alors stabilisé sous forme d'ions nitrite. Un autre avantage lié à l'ajout de la base forte consiste à faire précipiter les ions uranyle qui peuvent induire des interférences avec le complexe coloré au moment de l'analyse par spectrométrie UV-visible.

Une fois l'échantillon stabilisé, ce dernier a été dilué puis acidifié afin d'accéder aux conditions opératoires nécessaires à l'utilisation du kit de dosage. Une dilution dans de l'acide sulfurique 0,1 $mol.L^{-1}$ a permis d'atteindre une valeur de pH proche de 1 sans induire d'interférence liée à d'autres espèces azotées. L'échantillon a ensuite été mélangé au réactif afin d'obtenir le complexe. Ce dernier présentait une large bande d'absorption à 540 nm sans interférence potentielle dans ces conditions expérimentales. Un étalonnage préalable avec une solution certifiée de NO_2^- (NIST $NaNO_2$, CertiPur® Merck, concentration égale à 0,1 $mol.L^{-1}$) a conduit au dosage quantitatif de HNO_2 présent au sein de l'échantillon analysé, avec une limite de détection de 5×10^{-6} $mol.L^{-1}$.

I.6.c. Approche cinétique de la réaction de dissolution de UO_2 en milieu nitrique

La dissolution de UO_2 en milieu nitrique est une réaction d'oxydo-réduction qui peut être autocatalysée en fonction des conditions expérimentales telles que la concentration en acide nitrique, la température ou les conditions hydrodynamiques. Ainsi, la définition d'une expression de la vitesse de dissolution spécifique en conditions catalysées s'est avérée nécessaire, tout comme la maîtrise du régime cinétique réactionnel lors des expériences.

I.6.c.i. Formalisme des paramètres cinétiques de la réaction auto-catalysée

Le mécanisme de dissolution en conditions auto-catalysées se déroule en deux étapes. La première étape correspond à l'attaque de UO_2 par l'acide nitrique (**Eq. 0-16**) et la production de l'espèce catalytique Z. Elle est caractérisée par une vitesse dite « non-catalysée » (v_{nc}). La seconde étape correspond à l'attaque de l'espèce catalytique Z sur UO_2 en plus de l'acide nitrique (**Eq. 0-17**). Elle correspond à une vitesse dite « catalysée » (v_c). L'hypothèse selon laquelle l'espèce Z ne se décompose pas durant la dissolution est posée.

$$UO_2 + \mu_H\ HNO_3 \rightarrow \mu_Z\ Z + \mu_P\ P \qquad \textbf{Eq. 0-16}$$

$$UO_2 + \mu_H\, HNO_3 + \mu'_Z\, Z \rightarrow (\mu_Z + \mu'_Z)\, Z + \mu_P\, P \qquad \textbf{Eq. 0-17}$$

Où P correspond aux différentes espèces produites par la réaction. D'après les travaux de thèse de Marc [25] puis de Charlier [26], il est possible de formaliser l'expression de la vitesse apparente de dissolution (r_{app}) de UO_2 en milieu nitrique. Celle-ci peut être décrite comme la somme de la vitesse non-catalysée et de la vitesse catalysée **Eq. 0-18**.

$$r_{app} = v_{nc} + v_c \qquad \textbf{Eq. 0-18}$$

Chacune des vitesses dépend de constantes cinétiques, respectivement k_{nc} et k_c, et de la concentration des réactifs de la réaction considérée, à savoir la concentration d'acide nitrique C_{HNO3} pour la vitesse non-catalysée, et les concentrations d'acide nitrique C_{HNO3} et de catalyseur C_Z pour la réaction catalysée. Les expressions de chacune des vitesses sont fournies sur les équations **Eq. 0-19** et **Eq. 0-20**.

$$v_{nc} = k_{nc} \times C_{HNO3}^{n1} \qquad \textbf{Eq. 0-19}$$

$$v_c = k_c \times C_{HNO3}^{n2} \times C_Z^{p} \qquad \textbf{Eq. 0-20}$$

Les constantes cinétiques dépendent de la température expérimentale à travers la formule d'Arrhenius (cf. **I.2.d.ii**). Les ordres partiels relatifs à l'acide nitrique ont fait l'objet de nombreuses études réalisées dans des conditions expérimentales diverses. Il est donc difficile de fournir avec précision la valeur de chacun (entre 1 et 5). Cependant Marc *et al*. [34] et Charlier *et al.* [26] ont montré que $n_1 = 3{,}5$ et $n_2 = 3{,}1$. Ces auteurs, ainsi que Ikeda *et al.* [31] s'accordent pour dire que l'ordre partiel p relatif au catalyseur peut être approximé à 1. **Ces valeurs seront prises en compte dans la suite de l'étude**.

Comme cela a été décrit précédemment, Marc [25] emploie le facteur X (**Eq. 0-14** et **Eq. 0-15**) pour évaluer la concentration d'espèce Z dans le milieu à chaque instant C_Z en fonction de X.

$$C_Z = \frac{\mu_Z}{\mu_H} \times (1 - X) \times C_0 \qquad \textbf{Eq. 0-21}$$

Ainsi lorsque $X = 1$, la concentration en catalyseur dans le milieu est nulle, la réaction de dissolution est alors non catalysée. A la différence lorsque $X = 0$, la concentration d'acide nitrique est nulle. Aucune réaction de dissolution n'a lieu. Après plusieurs étapes de calculs, l'expression de la vitesse de dissolution se résume à l'équation **Eq. 0-22**.

$$r_{app} = k_{nc} \times X^{n_1} \times C_0^{n_1} + k_c \times X^{n_2} \times (1 - X)^p \times C_0^{n_2+p} \times \left(\frac{\mu_Z}{\mu_H}\right)^p \quad \textbf{Eq. 0-22}$$

La réactivité (Ψ) d'une réaction autocatalysée est décrite par le rapport de la vitesse de dissolution à l'instant *t* sur la vitesse de dissolution à t_0 (*i.e.* pour $X = 1$). La courbe de réactivité Ψ(X) dépend du facteur d'accélération, ω (**Eq. 0-23**). Cette fonction Ψ(*X*) est représentée pour plusieurs valeur de ω sur la **Figure 0-24**, avec $\{n_1; n_2; p\} = \{3; 3; 1\}$.

$$\omega = \frac{k_c}{k_{nc}} \times \left(\frac{\mu_Z}{\mu_H}\right)^p \times C_0^{n_2 + p - n_1} \quad \textbf{Eq. 0-23}$$

$$\Psi = \frac{r_{app}}{k_{nc} C_0^{n_1}} = X^{n_1} + \omega \times X^{n_2} \times (1 - X)^p \quad \textbf{Eq. 0-24}$$

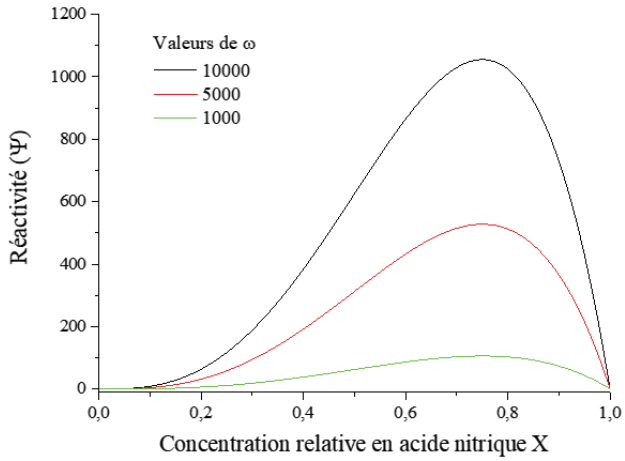


Figure 0-24. Variation de la réactivité obtenue pour une réaction autocatalysée en fonction de la concentration relative d'acide nitrique pour différentes valeurs de facteurs d'accélération

La courbe de réactivité présente un maximum pour une concentration en acide inférieure à la concentration initiale C_0, ce qui est caractéristique d'une réaction autocatalysée. La vitesse de dissolution maximale est obtenue pour une valeur de facteur *X* égale à $\frac{n_2}{n_2+p}$. L'expression de la vitesse de dissolution présentée précédemment (**Eq. 0-22**) est uniquement valable lorsque le régime cinétique est contrôlé par des réactions chimiques. Or, il a été vu précédemment que, pour une réaction en phase hétérogène solide/liquide, les phénomènes de transport ne sont pas négligeables et, dans certains cas, peuvent contrôler le régime cinétique. Si cela était le cas, les vitesses de dissolution expérimentales seraient contrôlées par la diffusion des espèces. La méthodologie employée afin de s'assurer de la nature réactionnelle du régime cinétique lors des expérimentations de dissolution est décrite dans le paragraphe suivant.

I.6.c.ii. Estimation de la nature du régime cinétique

La méthode de contrôle du régime cinétique appliquée dans ce travail est basée sur l'estimation **de nombres adimensionnels qui reposent sur des critères hydrodynamiques**. Ces derniers sont définis à l'échelle du milieu homogène, au sein de la couche de diffusion sur une surface plane et le cas échéant, au sein de défauts microstructuraux tels que les pores et fissures.

I.6.c.ii.1 A l'échelle de la solution homogène

L'accumulation des espèces au sein de la solution homogène doit être nulle ou négligeable afin de maîtriser les conditions de dissolution pendant toute la durée de l'expérience. Pour s'en assurer, Charlier [26] a exprimé le facteur X de la réaction de dissolution en fonction de la masse de solide dissous et de la concentration en acide nitrique initiale :

$$X = 1 - \frac{\mu_H \times m_{sol\ dis}}{V_H \times C_0 \times M_{sol}} \qquad \textbf{Eq. 0-25}$$

Où μ_H est le coefficient stœchiométrique de l'acide nitrique pour la réaction de dissolution de UO_2 (*i.e.* 3) [35] [36]; $m_{sol\ dis}$ est la masse de UO_2 dissous (g) ; V_H est le volume d'acide nitrique (L) ; C_0 est la concentration initiale en acide nitrique ($mol.L^{-1}$) et M_{sol} est la masse molaire de UO_2 ($g.mol^{-1}$).

Selon les travaux de Charlier, les conditions opératoires conduisant à un facteur $X > 99{,}98$ % permettent de garantir une dissolution sans accumulation des espèces au sein du milieu réactionnel. **Ce critère correspond à des valeurs limites de masse de UO_2 dissous de 36 mg et de 72 mg par litre de solution de concentration C_0 égales à 2 $mol.L^{-1}$ et 4 $mol.L^{-1}$ respectivement.**

I.6.c.ii.2 À l'échelle de la couche limite de diffusion

Dans l'objectif de limiter au maximum l'accumulation des espèces au sein de la couche limite de diffusion d'épaisseur δ, c'est-à-dire les variations de concentrations au cours du temps, celle-ci doit être la plus fine possible ce qui est favorisé par une bonne agitation. **En conclusion, l'agitation est favorable à l'établissement d'un régime cinétique de nature réactionnelle au cours duquel il est possible de déterminer des vitesses de dissolution de UO_2 indépendantes des conditions hydrodynamiques opératoires.** Villermaux [37] a défini un nombre adimensionnel appelé fraction de résistance externe $f_{e,i}$ qui peut être calculée pour chaque espèce du système suivant l'équation **Eq. 0-26**.

$$f_{e,i} = \frac{(C_{i,M} - C_{i,S})}{C_{i,M}} = \frac{\mu_i \times r_{app}}{k_{d,i} \times C_{i,M}} \qquad \textbf{Eq. 0-26}$$

Où μ_i représente le coefficient stœchiométrique de l'espèce i ; $C_{i,M}$ et $C_{i,S}$ sont les concentrations de l'espèce i respectivement au sein du milieu et à la surface du solide (mol.m^{-3}) ; r_{app} est la vitesse de réaction (exprimée en mol.m^{-2}.s^{-1}) et $k_{d,i}$ est le coefficient de transport de l'espèce i (exprimé en m.s^{-1}). En fixant un critère ou une valeur seuil à la résistance externe il est possible de déterminer une valeur de vitesse de dissolution apparente limite au-dessus de laquelle les processus de transport de matière ne sont plus négligeables. L'expression de la fraction de résistance externe dépend de la nature non-catalysée ou catalysée de la réaction.

⇒ Cas de la réaction non catalysée

Dans le cas de la réaction de dissolution non-catalysée, l'acide nitrique est le réactif considéré.

$$UO_{2(s)} + 3\ HNO_{3(aq)} \rightarrow UO_2(NO_3)_{2(aq)} + HNO_{2(aq)} + H_2O \qquad \textbf{Eq. 0-27}$$

Du fait des processus de diffusion et de la consommation de ce réactif à la surface du solide, la concentration en acide nitrique du milieu $C_{HNO3,M}$ est légèrement supérieure à celle à la surface du solide $C_{HNO3,S}$. Ainsi la vitesse de réaction de dissolution à la surface est légèrement inférieure à celle obtenue pour une concentration en acide égale à $C_{HNO3,M}$. Dans la continuité des travaux de Charlier [26], il a été choisi en 1ère approche de considérer que si la vitesse de dissolution à la surface est inférieure de 5 % à celle obtenue en présence d'une concentration en acide nitrique égale à $C_{HNO3,M}$, alors l'acide nitrique est limitant à la surface et le régime cinétique réactionnel n'est plus garanti. Ce critère est décrit par l'équation **Eq. 0-28** :

$$\frac{r_{app,\,surface}}{r_{app,\,milieu}} = \frac{k_{nc} \times C_{HNO3,\,S}^{n_1}}{k_{nc} \times C_{HNO3,\,M}^{n_1}} > 0{,}95 \qquad \textbf{Eq. 0-28}$$

$$f_{e,H} = 1 - \frac{C_{HNO3,S}}{C_{HNO3,M}} < 1 - 0{,}95^{1/n_1} \qquad \textbf{Eq. 0-29}$$

$$f_{e,H}^{lim} = 1 - \left(\frac{C_{HNO3,\,S}}{C_{HNO3,\,M}}\right)^{\lim} = 1 - 0{,}95^{1/n_1} \qquad \textbf{Eq. 0-30}$$

Pour chaque condition de dissolution, la vitesse apparente limite sera calculée à partir de l'équation **Eq. 0-31** (pour $f_{e,\,H}^{lim} = 0{,}015$ avec $n_1 = 3{,}5$ [25]).

$$r_{app}^{lim} = \frac{f_{e,H}^{lim} \times k_{d,H} \times C_{HNO3,M}}{\mu_H} \qquad \textbf{Eq. 0-31}$$

La vitesse de dissolution mesurée expérimentalement **doit être inférieure à la vitesse limite apparente calculée pour que le régime cinétique réactionnel soit assuré**. Le coefficient de transport de l'acide nitrique $k_{d,H}$ est déterminé dans les conditions hydrodynamiques du montage de dissolution statique agitée.

⇒ Cas de la réaction catalysée

Dans ce cas, l'acide nitrique et le catalyseur sont les réactifs. La vitesse expérimentale obtenue doit être inférieure à la vitesse limite déterminée par l'équation **Eq. 0-31** pour que l'acide nitrique ne soit pas limitant à la surface du solide. Une fois cette condition validée, il est possible d'écrire que $C_{HNO3,S} = C_{HNO3,M}$.

Le même raisonnement est appliqué pour le catalyseur. Cependant, le catalyseur est formé à la surface du solide ce qui peut conduire à $C_{Z,S} > C_{Z,M}$. Comme précédemment, dans la continuité des travaux de Charlier [26], il a été choisi en 1ère approche de considérer que si la vitesse de dissolution à la surface est supérieure de 5 % à celle obtenue pour une concentration en catalyseur égale à $C_{Z,M}$, le régime réactionnel n'est plus garanti. De plus, Charlier a défini α comme étant le rapport de k_c sur k_{nc}. Les approximations $n_1 = n_2$ et $p = 1$ sont faites pour établir les équations **Eq. 0-32** à **Eq. 0-36.**

$$\frac{r_{app,surface}}{r_{app,milieu}} = \frac{k_{nc} \times C_{HNO3,S}^{n1} + k_c \times C_{HNO3,S}^{n2} \times C_{Z,S}^{p}}{k_{nc} \times C_{HNO3,M}^{n1} + k_c \times C_{HNO3,M}^{n2} \times C_{Z,M}^{p}} \approx \frac{1 + \alpha \times C_{Z,S}}{1 + \alpha \times C_{Z,M}} < 1{,}05 \qquad \textbf{Eq. 0-32}$$

$$f_{e,Z} = \frac{C_{Z,S}}{C_{Z,M}} - 1$$

Si le catalyseur est présent en grande quantité dès le début de la dissolution, comme cela est le cas pour une expérience réalisée en conditions catalytiques contrôlées ($C_{Z,M} \approx 3\times10^{-2}$ mol.L^{-1}), le facteur de résistance limite s'écrit comme l'équation **Eq. 0-33** :

$$f_{e,Z}^{lim} = 0{,}05 \times \left(1 + \frac{1}{\alpha \times C_{Z,M}}\right) \qquad \textbf{Eq. 0-33}$$

α correspond au rapport des constantes cinétiques k_c et k_{nc} déterminées à partir des constantes cinétiques déterminées par Marc et Charlier et égale à 96 m^3.mol^{-1} à 22°C.

En revanche si le catalyseur est produit par la réaction de dissolution, comme cela peut être le cas pour une réaction en conditions standard, le catalyseur n'est donc pas présent

initialement au sein du milieu homogène. Le facteur de résistance limite s'écrit alors selon l'équation **Eq. 0-34** :

$$f_{e,Z}^{lim} = 0{,}05 \times (1 + \frac{1}{\alpha \times C_0}) \qquad \textbf{Eq. 0-34}$$

La vitesse de dissolution de la réaction auto-catalysée mesurée expérimentalement doit être inférieure à la vitesse limite apparente pour que le régime cinétique réactionnel soit assuré.

$$r_{app}^{lim} = \frac{f_{e,Z}^{lim} \times k_{d,Z} \times C_0}{\mu_Z} \text{ si pas de catalyseur à } t_0 \qquad \textbf{Eq. 0-35}$$

$$r_{app}^{lim} = \frac{f_{e,Z}^{lim} \times k_{d,Z} \times C_{Z,M}}{\mu_Z} \text{ si catalyseur} \approx 3 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ à } t_0 \qquad \textbf{Eq. 0-36}$$

Les coefficients de transfert de l'acide nitrique et du catalyseur sont déterminés pour chaque condition expérimentale selon la méthodologie décrite dans ce qui suit.

⇒ Estimation de la vitesse apparente limite pour chaque montage expérimental

Afin d'estimer les paramètres hydrodynamiques tels que le coefficient de transfert de masse de l'espèce *i* ($k_{d,i}$) et l'épaisseur de couche de diffusion δ, il est nécessaire de définir l'expression du flux diffusionnel de l'espèce *i* considérée (H ou Z), $n_{diff,i}$ (mol.m^{-2}.s^{-1}). Ce dernier dépend du gradient de concentration de l'espèce *i* entre le milieu homogène et à proximité de la surface du solide, et du coefficient de transfert de masse de l'espèce *i*.

$$n_{diff,i} = k_{d,i} \times (C_{i,M} - C_{i,S}) = \frac{D_i}{\delta} \times (C_{i,M} - C_{i,S}) \qquad \textbf{Eq. 0-37}$$

Lorsque le régime permanent est établi, il est possible de définir le coefficient de transfert de matière $k_{d,i}$ (m.s^{-1}) comme le rapport entre la diffusivité moléculaire de *i*, D_i (m².s^{-1}) et l'épaisseur de couche de diffusion, δ (m). La diffusivité moléculaire de l'espèce *i* est considérée comme étant égale à 10^{-9} m^2.s^{-1} quelle que soit l'espèce considérée [38]–[40]. Le calcul du coefficient de transfert de matière $k_{d,i}$ permet donc l'estimation de l'épaisseur de la couche de diffusion. Le coefficient de transfert de matière ($k_{d,i}$) est calculé via des corrélations décrites aux équations **Eq. 0-38** à **Eq. 0-40** entre différents nombres adimensionnels.

$$Re,a = \frac{U \times B \times \rho}{\mu} \quad \textbf{Eq. 0-38}$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho \times D_i} \quad \textbf{Eq. 0-39}$$

$$Sh = \frac{k_{d,i} \times L}{D_i} = 0{,}646 \times (Re,a)^{1/2} \times (Sc)^{1/3} \quad \textbf{Eq. 0-40}$$

Premièrement, le nombre de Reynolds d'agitation, *Re,a* est calculé à partir de la vitesse d'écoulement du fluide, U ($m.s^{-1}$) [41]. La vitesse d'écoulement du fluide U dépend de la vitesse d'agitation du milieu assuré par la vitesse de rotation (N en tours par minute) d'un barreau aimanté de longueur D (en m) dans le fond du réacteur de dissolution.

$$U = N \times D \quad \textbf{Eq. 0-41}$$

Le nombre de Schmidt *Sc* dépend de la masse volumique ρ ($kg.m^{-3}$) et de la viscosité dynamique du fluide μ (Pa.s). Le nombre de Sherwood *Sh* est estimé via une corrélation entre les nombres adimensionnels précédents. La corrélation est donnée dans le handbook de Perry [42] pour un système plan dans un écoulement laminaire, c'est-à-dire pour $Re,a < 3.10^5$.

Une fois ces calculs réalisés, il est possible d'estimer l'épaisseur de la couche hydrodynamique lors des expériences de dissolution. La définition des nombres adimensionnels précédemment cités est relative à la géométrie du solide dissous ainsi qu'au dimensionnement du réacteur de dissolution employé. L'ensemble des caractéristiques des expériences de dissolution ainsi que les paramètres hydrodynamiques calculés sont résumés dans le **Tableau 0-8**.

Tableau 0-8. Dimensions des montages de dissolution employés et paramètres hydrodynamiques calculés pour les différents montages pour $n_1 = n_2 = 3,5$; $p = 1$; $\mu_H = 3$: $\mu_Z = 1$; $C_0 = 2000$ mol.m^{-3} et $C_{Z,M} = 30$ mol.m^{-3}.

Caractéristiques des montages et du milieu	Montage statique agité – Conditions standard	Montage dynamique agité – Conditions catalysées
Surface géométrique moyenne échantillon $S_{géo}$ (m²)	10^{-5}	10^{-5}
Longueur caractéristique moyenne échantillon L (m)	$3,2 \times 10^{-3}$	$3,2 \times 10^{-3}$
Longueur barreau aimanté D (m)	2×10^{-2}	10^{-2}
Vitesse de rotation du barreau N (rpm)	600	600
Masse volumique HNO_3 2 mol.L^{-1}, ρ (kg.m^{-3})	1050	1050
Viscosité dynamique HNO_3 2 mol.L^{-1}, μ (Pa.s)	10^{-3}	10^{-3}
Viscosité cinématique, ν (m².s^{-1})	10^{-6}	10^{-6}
Diffusivité de l'espèce i, D_i (m².s^{-1})	10^{-9}	10^{-9}
Nombres adimensionnels et paramètres hydrodynamiques		
Reynolds d'agitation, *Re,a*	4040	1010
Schmidt, *Sc*	990	990
Sherwood, *Sh*	409	205
Coefficient de transfert de masse, $k_{d,i}$ (m.s^{-1})	$1,3 \times 10^{-4}$	$6,5 \times 10^{-5}$
Epaisseur de la couche de diffusion, δ (µm)	8	15
Facteur de résistance externe limite, $f_{e,H}^{lim}$	$1,5 \times 10^{-2}$	$1,5 \times 10^{-2}$
r_{app}^{lim} pour la réaction non-catalysée dans HNO_3 2 mol.L^{-1} (mol.m^{-2}.s^{-1})	$1,3 \times 10^{-3}$	$6,5 \times 10^{-4}$
$C_{Z,M}$ à t_0 (mol.m^{-3})	/	30
Facteur de résistance externe limite, $f_{e,Z}^{lim}$	$5,0 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-2}$
r_{app}^{lim} pour la réaction catalysée dans HNO_3 2 mol.L^{-1} (mol.m^{-2}.s^{-1})	$1,3 \times 10^{-2}$	$9,7 \times 10^{-5}$

I.6.c.ii.3 A l'échelle des anfractuosités du solide (pores, fissures)

Les conditions hydrodynamiques au sein des irrégularités topographiques à la surface du solide sont difficiles à évaluer. Ainsi, la définition de critères permettant de s'affranchir de la problématique de concentration des espèces au sein de ces anfractuosités est complexe. C'est pourquoi, il a été choisi de polir les échantillons dans la majorité des expériences de cette étude. Dans une telle configuration, et grâce à l'utilisation de monocristaux, ce problème devient négligeable. **Avec ce type d'échantillons de microstructure simplifiée, il apparaît donc possible d'accéder aux cinétiques de dissolution de UO_2 en régime chimique.**

I.7. Conclusion du chapitre

Comme cela a été mentionné dans le **Chapitre I**, les propriétés du solide influencent la cinétique de dissolution de UO_2 en milieu nitrique. C'est pourquoi une grande attention a porté sur la caractérisation des échantillons monocristallins soumis aux tests de dissolution.

Dans un premier temps, les dimensions des échantillons ont été déterminées par microscopie optique en utilisant parfois un logiciel de traitement d'images (Image J). Ensuite, l'orientation cristalline des faces principales a été contrôlée par diffraction des rayons X, notamment suite à l'étape de polissage mécanique. Enfin, la topographie de surface des échantillons a été caractérisée avant, pendant (suivi *operando*) et après dissolution. Les différentes méthodes développées dans le cadre de ce travail reposent sur l'acquisition et l'analyse d'images MEB(E) ou AFM. Ces deux techniques apportent aussi bien des informations qualitatives que quantitatives, en 2 ou en 3 dimensions.

Les tests de dissolution des monocristaux orientés de UO_2 ont été réalisés dans deux milieux distincts. Le premier milieu correspond à de l'acide nitrique pur à 2 $mol.L^{-1}$ ou 4 $mol.L^{-1}$. Dans ces conditions, dites « standard » les vitesses obtenues dépendent uniquement des conditions initiales et des espèces produites par la dissolution. Les expériences de dissolution ont été réalisées à température ambiante, en conditions statiques ou dynamiques agitées afin d'augmenter le renouvellement de la solution et de garantir un fonctionnement en régime chimique pour évaluer les vitesses de dissolution.

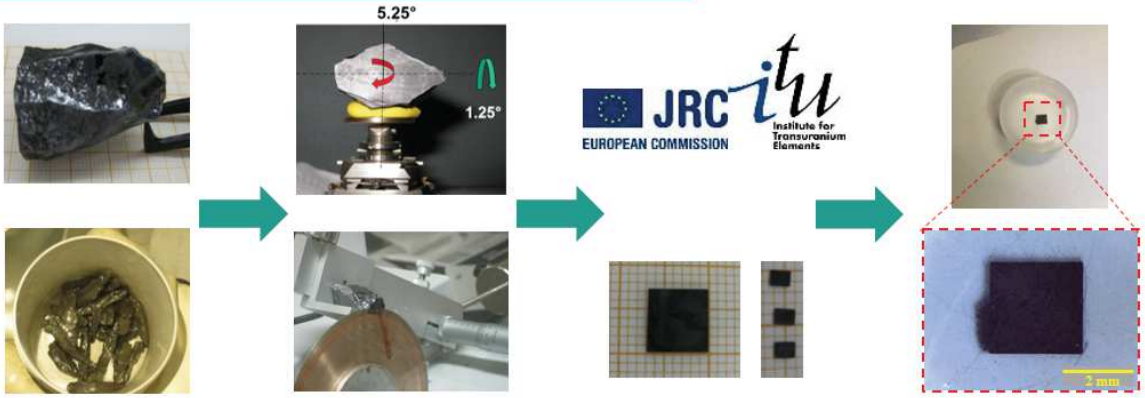
Le second milieu permet d'imposer, tout au long de la dissolution, une concentration en catalyseur fixe. La présence de catalyseur a été obtenue par pré-dissolution de cuivre métallique, connu pour réagir de la même manière que UO_2 en milieu nitrique. Comme le catalyseur est une espèce instable en solution et non encore identifiée, une couche d'huile de paraffine a été ajoutée à l'interface solution/air afin de limiter la volatilisation des NOx dissous. Parallèlement, l'évolution de la concentration de l'acide nitreux a été dosée par la méthode de Griess. Le **Tableau 0-9** récapitule l'ensemble des conditions de dissolution et des méthodes ayant permis d'étudier la dissolution des différents échantillons.

Tableau 0-9. Récapitulatif des conditions de dissolution et des méthodes d'études employées

Nom Echantillon	Lot	Polissage O/N	Enrobage O/N	Conditions de dissolution	Types de dissolution	Suivi de la dissolution	*Operando*	MEB à t_f	Autres
(hkl)-1	2	O	O	HNO_3 2 mol.L^{-1} Standard	Statiques	ICP-MS	/	3D	/
(hkl)-2	2	O	O	HNO_3 4 mol.L^{-1} Standard	Statiques	ICP-MS	/	3D/2D	/
(hkl)-3	2	N	O	HNO_3 2 mol.L^{-1} Standard	Dynamiques	ICP-MS	/	3D/2D	/
(hkl)-4	1	N	N	HNO_3 2 mol.L^{-1} Standard	Dynamiques	ICP-MS	MEBE	3D	/
(hkl)-5	1	N	N	HNO_3 4 mol.L^{-1} Standard	Dynamiques	ICP-MS	/	3D	/
(100)-6	1	O	N	HNO_3 2 mol.L^{-1} Standard	Dynamiques	ICP-MS	MEBE /AFM	3D	FIB
(110)-6	1	N	N	HNO_3 4 mol.L^{-1} Standard	Dynamiques	Ombroscopie	/	3D	/
(111)-6	1	O	N	HNO_3 2 mol.L^{-1} Standard	Dynamiques	ICP-MS	AFM	/	/
(hkl)-7	2	O	O	HNO_3 2 mol.L^{-1} Cat. Contrôlée	Dynamiques	ICP-MS	/	3D	/
(hkl)-8	1	O	N	/	/	/	/	/	DRX
(111)-9	1	O	N	HNO_3 4 mol.L^{-1} Cat. Contrôlée	Dynamiques	Ombroscopie	/	3D	/
(111)-10	2	O	O	HNO_3 2 mol.L^{-1} Cat. Contrôlée	Statiques	ICP-MS	/	/	/

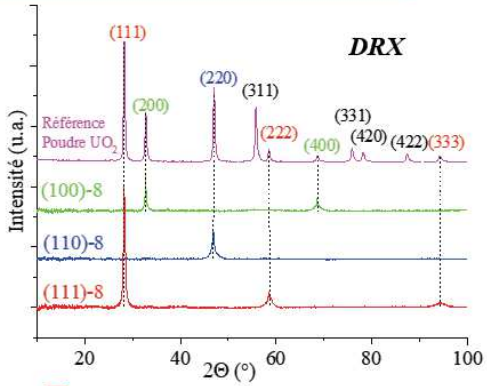
Fiche résumé du Chapitre II

Orientation et Préparation des surfaces monocristallines

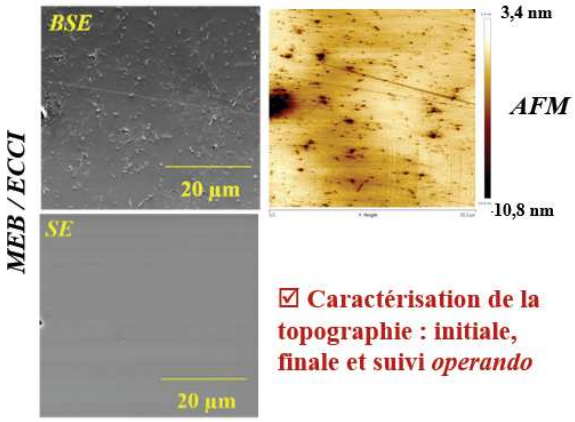


2 lots — *Découpes avec Diffraction Laue* — *Enrobage et polissage-abrasion*

Caractérisation des échantillons



☑ **Orientation des surfaces polies (111), (110) et (100)**



☑ **Caractérisation de la topographie : initiale, finale et suivi *operando***

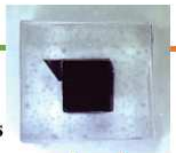
☑ **Observation des défauts cristallographiques**

Protocoles de dissolution

Analyses élémentaires ICP-MS/AES ← *Suivi macroscopique de la dissolution* → *Ombroscopie*

Conditions « standard »

- ☑ HNO_3 2 ou 4 mol.L^{-1}
- ☑ Température ambiante
- ☑ Conditions statiques ou dynamiques agitées
- ☑ Surface initiale polie ou rugueuse
- ☑ Echantillons enrobés ou non
- ☑ Anfractuosités FIB (100)



Conditions catalysées contrôlées

- ☑ HNO_3 2 ou 4 mol.L^{-1}
- ☑ $X = 0,96$ ($\tau = 4$ %)
- ☑ Température ambiante
- ☑ Conditions dynamiques agitées
- ☑ Surface initiale polie
- ☑ Echantillons enrobés ou non

☑ **Contrôle du régime cinétique : réactionnel vs diffusionnel ?**

Références bibliographiques

[1] R. Caciuffo, G. Amoretti, P. Santini, G. H. Lander, J. Kulda, et P. de V. Du Plessis, « Magnetic excitations and dynamical Jahn-Teller distortions in UO_2 », Institut Max von Laue - Paul Langevin (ILL), ILL-RA--1998, 1999. Consulté le: août 19, 2020. [En ligne]. Disponible sur: http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig_q=RN:30044490.

[2] P. Raison, D. Bouexière, et G. Pagliosa, « Single crystals of UO_2 », JRC Karlsruhe, 2011.

[3] P. Raison, « Communication personnelle ». .

[4] P. Raison, « Préparation échantillons UO_2 monocristallins pour ICSM », ICSM, 2018.

[5] J.-J. Rousseau et A. Gibaud, « Chapitre 11: Diagrammes de Laue », in *Cristallographie géométrique et Radiocristallographie*, Paris: Dunod, 2017, p. 139- 146.

[6] R. E. Smallman et A. H. W. Ngan, « Characterization and Analysis », in *Modern Physical Metallurgy*, Elsevier, 2014, p. 159- 250.

[7] G. Leinders, T. Cardinaels, K. Binnemans, et M. Verwerft, « Accurate lattice parameter measurements of stoichiometric uranium dioxide », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 459, p. 135- 142, avr. 2015, doi: 10.1016/j.jnucmat.2015.01.029.

[8] B. D. Cullity, in *Elements Of X Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1956, p. 100.

[9] R. Podor *et al.*, « 3D-SEM height maps series to monitor materials corrosion and dissolution », *Materials Characterization*, vol. 150, p. 220- 228, avr. 2019, doi: 10.1016/j.matchar.2019.02.017.

[10] D. G. Lowe, « Distinctive Image Features from Scale-Invariant Keypoints », *International Journal of Computer Vision*, vol. 60, n° 2, p. 91- 110, nov. 2004, doi: 10.1023/B:VISI.0000029664.99615.94.

[11] « MeX | Alicona - high-resolution optical 3D measurement ». https://www.alicona.com/en/products/mex/ (consulté le janv. 31, 2020).

[12] *ISO 25178-2:2012 Geometrical product specifications (GPS)-Surface texture: Areal — Part 2: Terms, definitions and surface texture parameters.* 2012.

[13] R. J. Kamaladasa et Y. N. Picard, « Basic principles and application of electron channeling in a scanning electron microscope for dislocation analysis », p. 9, 2010.

[14] Y. N. Picard, M. Liu, J. Lammatao, R. Kamaladasa, et M. De Graef, « Theory of dynamical electron channeling contrast images of near-surface crystal defects », *Ultramicroscopy*, vol. 146, p. 71- 78, nov. 2014, doi: 10.1016/j.ultramic.2014.07.006.

[15] H. Kriaa, « Imagerie de dislocations par contraste de canalisation des électrons : théorie et expérience », phdthesis, Université de Lorraine, 2018.

[16] H. Mansour, J. Guyon, M. A. Crimp, N. Gey, B. Beausir, et N. Maloufi, « Accurate electron channeling contrast analysis of dislocations in fine grained bulk materials », *Scripta Materialia*, vol. 84- 85, p. 11- 14, août 2014, doi: 10.1016/j.scriptamat.2014.03.001.

[17] I. Gutierrez-Urrutia, S. Zaefferer, et D. Raabe, « Coupling of Electron Channeling with EBSD: Toward the Quantitative Characterization of Deformation Structures in the SEM », *JOM*, vol. 65, n° 9, p. 1229- 1236, sept. 2013, doi: 10.1007/s11837-013-0678-0.

[18] M. Ben Saada, « Étude du comportement visco-plastique du dioxyde d'uranium : quantification par analyse EBSD et ECCI des effets liés aux conditions de sollicitation et à la microstructure initiale », phdthesis, Université de Lorraine, 2017.

[19] H. Mansour, M. A. Crimp, N. Gey, X. Iltis, et N. Maloufi, « Dislocation analysis of a complex sub-grain boundary in UO_2 ceramic using accurate electron channelling contrast imaging in a scanning electron microscope », *Ceramics International*, vol. 45, n° 15, p. 18666- 18671, oct. 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.06.091.

[20] C. Fischer, I. Kurganskaya, T. Schäfer, et A. Lüttge, « Variability of crystal surface reactivity: What do we know? », *Applied Geochemistry*, vol. 43, p. 132- 157, avr. 2014, doi: 10.1016/j.apgeochem.2014.02.002.

[21] J. R. A. Godinho, C. V. Putnis, et S. Piazolo, « Direct Observations of the Dissolution of Fluorite Surfaces with Different Orientations », *Crystal Growth & Design*, vol. 14, n° 1, p. 69- 77, janv. 2014, doi: 10.1021/cg401119p.

[22] A. Luttge et R. S. Arvidson, « Reactions at Surfaces: A New Approach Integrating Interferometry and Kinetic Simulations », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 93, n° 11, p. 3519- 3530, 2010, doi: 10.1111/j.1551-2916.2010.04141.x.

[23] A. Luttge, « An interferometric study of the dissolution kinetics of anorthite; the role of reactive surface area », *American Journal of Science*, vol. 299, n° 7- 9, p. 652- 678, nov. 1999, doi: 10.2475/ajs.299.7-9.652.

[24] S. Preibisch, S. Saalfeld, et P. Tomancak, « Globally optimal stitching of tiled 3D microscopic image acquisitions », *Bioinformatics*, vol. 25, n° 11, p. 1463- 1465, juin 2009, doi: 10.1093/bioinformatics/btp184.

[25] P. Marc, « Étude de réactions hétérogènes autocatalytiques : application à la dissolution du dioxyde d'uranium », *Thèse de l'Université de Lorraine*, déc. 17, 2014.

[26] F. Charlier, « Réactions autocatalytiques hétérogènes : vers le dimensionnement des réacteurs industriels de dissolution du dioxyde d'uranium », *Thèse de l'Université de Lorraine*, nov. 10, 2017.

[27] A. Marabi, G. Mayor, A. Burbidge, R. Wallach, et I. S. Saguy, « Assessing dissolution kinetics of powders by a single particle approach », *Chemical Engineering Journal*, vol. 139, n° 1, p. 118- 127, mai 2008, doi: 10.1016/j.cej.2007.07.081.

[28] T. 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 », *Thèse de l'Université de Montpellier*, déc. 05, 2019.

[29] R. F. Taylor, E. W. Sharratt, L. E. M. De Chazal, et D. H. Logsdail, « Dissolution rates of uranium dioxide sintered pellets in nitric acid systems », *J. Appl. Chem.*, vol. 13, n° 1, p. 32- 40, janv. 1963, doi: 10.1002/jctb.5010130106.

[30] M. Shabbir et R. G. Robins, « Kinetics of the dissolution of uranium dioxide in nitric acid. I », *J. Appl. Chem.*, vol. 18, n° 5, p. 129- 134, mai 1968, doi: 10.1002/jctb.5010180501.

[31] Y. Ikeda, Y. Yasuike, K. Nishimura, S. Hasegawa, et Y. Takashima, « Kinetic study on dissolution of UO_2 powders in nitric acid », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 224, n° 3, p. 266- 272, sept. 1995, doi: 10.1016/0022-3115(95)00059-3.

[32] C. Delwaulle, « Etude de la dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique : une nouvelle approche visant à la compréhension des mécanismes interfaciaux », *Thèse de l'Institut Polytechnique de Lorraine*, 2011.

[33] F. Charlier *et al.*, « Formalization of the kinetics for autocatalytic dissolutions. Focus on the dissolution of uranium dioxide in nitric medium », *EPJ Nuclear Sci. Technol.*, vol. 3, p. 26, 2017, doi: 10.1051/epjn/2017018.

[34] P. Marc, A. Magnaldo, J. Godard, et É. Schaer, « A method for phenomenological and chemical kinetics study of autocatalytic reactive dissolution by optical microscopy. The case of uranium dioxide dissolution in nitric acid media », *EPJ Nuclear Sci. Technol.*, vol. 4, p. 2, 2018, doi: 10.1051/epjn/2017026.

[35] T. Fukasawa, Y. Ozawa, et F. Kawamura, « Generation and decomposition behavior of nitrous acid during dissolution of UO_2 pellets by nitric acid », *Nuclear Technology*, vol. 94, n° 1, p. 108- 113, avr. 1991, doi: 10.13182/NT91-A16226.

[36] N. Desigan *et al.*, « Dissolution of nuclear materials in aqueous acid solutions », *Reviews in Chemical Engineering*, vol. 0, n° 0, juill. 2018, doi: 10.1515/revce-2017-0063.

[37] J. Villermaux, « Génie de la réaction chimique : conception et fonctionnement des réacteurs. », *Génie de la réaction chimique : conception et fonctionnement des réacteurs.*, Paris, 1985.

[38] R. S. Ondrejcin, *Physical Properties of Uranium Process Solutions*. E.I. du Pont de Nemours & Company, Explosives Department, Atomic Energy Division, Technical Division, Savannah River Laboratory, 1961.

[39] K. Nisancioḡlū et J. Newman, « Diffusion in aqueous nitric acid solutions », *AIChE Journal*, vol. 19, n° 4, p. 797- 801, 1973, doi: 10.1002/aic.690190417.

[40] G. B. Wills et H.-S. Yeh, « Diffusion coefficient of aqueous nitric acid at 25.deg. as function of concentration from 0.1 to 1.0M », janv. 01, 1971. https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/je60048a004 (consulté le mai 02, 2020).

[41] M. Roustan, J.-C. Pharamond, et A. Line, « Agitation. Mélange - Concepts théoriques de base », *Techniques de l'ingénieur*, p. 25, 1999.

[42] R. H. Perry, D. W. Green, et J. O. Maloney, Éd., *Perry's chemical engineers' handbook*, 7th ed. New York: McGraw-Hill, 1997.

Chapitre III.
Dissolution en milieu nitrique

Table des matières

III.1. Influence de l'orientation cristalline sur la dissolution de UO_2 en milieu nitrique 152

III.1.a. Impact de l'orientation cristalline sur l'évolution topographique de l'interface 152
III.1.a.i. Description des surfaces développées par chaque surface orientée 152
III.1.a.ii. Aire interfaciale développée par chaque surface orientée 165

III.1.b. Impact de l'orientation cristalline sur la vitesse de dissolution macroscopique 169
III.1.b.i. Vitesses de dissolution normalisées par la surface géométrique 169
III.1.b.ii. Vitesses de dissolution normalisées par la surface corrigée 172

III.2. Influence de la présence de défauts sur la dissolution de UO_2 en milieu nitrique 176

III.2.a. Impact de la rugosité initiale 176
III.2.a.i. Caractérisation des surfaces développées pour des échantillons initialement rugueux 176
III.2.a.ii. Effet de la rugosité sur la vitesse de dissolution macroscopique 182

III.2.b. Impact de la présence de défauts microstructuraux 187

III.2.c. Rôle des défauts structuraux 194
III.2.c.i. Observation et caractérisation des défauts structuraux par ECCI 194
III.2.c.ii. Impact de la présence de défauts structuraux au cours de la dissolution 197

III.3. Conclusion du chapitre 202

Table des figures

Figure III-1. Images MEB-SE enregistrées à la fin de l'expérience de dissolution dans HNO_3 2 mol.L^{-1} (35 jours) pour les échantillons (100)-1 (a), (110)-1 (b) et (111)-1 (c) pour différents grandissements. (1) Compilations de 25 images enregistrées à × 1000, (2) images à × 2500 et (3) images à × 10000. L'épaisseur dissoute à l'issue de l'expérience de dissolution, $e^{corr}(t_f)$ est reportée pour chaque surface orientée. 154
Figure III-2. Micrographies MEB-SE (× 10000) à la fin du test de dissolution réalisé dans HNO_3 2 mol.L^{-1} pour (100)-1 (a) et dans HNO_3 4 mol.L^{-1} pour (100)-2 (b). 155
Figure III-3. Images binarisées représentant (a) les arêtes des pyramides et (c) les bases des pyramides après traitement ImageJ de la micrographie MEB-SE (b) (× 2500) de l'échantillon (100)-2 après 35 jours de dissolution dans HNO_3 4 mol.L^{-1}, $e^{corr}(t_f)$ = 277 µm. 156
Figure III-4. (a) Reconstruction 3D d'une image MEB-SE avec un grandissement de × 10000. (c) et (d) profils de hauteurs passant par les bissectrices des faces. 157
Figure III-5. Distribution d'angles entre les faces inclinées des pyramides et l'horizontale initialement orientée (100). 157
Figure III-6. Images AFM d'une zone d'intérêt (a) en 2D réalisées sur un ensemble de pyramides et (b) en 3D sur une unique pyramide à la surface de l'échantillon (100)-2 après dissolution dans HNO_3 4 mol.L^{-1} à température ambiante, $e^{corr}(t_f)$ = 277 µm. 158
Figure III-7. (a) Représentation d'une pyramide à base carrée où h est la hauteur de la pyramide. Les longueurs de la base et de la diagonale sont respectivement égales à « d » et « d × 2 ». Les distributions d'angles relatifs (b) aux arêtes des faces, α' (rouge) et (c) aux bissectrices des faces α (vert). 159
Figure III-8. Observation par MEB-SE (× 5000) d'un puits de corrosion de forme cubique à la surface de l'échantillon (100)-1 après 35 jours de dissolution à température ambiante dans HNO_3 2 mol.L^{-1}, $e^{corr}(t_f)$ = 13,0 µm. 160
Figure III-9. Micrographies MEB-SE (× 10000) enregistrées à la fin des tests de dissolution réalisés dans HNO_3 2 mol.L^{-1} pour (110)-1 (a) et dans HNO_3 4 mol.L^{-1} pour (110)-2 (b). 161
Figure III-10. Image binarisée représentant (a) les nez de marches en forme de chevrons issus du traitement par ImageJ de la micrographie MEB-SE (b) (× 2500) de l'échantillon (110)-2 après 36 jours de dissolution dans HNO_3 4 mol.L^{-1}, $e^{corr}(t_f)$ = 366 µm. 161
Figure III-11. Images MEB-SE (a) × 2500 et (b) × 1000 enregistrées pour une zone spécifique de la surface (110)-2 développant des puits de corrosion en forme de losange (encadré en vert) après 36 jours de dissolution à température ambiante dans HNO_3 4 mol.L^{-1} ($e^{corr}(t_f)$ = 366 µm). La flèche bleue indique la présence de triangles sur la surface développée du puits de corrosion. Les losanges bleu et vert soulignent les différentes surfaces orientées formées. 162
Figure III-12. Micrographies MEB-SE enregistrées pour plusieurs grandissements (a) × 28 (b) × 50 et (c) × 2500 à l'issue des tests de dissolution dans HNO_3 2 mol.L^{-1} pour l'échantillon (111)-1 (1) et dans HNO_3 4 mol.L^{-1} pour l'échantillon (111)-2 (2). 164
Figure III-13. Image MEB-SE enregistrée pour un grandissement de × 400 et reconstruction 3D de l'échantillon (111)-2 à l'issue de la dissolution dans HNO_3 4 mol.L^{-1} ($e^{corr}(t_f)$ = 416 µm). Les astérisques (*) marquent la position des chevrons. Les tâches noires correspondent à des impuretés issues de l'enrobage. 165
Figure III-14. Reconstructions 3D obtenues par le logiciel Mex Alicona® pour les surfaces développées des échantillons (hkl)-1 à la fin de la dissolution (35 jours, HNO_3 2 mol.L^{-1}) : surfaces (a) (100), (b) (110) et (c) (111). Les épaisseurs dissoutes corrigées, $e^{corr}(t_f)$ atteignent respectivement 13,0 ; 20,0 et 14,3 µm. 166

Figure III-15. Paramètres calculés à partir de reconstructions 3D obtenues à l'aide du logiciel Alicona MeX ® à l'issue des tests de dissolution dans HNO_3 2 ou 4 mol.L^{-1} : rapport d'aire interfaciale développée (*Sdr*), rugosité moyenne arithmétique (S_a) et hauteur maximale de la surface (S_z). (■) échantillons (hkl)-1 et (□) échantillons (hkl)-2. 167
Figure III-16. Evolution des pertes de masse normalisées $N_L^{géo}(t)$ (axe vertical de gauche) et des masses dissoutes $\Delta m(t)$ (axe vertical de droite) obtenues durant la dissolution de monocristaux de UO_2 (a) (100)-1 ; (b) (110)-1 et (c) (111)-1 dans HNO_3 2 mol.L^{-1} à température ambiante. 170
Figure III-17. Evolution des pertes de masse normalisées $N_L^X(t)$ (axe vertical de gauche) et des épaisseurs de dissolution $e^X(t)$ (axe vertical de droite) obtenues lors de la dissolution dans HNO_3 2 mol.L^{-1} et à température ambiante des monocristaux orientés de UO_2 (hkl)-1 en prenant en compte les valeurs de (a) $S_{géo}$ et de (b) $S_{corr}(t)$. 174
Figure III-18. Suivi *operando* par MEBE-SE (grandissement × 2500) de la topographie d'une zone d'intérêt relevée lors de la dissolution de l'échantillon (100)-4 dans HNO_3 2 mol.L^{-1} à température ambiante : (a) initiale ; (b) 15 jours ; (c) 23 jours et (d) 31 jours ($e^{corr}(t_f)$ = 1,7 µm)..... 177
Figure III-19. Images MEB-SE à un grandissement × 2500 obtenue lors de la dissolution de l'échantillon (100)-4 dans HNO_3 2 mol.L^{-1} à température ambiante après 31 jours de dissolution ($e^{corr}(t_f)$ = 1,7 µm) (a) et de l'échantillon (100)-5 dans HNO_3 4 mol.L^{-1} à température ambiante après 33 jours de dissolution ($e^{corr}(t_f)$= 24,2 µm)..... 178
Figure III-20. Suivi *operando* par MEBE-SE à un grandissement × 2500 de la topographie d'une zone d'intérêt relevée lors de la dissolution de l'échantillon (110)-4 dans HNO_3 2 mol.L^{-1} à température ambiante : (a) initiale ; (b) 15 jours ; (c) 23 jours et (d) 31 jours ($e^{corr}(t_f)$ = 3,1 µm). L'astérisque ***** souligne la présence de formes triangulaires..... 179
Figure III-21. Images MEB-SE obtenues à des grandissements (a) × 250 et (b) × 2500 lors de la dissolution de l'échantillon (110)-5 dans HNO_3 4 mol.L^{-1} à température ambiante après 33 jours de dissolution ($e^{corr}(t_f)$ = 25,5 µm). 180
Figure III-22. Suivi *operando* par MEBE-SE à un grandissement × 2500 de la topographie d'une zone d'intérêt relevée lors de la dissolution de l'échantillon (111)-4 dans HNO_3 2 mol.L^{-1} à température ambiante ; (a) initiale ; (b) 15 jours ; (c) 23 jours et (d) 31 jours ($e^{corr}(t_f)$ = 4,8 µm). Les astérisques ***** soulignent le développement de formes triangulaires..... 180
Figure III-23. Images MEB-SE obtenues à des grandissements (a) × 250 et (b) × 2500 lors de la dissolution de l'échantillon (111)-5 dans HNO_3 4 mol.L^{-1} à température ambiante après 33 jours de dissolution ($e^{corr}(t_f)$ = 25,5 µm). 181
Figure III-24. Images « macro » MEB-SE des échantillons rugueux (hkl)-3 après 31 jours de dissolution dans HNO_3 2 mol.L^{-1} à température ambiante, (a) (100)-3 ; (b) (110)-3 et (c) (111)- 3. .. 182
Figure III-25. Images MEB-SE obtenues avec un grandissement × 10000 après 31 jours de dissolution dans HNO_3 2 mol.L^{-1} à température ambiante des échantillons rugueux (hkl)-3 : (1) état initial et (2) état final. (a) (100)-3 ; (b) (110)-3 et (c) (111)-3. 183
Figure III-26. Evolutions de la perte de masse normalisée $N_L^{corr}(t)$ (axe vertical de gauche) et de l'épaisseur de dissolution $e^{corr}(t)$ (axe vertical de droite) en considérant $S_{corr}(t)$ obtenues lors de la dissolution des monocristaux orientés de UO_2 (hkl)-3 dans HNO_3 2 mol.L^{-1} à température ambiante. 185
Figure III-27. Micrographies enregistrées par MEBE-SE lors du suivi *operando* de la zone 1 de la surface de l'échantillon (100)-6 soumis à un test de dissolution dans HNO_3 2 mol.L^{-1} à température ambiante. (a) état initial ; (b) 7,5 jours ; (c) 15 jours ; (d) 23 jours ; (e) 32 jours et (f) 51 jours. Les épaisseurs dissoutes corrigées sont également mentionnées. 188
Figure III-28. Micrographies enregistrées par MEBE-SE lors du suivi *operando* des défauts (1) D3, (2) D1 et (3) D2 présents au sein de la zone 1 de l'échantillon (100)-6 soumis à un test de dissolution dans HNO_3 2 mol.L^{-1} à température ambiante. (a) état initial ; (b) 15 jours ; (c) 23 jours et (d) 51 jours. .. 189

Figure III-29. (a) Evolution des profils de hauteurs du segment bleu ; évolution des profils de hauteurs du segment rouge ; (c) localisation des deux profils sélectionnés afin d'évaluer la dissolution verticale, en bleu, et horizontale, en rouge du défaut D3 lors de la dissolution de l'échantillon (100)-6 dans HNO_3 2 mol.L^{-1} à température ambiante. 190
Figure III-30. Images AFM des terrasses autour des défauts obtenues après (a) 15 jours et (b) 23 jours de dissolution de l'échantillons (100)-6. 191
Figure III-31. Image AFM de la zone du défaut D2 après 23 jours de dissolution dans HNO_3 2 mol.L^{-1} à température ambiante. 192
Figure III-32. Evolution schématique de la topographie de la surface orientée (100) en présence de défauts microstructuraux au cours de la dissolution dans HNO_3 2 mol.L^{-1} et à température ambiante. 193
Figure III-33. Micrographies enregistrées par MEBE-SE des défauts de dimensions (2 µm × 5 µm × *h*) (a) D4, (b) D7, (c) D5 et (2 µm × 2 µm× 2 µm) (d) D6 de la zone 1 de l'échantillon (100)-6 durant le suivi *operando* mené à 15 jours de dissolution dans HNO_3 2 mol.L^{-1} à température ambiante. 193
Figure III-34. Schéma de la trajectoire des électrons dans le cas d'un cristal parfait (a et b) et d'un cristal contenant une dislocation (c). 195
Figure III-35. Micrographies MEB-BSE obtenues avec la méthode ECCI et binarisation des défauts cristallins de surface par ImageJ pour les échantillons (a) (100)-6, (b) (110)-8 et (c) (111)-6 avant leur mise en contact avec le milieu de dissolution. Les lignes et boucles de dislocations ($0 < C < 0{,}65$) sont représentées en jaune sur cette figure. 196
Figure III-36. (a) Répartition de la densité de défauts pour chaque surface orientée ; (b) Rapport entre l'aire des défauts et l'aire totale de la surface observée. 197
Figure III-37. Images AFM de la ROI retenue à la surface de l'échantillon (111)- 6,enregistrées pour différentes durées de dissolution ($t < t_{ind}$, milieu : HNO_3 2 mol.L^{-1}, température ambiante). La flèche bleue indique le puits de corrosion présenté sur la **Figure III-38**. 198
Figure III-38. (a) Caractéristiques géométriques d'un puits de corrosion triangulaire. Evolution des profils de hauteurs correspondant à chaque bissectrice selon la ligne (b) bleue, (c) verte et (d) rouge. 200

Index des tableaux

Tableau III-1. Valeurs mesurées des angles (°) correspondant au maximum des distributions d'angles et valeurs calculées de α'_1 et α'_2 à partir des valeurs mesurées α_1 et α_2 ; largeur à mi-hauteur des pics (°) et surface relative de chaque population (%). 159
Tableau III-2. Aires géométriques initiales et corrigées obtenues en fin de dissolution dans HNO_3 2 $mol.L^{-1}$ pour les échantillons (hkl)-1 et HNO_3 4 $mol.L^{-1}$ pour les échantillons (hkl)- 2 pour les différentes faces orientées. 168
Tableau III-3. Concentrations élémentaires d'uranium C_U ($mol.L^{-1}$) mesurées en solution à la fin de la période d'induction, t_{ind} ; vitesses de dissolution normalisées $R_{L,i}^{géo}$ ($g.m^{-2}.j^{-1}$) et vitesses de retrait normal $R_{R,i}^{géo}$ ($\mu m.j^{-1}$) déterminées au cours des deux régimes cinétiques. 171
Tableau III-4. Vitesses de dissolution normalisées $R_{L,2}^{X}$ ($g.m^{-2}.j^{-1}$) et de retrait normal $R_{R,2}^{X}$ ($\mu m.j^{-1}$) relevées pour le second régime cinétique en tenant compte de la surface géométrique ou de la surface corrigée. 172
Tableau III-5. Paramètres topographiques relevés pour les échantillons rugueux (hkl)-3 avant et après dissolution dans HNO_3 2 $mol.L^{-1}$ à température ambiante. 184
Tableau III-6. Concentrations élémentaires d'uranium en solution C_U ($mol.L^{-1}$) obtenues à la fin de la période d'induction, t_{ind} ; vitesses de dissolution normalisées $R_{L,X}^{corr}$ ($g.m^{-2}.j^{-1}$) et de retrait normal $R_{R,X}^{corr}$($\mu m.j^{-1}$) déterminées lors de la première et de la seconde étape. 186
Tableau III-7. Durées de la période d'induction t_{ind} (j) et vitesses de dissolution normalisées $R_{L,X}^{corr}$ ($g.m^{-2}.j^{-1}$) mesurées au cours des deux régimes cinétiques pour les échantillons initialement rugueux (hkl)-3 et polis (hkl)-1. 186
Tableau III-8. Vitesses d'ouverture latérale (v_l) des trois côtés du puits de corrosion et vitesse de creusement (v_p) au centre du puits ; rapport entre la longueur de la bissectrice (l) et la profondeur du puits (p) à la fin de l'expérience de dissolution (t_f = 158 heures). 200

Dans l'étude bibliographique, il a été mis en évidence que le mécanisme contrôlant la cinétique de dissolution de UO_2 en milieu nitrique dépendait des conditions expérimentales, en particulier de la concentration en acide nitrique et de la température. Il a été également souligné que les propriétés du solide influençaient la cinétique de dissolution de UO_2. C'est la raison pour laquelle l'utilisation d'échantillons modèles en termes de géométrie et de microstructure présente un intérêt tout particulier dans l'étude de la cinétique de dissolution de UO_2. En effet, la dissolution de monocristaux de UO_2 polis a permis, dans un premier temps, de déterminer la vitesse de dissolution du matériau tout en limitant l'impact de la microstructure du solide et d'observer le rôle des défauts structuraux sur le mécanisme de dissolution en milieu nitrique. En outre, l'utilisation d'échantillons monocristallins orientés a permis de quantifier l'impact de l'orientation cristalline sur la vitesse de dissolution de UO_2. Enfin, la comparaison avec des monocristaux présentant une surface rugueuse et ou des défauts de géométrie contrôlée a permis d'évaluer l'influence de la topographie de l'interface sur la vitesse de dissolution.

I.8. Influence de l'orientation cristalline sur la dissolution de UO_2 en milieu nitrique

Les monocristaux préparés ont tout d'abord permis d'étudier la dissolution de UO_2 en s'affranchissant de la présence de défauts microstructuraux tels que les pores ou les joints de grains. En outre, après une étape de polissage mécanique, la topographie initiale des échantillons est lisse ce qui permet de les considérer comme des échantillons modèles en terme de géométrie d'interface. **Les résultats présentés dans cette partie concernent la dissolution d'échantillons polis dans HNO_3 2 mol.L^{-1} pour les échantillons (hkl)-1 et 4 mol.L^{-1} pour les échantillons (hkl)-2** (cf. **Tableau II.9**). Les topographies développées par les différentes surfaces orientées dans ces conditions sont présentées en premier lieu.

I.8.a. Impact de l'orientation cristalline sur l'évolution topographique de l'interface

I.8.a.i. Description des surfaces développées par chaque surface orientée

Après 35 jours de dissolution dans HNO_3 2 mol.L^{-1} à température ambiante, les échantillons (hkl)-1 ont été sortis du milieu réactionnel puis nettoyés (cf. **II.3.b.i**). Une série de 25 micrographies MEB (× 1000) avec un détecteur d'électrons secondaires (SE) a été compilée formant ainsi une large image MEB de l'échantillon (530 × 450 µm²) avec une résolution

spatiale de 62 nm par pixel (**Figure 0-1**). En outre, des images MEB ont été enregistrées à d'autres grandissements (× 2500 et × 10000).

L'analyse des images MEB-SE révèle différents faciès de dissolution à la surface des trois échantillons dont la surface orientée était initialement lisse. Il faut noter que les observations topographiques des surfaces orientées sont réalisées pour un avancement de réaction, ou une épaisseur dissoute équivalente, similaire. Cette épaisseur dissoute, $e^{corr}(t_f)$, est évaluée à partir des concentrations élémentaires en uranium déterminées par ICP-MS/AES et de la surface développée déterminée à la fin du test de dissolution (cf. **II.3.a.ii.2**). Les valeurs d'épaisseurs dissoutes, fournies ici à titre indicatif, seront commentées par la suite dans ce chapitre.

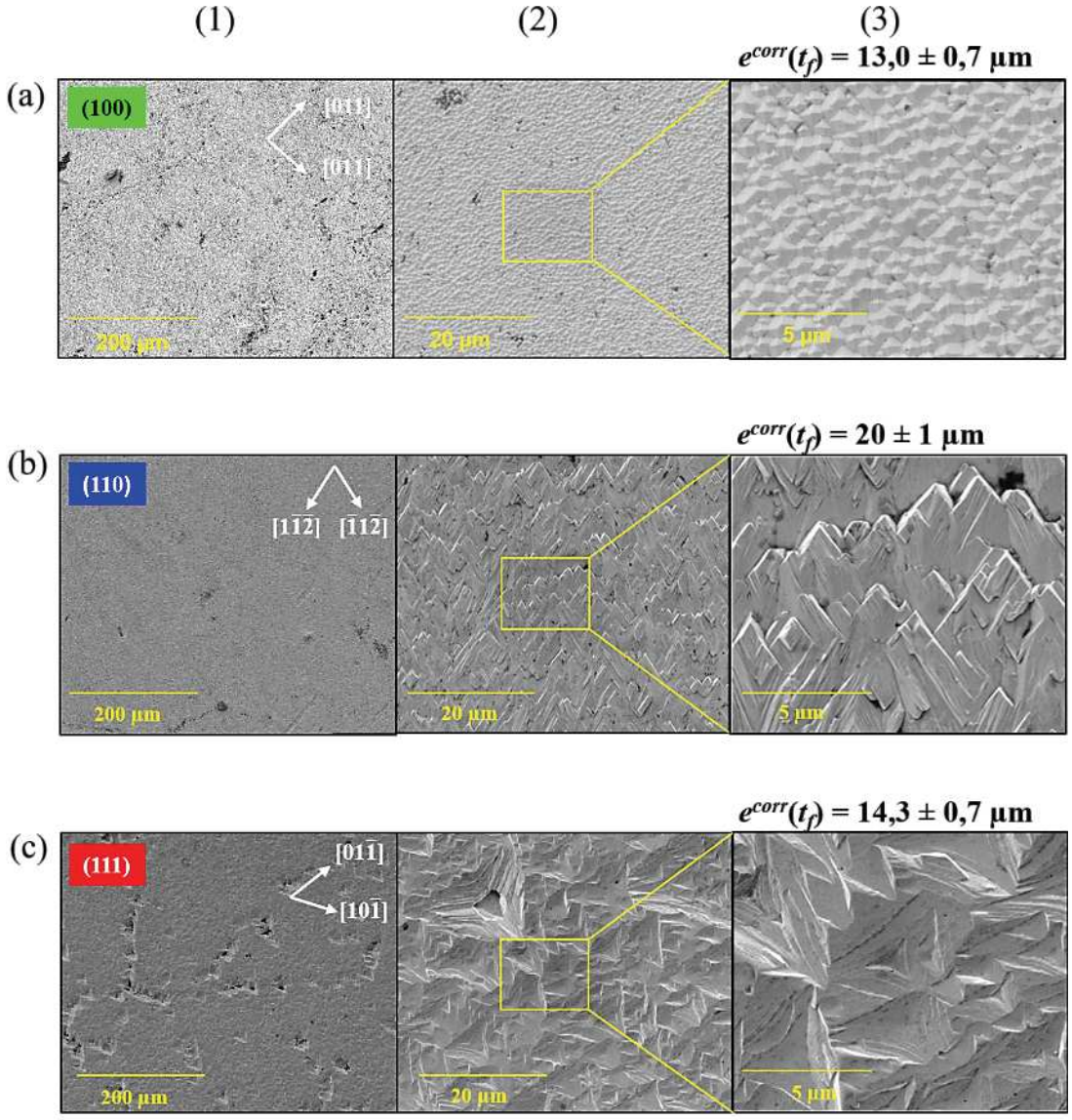


Figure 0-1. Images MEB-SE enregistrées à la fin de l'expérience de dissolution dans HNO_3 2 mol.L^{-1} (35 jours) pour les échantillons (100)-1 (a), (110)-1 (b) et (111)-1 (c) pour différents grandissements. (1) Compilations de 25 images enregistrées à × 1000, (2) images à × 2500 et (3) images à × 10000. L'épaisseur dissoute à l'issue de l'expérience de dissolution, $e^{corr}(t_f)$ est reportée pour chaque surface orientée.

Pour la surface orientée (100), les images MEB-SE montrent la formation de pyramides à base carrée de taille comparable et alignées (**Figure 0-1a**). L'image compilée permet d'observer la présence des pyramides sur l'ensemble de la surface de l'échantillon, ce qui illustre l'homogénéité de la topographie développée. Un faciès de dissolution se rapprochant du faciès observé a été précédemment reporté lors d'une étude par microscopie à effet tunnel à haute température (Scanning Tunnelling Microscopy) sur UO_2 [1]. Sur la série d'images compilées, la surface (110) apparait plus lisse que les deux autres surfaces (**Figure 0-1b**). Cependant, l'image à plus fort grandissement (× 10000) montre la présence de marches en

forme de chevrons. Contrairement aux surfaces orientées (100) et (110), la surface orientée (111) est recouverte de puits de corrosion triangulaires (**Figure 0-1c**), dont le plus grand atteint environ 20 µm. Les épaisseurs dissoutes étant du même ordre de grandeur pour les trois surfaces orientées, **cette différence topographique n'est pas attribuée à une différence d'avancement de la réaction de dissolution mais à l'orientation cristalline initiale de l'interface solide/solution.**

La description géométrique et la détermination de l'orientation cristallographique des surfaces développées sont exposées dans ce qui suit.

I.8.a.i.1 Surface développée par l'orientation (100)

Des images MEB-SE enregistrées en fin de dissolution pour les échantillons (100)-1 et (100)-2 dissous respectivement pendant 35 et 36 jours dans HNO_3 2 mol.L^{-1} et 4 mol.L^{-1} sont illustrées à la **Figure 0-2**. Lorsque l'avancement de la dissolution augmente, les pyramides à base carrée sont toujours présentes, ce qui confirme la dépendance de la nature du faciès développé vis-à-vis de l'orientation cristalline initiale et non pas de l'avancement de la dissolution. Cependant la dimension de chaque pyramide augmente significativement avec l'avancement. Alors qu'environ 300 pyramides, pour une surface d'environ 125 µm^2, sont présentes pour une épaisseur dissoute de 13,0 µm dans HNO_3 2 mol.L^{-1} (**Figure 0-2a**), moins de 10 pyramides sont observables pour une épaisseur dissoute de 277 µm dans HNO_3 4 mol.L^{-1} (**Figure 0-2b**). Simultanément, leur hauteur augmente d'un facteur 5.

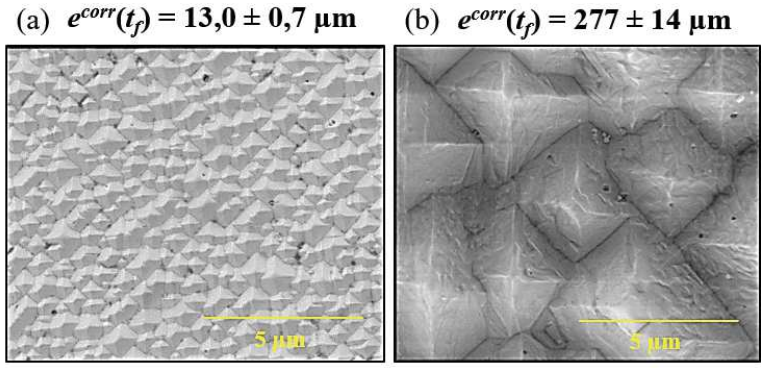


Figure 0-2. Micrographies MEB-SE (× 10000) à la fin du test de dissolution réalisé dans HNO_3 2 mol.L^{-1} pour (100)-1 (a) et dans HNO_3 4 mol.L^{-1} pour (100)-2 (b).

En fin de dissolution, une image MEB-SE enregistrée à un grandissement × 2500 a été analysée à l'aide du logiciel de traitement d'images ImageJ. Ainsi, il a été possible d'isoler les bases et les arêtes des pyramides en utilisant la différence de contraste (**Figure 0-3**).

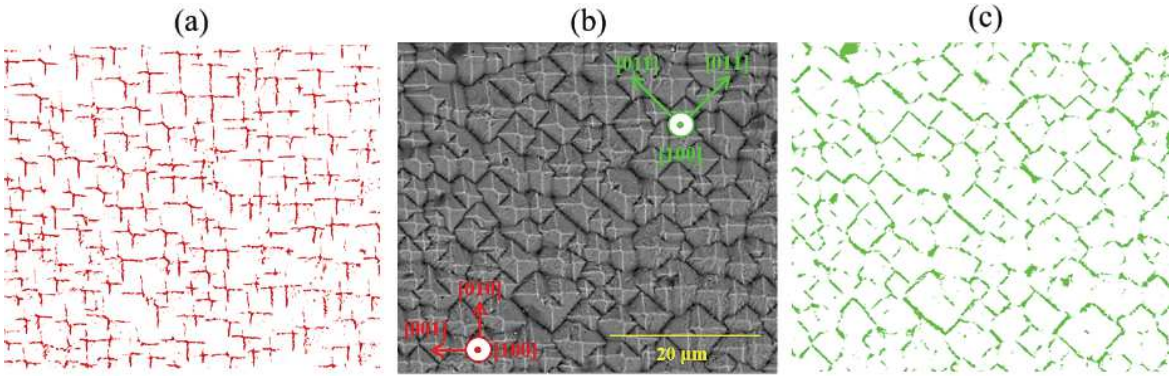


Figure 0-3. Images binarisées représentant (a) les arêtes des pyramides et (c) les bases des pyramides après traitement ImageJ de la micrographie MEB-SE (b) (× 2500) de l'échantillon (100)-2 après 36 jours de dissolution dans HNO_3 4 mol.L^{-1}, $e^{corr}(t_f)$ = 277 µm.

La binarisation de l'image MEB-SE permettant d'isoler les arêtes des pyramides (**Figure 0-3a**) souligne la régularité de leur orientation. Les arêtes suivent les directions [010] et [001], complémentaires du vecteur normal à la surface (100). Une seconde binarisation a permis d'isoler les bases des pyramides (**Figure 0-3c**) et de valider la géométrie carrée de chacune des bases. En outre, il a été possible de déterminer par des calculs vectoriels (**Eq. 0-1**), la direction des bords formant la base des pyramides, à savoir les vecteurs [011] et [01$\bar{1}$].

$$\begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix}+\begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}0\\1\\1\end{pmatrix} \text{ et } \begin{pmatrix}0\\0\\\bar{1}\end{pmatrix}+\begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}0\\1\\\bar{1}\end{pmatrix} \qquad \textbf{Eq. 0-1}$$

Afin de compléter la caractérisation de la surface développée, l'orientation cristalline des surfaces constituant les 4 faces de la pyramide a été étudiée. Pour cela, des images MEB-SE inclinées (± 5°) ont été également enregistrées dans l'objectif de reconstruire en 3D une zone représentative de l'ensemble de la surface développée (**Figure 0-4**).

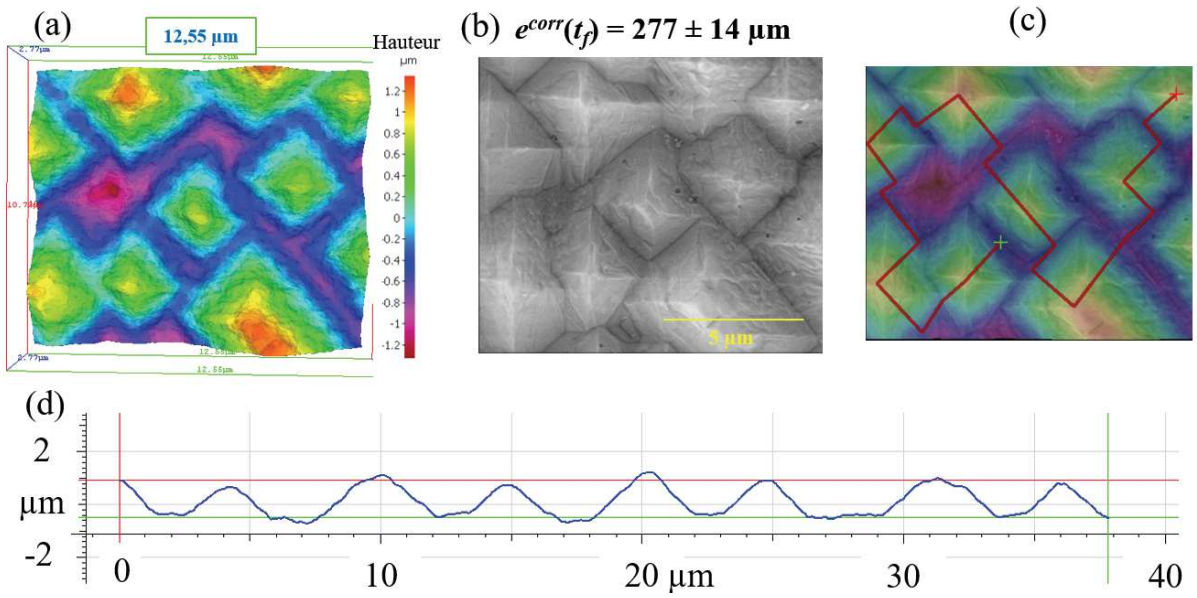


Figure 0-4. (a) Reconstruction 3D d'une image MEB-SE avec un grandissement de × 10000. (c) et (d) profils de hauteurs passant par les bissectrices des faces.

Le profil présenté sur la **Figure 0-4d** révèle la régularité des hauteurs de chaque pyramide et l'inclinaison de chacune des faces. La mesure de l'angle entre les faces inclinées, et l'horizontale représentant la surface initialement orientée (100), a été réalisée pour 5 profils. Cela équivaut à un total de 141 mesures d'angles (**Figure 0-5**). La moyenne géométrique de l'angle est de 44,0 ± 6,6°.

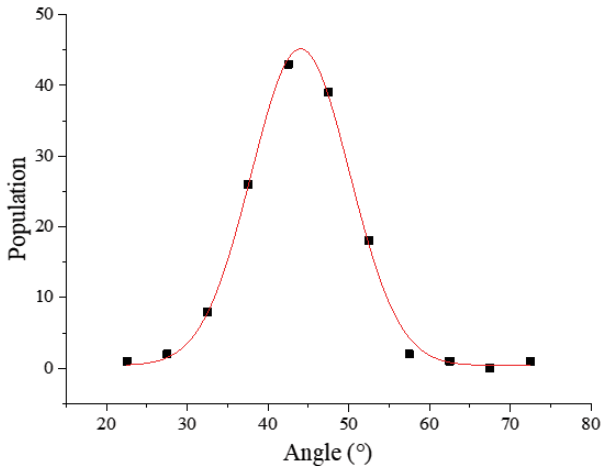


Figure 0-5. Distribution d'angles entre les faces inclinées des pyramides et l'horizontale initialement orientée (100).

Les surfaces développées formant les faces des pyramides présenteraient donc une orientation cristalline (110). Compte tenu de l'incertitude significative résultant de la mesure de l'angle, une analyse topographique complémentaire a été réalisée par AFM (**Figure 0-6**).

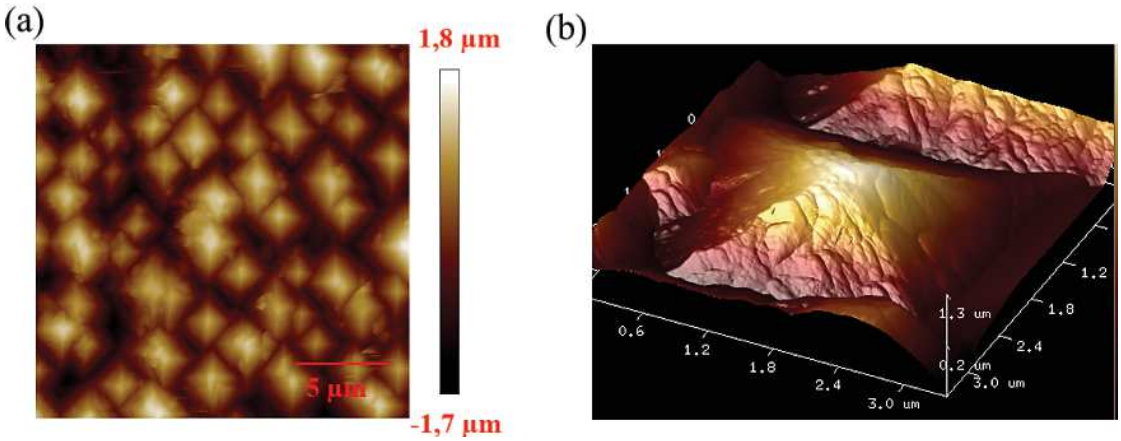


Figure 0-6. Images AFM d'une zone d'intérêt (a) en 2D réalisées sur un ensemble de pyramides et (b) en 3D sur une unique pyramide à la surface de l'échantillon (100)-2 après dissolution dans HNO_3 4 mol.L^{-1} à température ambiante, $e^{corr}(t_f)$ = 277 µm.

La régularité de topographie est clairement établie sur la **Figure 0-6a** de même que la régularité de hauteur qui atteint 1,4 µm. Cette valeur est en accord avec le profil de hauteur déterminé par reconstruction MEB 3D (**Figure 0-4d**). A partir de l'image AFM globale, 14 images représentant une seule pyramide ont été extraites (**Figure 0-6b)**, puis des cartes de hauteurs ont été produites et compilées. A l'aide d'une méthode de calcul automatisée, développée par Mickaël Odorico du laboratoire ICSM / L2ME, il a été possible d'évaluer la valeur des angles entre la bissectrice de la face et la base de la pyramide, α (°) et entre la base et les arêtes des faces de la pyramide, α' (°) (**Figure 0-7**). Les deux angles sont reliés par l'équation **Eq. 0-2**.

$$\mathrm{Tan}\,(\alpha') = \frac{\mathrm{Tan}\,(\alpha)}{\sqrt{2}} \qquad \textbf{Eq. 0-2}$$

La méthode de calcul repose sur la pente existant entre le sommet de la pyramide, associé aux pixels présentant une hauteur maximale, et un point situé sur une arête ou sur la bissectrice des faces. Ainsi, à chaque pixel de l'image correspond une hauteur et une valeur de pente. Pour les deux types d'angles, les distributions des pentes obtenues sont fournies sur les **Figure 0-7b** et **c**.

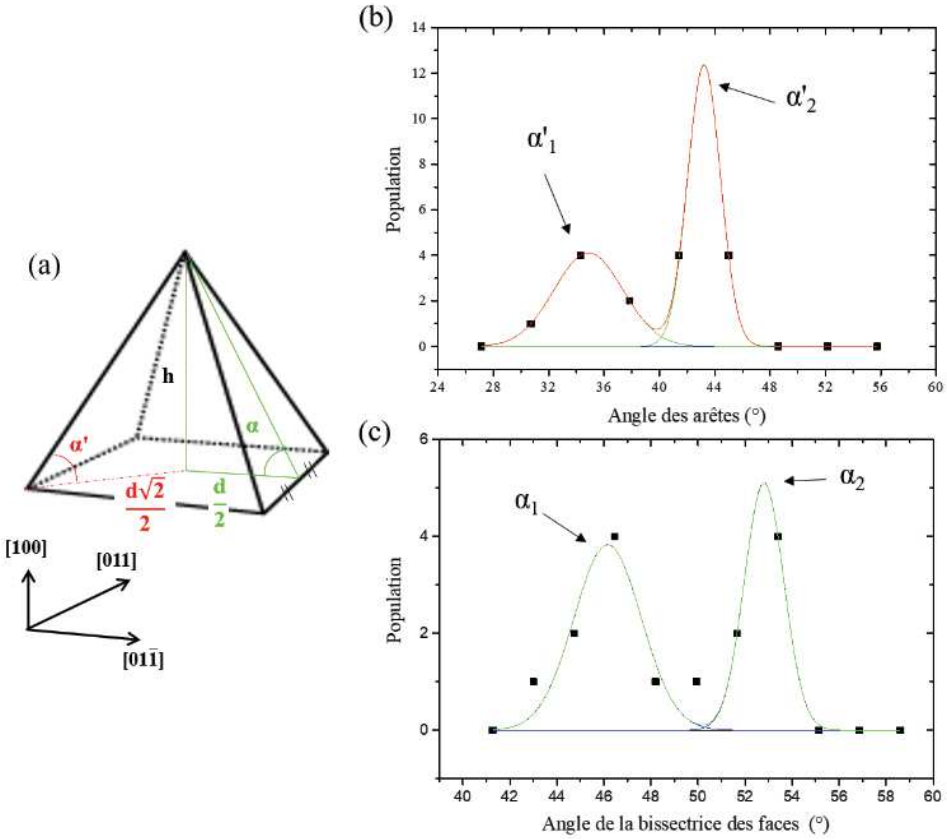


Figure 0-7. (a) Représentation d'une pyramide à base carrée où h est la hauteur de la pyramide. Les longueurs de la base et de la diagonale sont respectivement égales à « d » et « d × $\sqrt{2}$ ». Les distributions d'angles relatifs (b) aux arêtes des faces, α' (rouge) et (c) aux bissectrices des faces α (vert).

Deux populations, notée 1 et 2, sont obtenues pour les deux types d'angles, chacune d'elle suit une loi normale. Les valeurs d'angles correspondant au maximum de chacun des pics sont reportées dans le **Tableau 0-1**.

Tableau 0-1. Valeurs mesurées des angles (°) correspondant au maximum des distributions d'angles et valeurs calculées de α'_1 et α'_2 à partir des valeurs mesurées α_1 et α_2 ; largeur à mi-hauteur des pics (°) et surface relative de chaque population (%).

	Angles mesurés (°)				Angles calculés (°)	
	α_1	α_2	α'_1	α'_2	α'_1	α'_2
Hauteur maximale	46,2	52,8	34,9	43,2	36,4	43
Largeur à mi-hauteur	3,4	2,0	5,7	2,8	/	/
Surface relative de la population (%)	56	44	41	39	/	/

Le **Tableau 0-1** met en évidence que les valeurs des angles α'_1 et α'_2 sont voisines qu'elles soient mesurées à partir des distributions ou calculées à partir des valeurs α_1 et α_2 et de l'équation **Eq. III-1**. **Les faces des pyramides formées présenteraient donc deux**

orientations cristallines distinctes correspondant aux surfaces (110) et (111). En effet, ces orientations forment respectivement un angle théorique α de 45° et de 54,7° avec la surface (100). Ce résultat est à consolider par exemple en appliquant la méthode automatisée de calculs des angles pour davantage de pyramides ou en faisant une transformée de Fournier comme traitement d'image.

Pour finir, même si la majorité de la surface développée est couverte de pyramides à base carrée, quelques puits de corrosion ont été observés (**Figure 0-8**). Ils adoptent une forme cubique, ce qui est en bon accord avec des observations reportées dans la littérature pour des matériaux de structure fluorine [2].

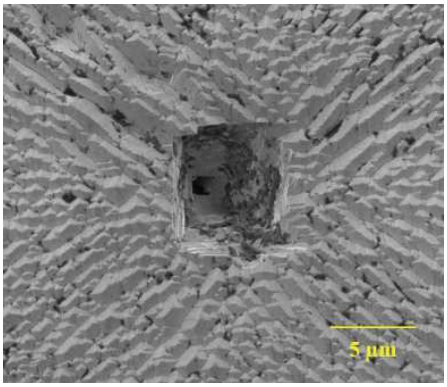


Figure 0-8. Observation par MEB-SE (× 5000) d'un puits de corrosion de forme cubique à la surface de l'échantillon (100)-1 après 35 jours de dissolution à température ambiante dans HNO_3 2 mol.L^{-1}, $e^{corr}(t_f)$ = 13,0 µm.

I.8.a.i.2 Surface développée par l'orientation (110)

Comme cela a été réalisé pour la surface (100), des images MEB-SE ont été enregistrées en fin de dissolution pour les échantillons (110)-1 et (110)-2 (**Figure 0-9**). Par rapport à la surface de l'échantillon (110)-1 (**Figure 0-9a**), le nombre de chevrons présents à la surface de l'échantillon (110)-2 diminue clairement (**Figure 0-9b**) tandis que la superficie de chacune des marches a augmenté. Il convient de remarquer que les deux images ont été obtenues pour des avancements différents de la réaction de dissolution dans HNO_3 4 mol.L^{-1} ($e^{corr}(t_f)$ = 366 ± 18 µm) et dans HNO_3 2 mol.L^{-1} ($e^{corr}(t_f)$ = 20 ± 1 µm). Ainsi, au cours de la dissolution, des marches de petites dimensions se forment en grand nombre puis s'élargissent progressivement.

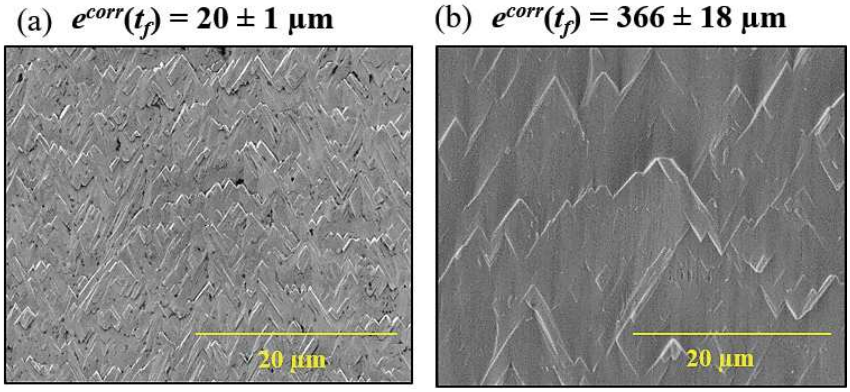


Figure 0-9. Micrographies MEB-SE (× 10000) enregistrées à la fin des tests de dissolution réalisés dans HNO_3 2 mol.L^{-1} pour (110)-1 (a) et dans HNO_3 4 mol.L^{-1} pour (110)-2 (b).

L'analyse topographique est réalisée pour l'échantillon présentant l'épaisseur dissoute corrigée la plus importante. Après 36 jours de dissolution dans HNO_3 4 mol.L^{-1}, des images MEB-SE de la surface orientée (110) ont été enregistrées. A partir d'une image enregistrée pour un grandissement × 2500 et en utilisant le logiciel ImageJ, il a été possible d'isoler les nez des marches formées à la surface (**Figure 0-10**). Ainsi, la répétition de la mesure de l'angle aigu θ des pointes (à 95 reprises) a d'abord permis d'estimer sa valeur à 71,8 ± 3,4° mais également de déterminer les directions [abc] des côtés des chevrons par des calculs vectoriels (**Eq. 0-3**). Il s'agit ici des directions $[1\bar{1}\bar{2}]$ et $[\bar{1}1\bar{2}]$.

$$\cos\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \bar{2} \end{pmatrix}}{\sqrt{a^2+b^2+c^2} \times \sqrt{4}} \qquad \textbf{Eq. 0-3}$$

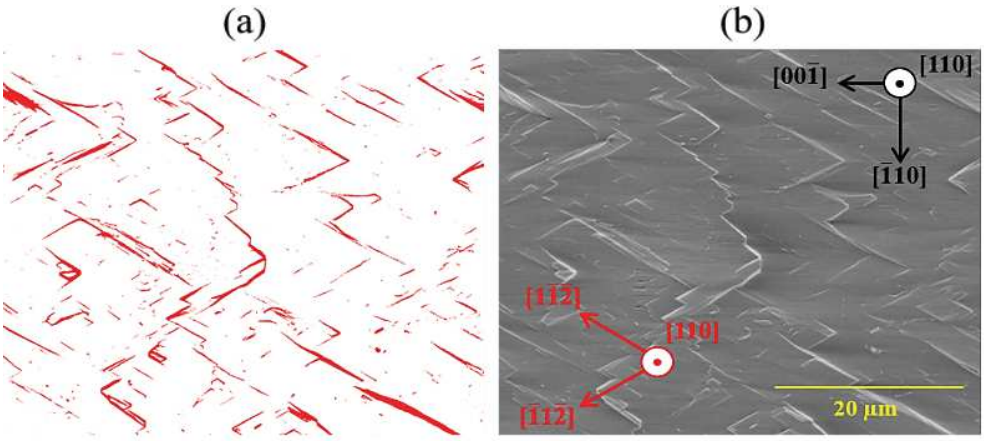


Figure 0-10. Image binarisée représentant (a) les nez de marches en forme de chevrons issus du traitement par ImageJ de la micrographie MEB-SE (b) (× 2500) de l'échantillon (110)-2 après 36 jours de dissolution dans HNO_3 4 mol.L^{-1}, $e^{corr}(t_f)$ = 366 µm.

Il semble que les faces formant les nez de marches soient normales à la surface initiale, ce qui laisse supposer que les faces présentent une orientation cristalline similaire à la surface (111). Finalement pour l'orientation initiale (110), la topographie d'équilibre contient majoritairement des surfaces (110), correspondant aux terrasses, car les nez de marches d'orientation (111) représentent une faible surface qui tend à diminuer lorsque la dissolution progresse. En effet, l'évolution de la hauteur des marches en fonction de l'avancement de la réaction de dissolution est négligeable (cf. **III.1.a.ii**).

Comme cela a été observé pour la surface (100), la surface orientée (110) présente peu de puits de corrosion. Cependant les quelques puits de corrosion observés possèdent une base en forme de losange (**Figure 0-11a**). Le creusement de ces puits génère deux types de surfaces présentant des niveaux de gris différents.

- Le premier type de surfaces orientées est caractérisé par la présence de triangles ce qui indique une orientation (111). Il s'agit des surfaces entourées en bleu sur la **Figure 0-11b**.
- Le second type de surfaces apparaît plus incliné que le premier par rapport à la surface (110). Il s'agit des surfaces entourées en vert sur la **Figure 0-11a**.

Les surfaces du second type progressent aux dépends des surfaces du premier type (cf. puits de corrosion en haut de la **Figure 0-11b**). Compte tenu du faible nombre de puits de corrosion formés, la mesure des angles des surfaces développées n'a pas pu être réalisée sur cet échantillon.

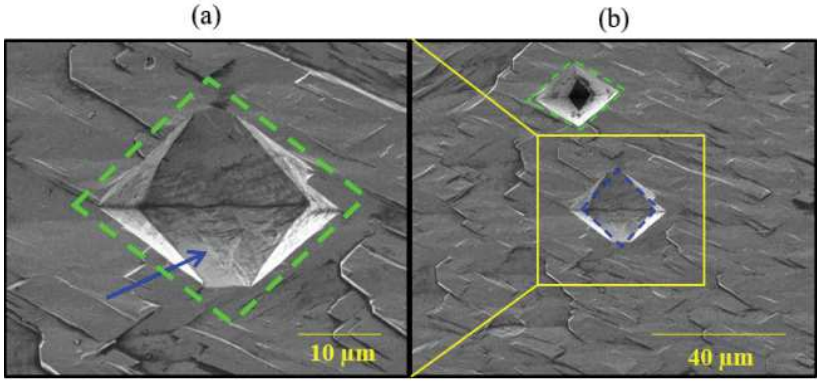


Figure 0-11. Images MEB-SE (a) × 2500 et (b) × 1000 enregistrées pour une zone spécifique de la surface (110)-2 développant des puits de corrosion en forme de losange (encadré en vert) après 36 jours de dissolution à température ambiante dans HNO_3 4 mol.L^{-1} ($e^{corr}(t_f)$ = 366 µm). La flèche bleue indique la présence de triangles sur la surface développée du puits de corrosion. Les losanges bleu et vert soulignent les différentes surfaces orientées formées.

I.8.a.i.3 Surface développée par l'orientation (111)

Dans le cas de la surface (111), des images MEB-SE ont également été enregistrées à l'issue de la dissolution dans HNO_3 2 mol.L^{-1} pour l'échantillon (111)-1 et dans HNO_3 4 mol.L^{-1} pour l'échantillon (111)-2 (**Figure 0-12**). Pour un avancement de la dissolution important (échantillon (111)-2 ; $e^{corr}(t_f)$ = 416 µm), la présence de puits de corrosion triangulaires de dimensions macroscopiques est observable à partir des images enregistrées à faible grandissement (× 28). Ainsi, **l'avancement de la dissolution favorise la croissance des puits de corrosion.** En outre, la taille des puits de corrosion formés apparait homogène à la surface (**Figure 0-12b2**), ce qui n'est pas le cas pour l'échantillon (111)-1 pour lequel l'épaisseur dissoute corrigée atteint seulement 14,3 µm. Ainsi, **pour un faible avancement de la réaction de dissolution, les puits se développent préférentiellement le long de lignes droites ou courbes** (**Figure 0-12b1**). Cette formation préférentielle le long des segments rectilignes peut être due à la présence de rayures résultant de l'étape de polissage. Ce phénomène sera discuté ultérieurement dans ce chapitre.

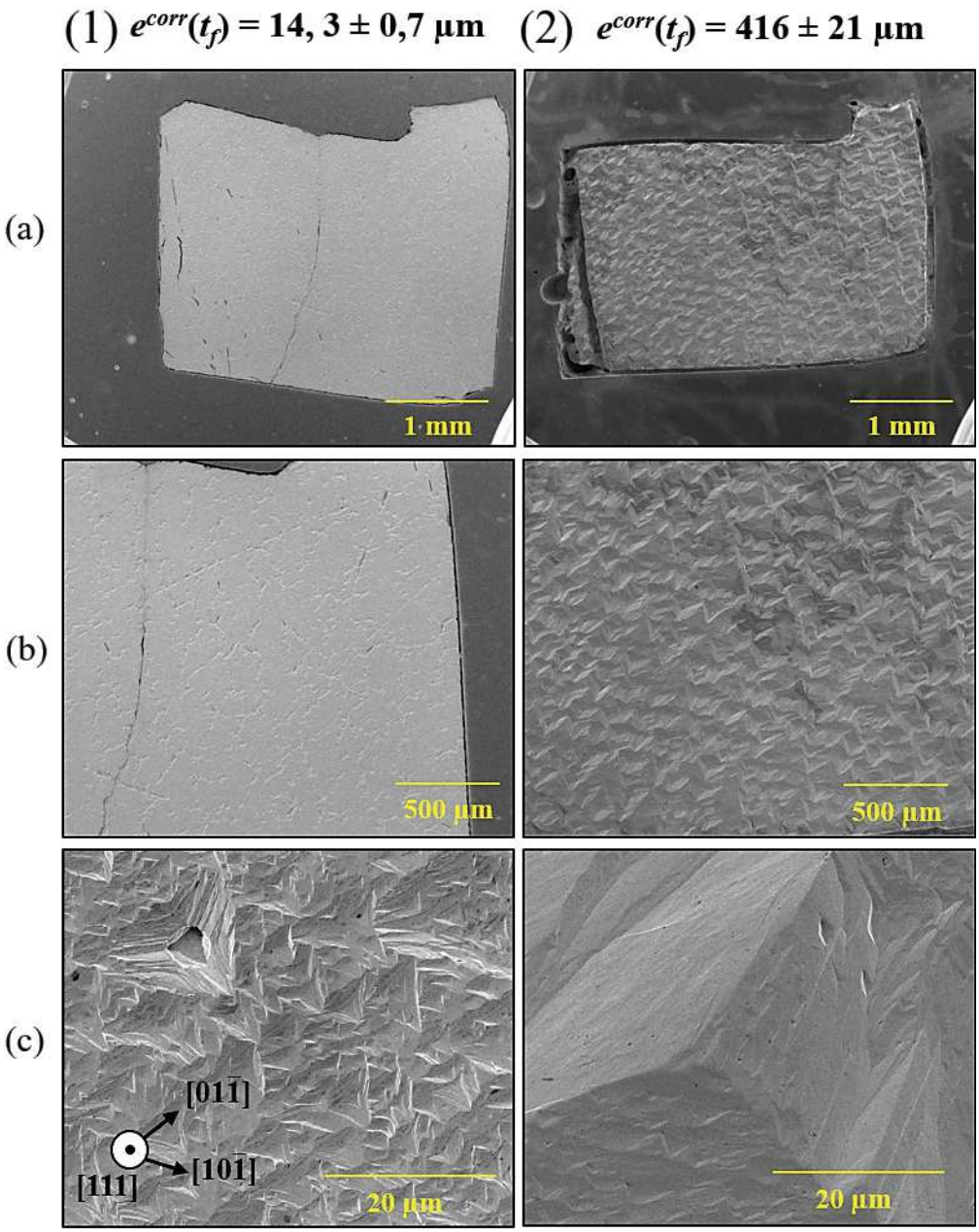


Figure 0-12. Micrographies MEB-SE enregistrées pour plusieurs grandissements (a) × 28 (b) × 50 et (c) × 2500 à l'issue des tests de dissolution dans HNO_3 2 mol.L^{-1} pour l'échantillon (111)-1 (1) et dans HNO_3 4 mol.L^{-1} pour l'échantillon (111)-2 (2).

Les puits de corrosion triangulaires sont observés pour les deux épaisseurs dissoutes et pour tous les grandissements ce qui rend ce motif fractal. Les triangles paraissent équilatéraux, information confortée lors du suivi *operando* par AFM de la dissolution de l'échantillon (111)- 6 dans HNO_3 2 mol.L^{-1}. Grâce à des calculs vectoriels et à la géométrie spécifique des triangles formés, les directions des bords des triangles ont été déterminées. Les directions sont les suivantes : [$\bar{1}$10], [01$\bar{1}$] et [10$\bar{1}$]. De plus, l'image MEB-SE enregistrée à un grandissement de × 400 (**Figure 0-13**) révèle la présence de chevrons sur les faces internes des puits de

corrosion, ce qui laisse supposer que les faces formant les puits de corrosion présentent une orientation (110). Malheureusement, les reconstructions 3D des puits de corrosion ne sont pas assez résolues pour déterminer précisément l'angle entre la surface horizontale et les faces des puits de corrosion. Compte tenu des observations, la topographie d'équilibre de la surface initialement orientée (111) semble majoritairement formée de surfaces orientées (110).

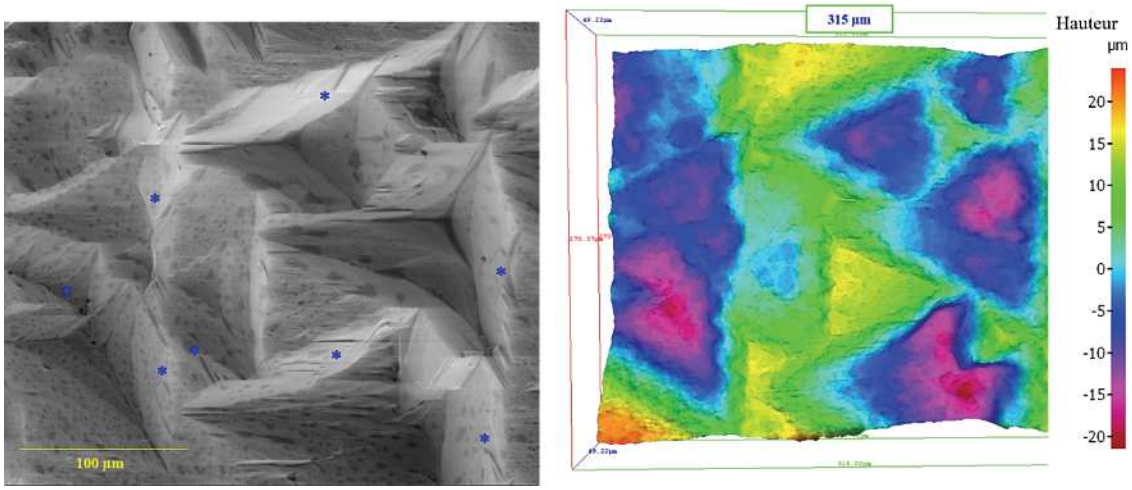


Figure 0-13. Image MEB-SE enregistrée pour un grandissement de × 400 et reconstruction 3D de l'échantillon (111)-2 à l'issue de la dissolution dans HNO_3 4 mol.L^{-1} ($e^{corr}(t_f)$ = 416 µm). Les astérisques (*) marquent la position des chevrons. Les tâches noires correspondent à des impuretés issues de l'enrobage.

I.8.a.ii. Aire interfaciale développée par chaque surface orientée

Les surfaces développées par les monocristaux orientés (hkl)-1 et (hkl)-2 à la fin des expériences de dissolution (soit respectivement après 35 et 36 jours dans HNO_3 2 mol.L^{-1} et 4 mol.L^{-1}) ont été caractérisées par imagerie MEB-SE. Des images inclinées de 3 zones d'intérêt par échantillon ont été enregistrées afin de procéder à la reconstruire en 3D de chacune de ces zones (**Figure 0-14**). A partir de ces reconstructions les paramètres topographiques tels que la rugosité moyenne arithmétique S_a (m), la hauteur maximale de la surface S_z et le rapport d'aire interfaciale développée *Sdr* (%) ont été déterminés. Ces paramètres sont reportés sur la **Figure 0-15** pour chaque échantillon soumis à des tests de dissolution en fonction de l'épaisseur dissoute corrigée à la fin des tests.

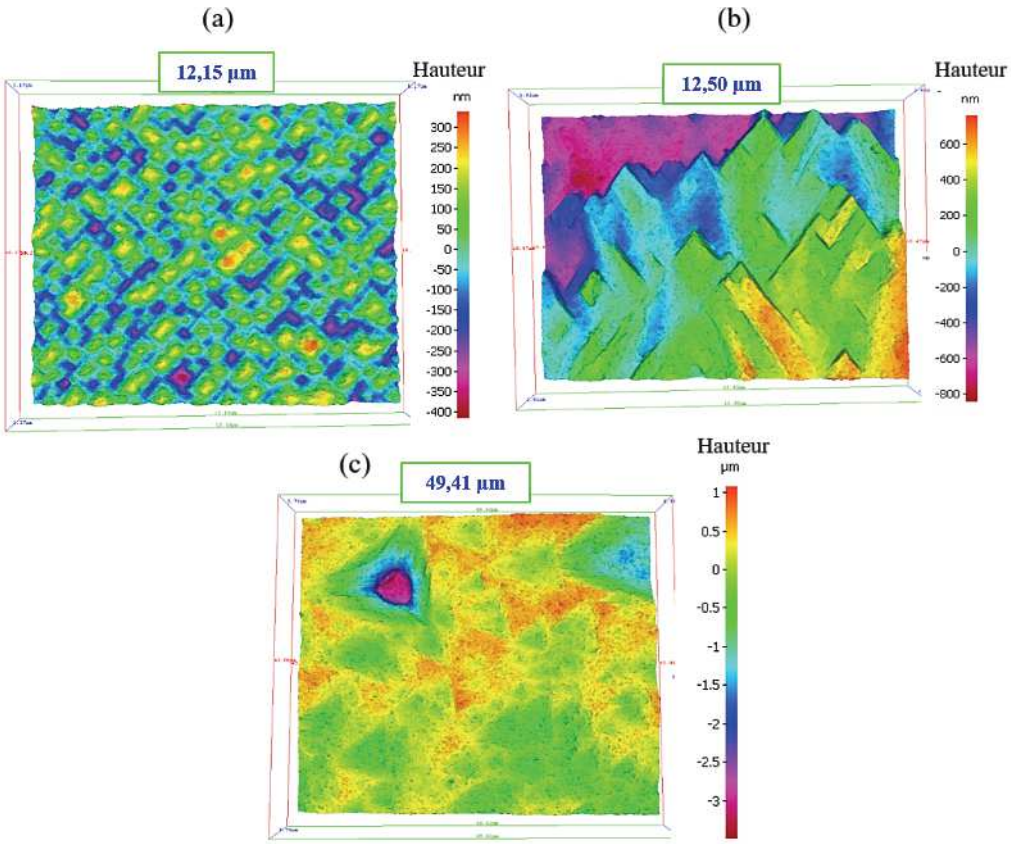


Figure 0-14. Reconstructions 3D obtenues par le logiciel Mex Alicona® pour les surfaces développées des échantillons (hkl)-1 à la fin de la dissolution (35 jours, HNO_3 2 mol.L^{-1}) : surfaces (a) (100), (b) (110) et (c) (111). Les épaisseurs dissoutes corrigées, $e^{corr}(t_f)$ atteignent respectivement 13,0 ; 20,0 et 14,3 µm.

Le paramètre *Sdr* varie en fonction de l'orientation de la surface de UO_2 pour les expériences réalisées dans HNO_3 2 mol.L^{-1} et 4 mol.L^{-1}. **Pour de faibles valeurs d'avancement, le rapport *Sdr* varie selon la séquence (100) ≈ (110) > (111)**. Grâce au polissage, la valeur initiale, mesurée par AFM, était estimée comme nulle pour tous les échantillons. A la fin de l'expérience de dissolution dans HNO_3 2 mol.L^{-1}, l'aire interfaciale développée par les surfaces initialement orientées (100) et (110) a progressé d'environ 39 % contre 24% pour celle développée par la surface initialement orienté (111). En outre, **lorsque l'avancement de la réaction de dissolution progresse, l'aire interfaciale développée par les surfaces (100) et (111) évolue faiblement alors que celle de la surface (110) décroit**. Cette diminution est attribuée à l'évolution décroissante du nombre de marches en forme de chevrons et de la superficie croissante des terrasses en cours de dissolution (**Figure 0-9**).

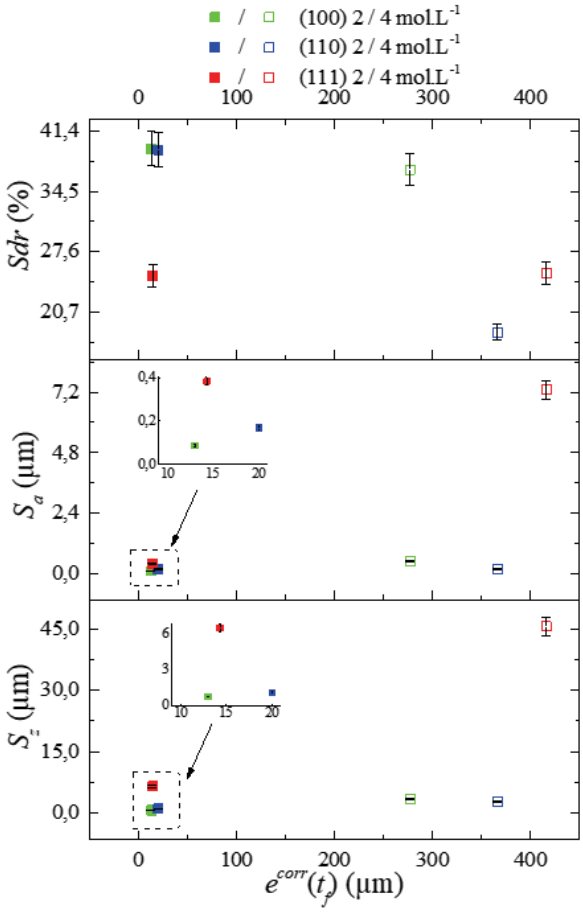


Figure 0-15. Paramètres calculés à partir de reconstructions 3D obtenues à l'aide du logiciel Alicona MeX ® à l'issue des tests de dissolution dans HNO_3 2 ou 4 $mol.L^{-1}$: rapport d'aire interfaciale développée (*Sdr*), rugosité moyenne arithmétique (S_a) et hauteur maximale de la surface (S_z). (■) échantillons (hkl)-1 et (□) échantillons (hkl)-2.

Pour un faible avancement de dissolution, les paramètres S_a et S_z augmentent selon la séquence suivante : (111) > (110) > (100). Ainsi, dans la direction normale à la surface orientée, la dissolution mène à de plus grandes différences de hauteurs pour la surface orientée (111), ce qui est en accord avec la formation généralisée de profonds puits de corrosion. Pour les surfaces (100) et (110), la valeur de rugosité arithmétique obtenue (entre 100 et 200 nm) correspond respectivement à la hauteur moyenne des pyramides à base carrée et des marches (**Figure 0-14**).

Avec l'avancement de la dissolution, la valeur de S_a augmente de 100 nm à 500 nm et S_z de 0,7 à 3,4 µm pour la surface (100). Pour la surface (110), la valeur de S_a reste constante (autour de 170 nm) tandis que S_z augmente de 1,1 à 2,9 µm. La faible variation des paramètres topographiques pour ces deux orientations initiales avec l'épaisseur dissoute suggère que **la dissolution des surfaces orientées (100) et (110) n'est pas localisée au niveau de sites spécifiques mais opère plutôt de façon homogène conduisant, *in fine*, au retrait normal de**

la surface. A contrario, les paramètres S_a et S_z de la surface (111) augmentent fortement avec l'avancement de la dissolution. Cette augmentation résulte du creusement important des puits de corrosion triangulaires dont la profondeur avoisine 20 à 45 µm (**Figure 0-13**). Ainsi **la dissolution de la surface orientée (111) opère par creusement de puits de corrosion ce qui induit une forte hétérogénéité de hauteurs à la surface de l'échantillon.**

En utilisant les valeurs calculées de *Sdr*, il est possible de déterminer la valeur de l'aire interfaciale développée par chaque surface orientée à la fin de la dissolution, $S_{corr}(t_f)$ (m²) (cf. **II.2.e.ii**). Ainsi par la suite, il est possible d'estimer l'évolution de la surface en cours de dissolution, $S_{corr}(t)$. Les valeurs de $S_{géo}$ initiale et de $S_{corr}(t_f)$ sont résumées dans le **Tableau 0-2**.

Tableau 0-2. Aires géométriques initiales et corrigées obtenues en fin de dissolution dans HNO_3 2 mol.L^{-1} pour les échantillons (hkl)-1 et HNO_3 4 mol.L^{-1} pour les échantillons (hkl)-2 pour les différentes faces orientées.

	$S_{géo}$ (m²)	$e^{corr}(t_f)$ (µm)	$S_{corr}(t_f)$ (m²)
(100)-1	$(1{,}27 \pm 0{,}01) \times 10^{-5}$	$(13{,}0 \pm 0{,}7)$	$(1{,}65 \pm 0{,}01) \times 10^{-5}$
(110)-1	$(8{,}3 \pm 0{,}2) \times 10^{-6}$	(20 ± 1)	$(1{,}10 \pm 0{,}03) \times 10^{-5}$
(111)-1	$(1{,}09 \pm 0{,}01) \times 10^{-5}$	$(14{,}3 \pm 0{,}7)$	$(1{,}34 \pm 0{,}01) \times 10^{-5}$
(100)-2	$(1{,}13 \pm 0{,}01) \times 10^{-5}$	(277 ± 14)	$(1{,}54 \pm 0{,}01) \times 10^{-5}$
(110)-2	$(8{,}8 \pm 0{,}2) \times 10^{-6}$	(366 ± 18)	$(1{,}00 \pm 0{,}02) \times 10^{-5}$
(111)-2	$(1{,}00 \pm 0{,}01) \times 10^{-5}$	(416 ± 21)	$(1{,}25 \pm 0{,}01) \times 10^{-5}$

D'après ces résultats, il apparaît que les aires des surfaces développées demeurent faibles et du même ordre de grandeur pour les différentes orientations cristallines considérées, ceci quel que soit l'avancement de la réaction de dissolution. Même si la méthode employée sous-estime probablement l'aire interfaciale développée par la surface orientée à l'issue de la dissolution [3], **les échantillons monocristallins conservent donc une quantité de surface proche de leur surface géométrique**. Cette propriété constitue un avantage majeur pour la détermination précise des vitesses de dissolution normalisées. A titre de comparaison, Taylor *et al.* [4], [5] et Horlait *et al.* [6] ont respectivement montré que la surface d'échantillons denses polycristallins de UO_2 et de $(Ce, Nd)O_2$ pouvait augmenter d'un facteur allant jusqu'à 4 ; le maximum associé à cette augmentation étant observé lorsque le taux de dissolution atteignait 20 à 40 %**.**

I.8.b. Impact de l'orientation cristalline sur la vitesse de dissolution macroscopique

I.8.b.i. Vitesses de dissolution normalisées par la surface géométrique

Dans l'objectif d'étudier l'influence de l'orientation cristalline sur la dissolution de UO_2 monocristallin en milieu nitrique, des tests de dissolution ont été menés dans HNO_3 2 mol.L^{-1} à température ambiante et en conditions statiques agitées pour les trois surfaces orientées (hkl) – 1 (cf. **Tableau II-9**). L'évolution des pertes de masse normalisées par la surface géométrique $N_L^{géo}(t)$ (g.m^{-2}) et celle des masses dissoutes $\Delta m(t)$ (g) calculées à partir des équations décrites dans le **Chapitre II** (cf. **II.3.a.ii.2**) sont reportées pour chaque échantillon de UO_2 (**Figure 0-16**).

Pour les trois surfaces orientées, l'évolution de $N_L^{géo}(t)$ met en évidence deux étapes. La première intervient lorsque la masse dissoute $\Delta m(t)$ et la concentration en uranium $C_U(t)$ sont respectivement inférieures à 2,4 × 10^{-5} g et 5 × 10^{-7} mol.L^{-1}, ce qui correspond à une durée de dissolution t_{ind} inférieure à 16 jours. La seconde étape, caractérisée par une augmentation rapide et linéaire de la perte de masse normalisée $N_L^{géo}(t)$ ou de l'épaisseur dissoute géométrique $e^{géo}(t)$, est observée après 21 ou 25 jours de dissolution. Entre ces deux étapes, une période de transition intervient. Elle se traduit par un relâchement de l'uranium en solution non-linéaire.

D'après la littérature, la première étape est appelée « période d'induction » et la réaction chimique non-catalysée contrôle la cinétique de dissolution durant cette période (cf. **I.2.e**). Une observation plus fine de l'évolution de $N_L^{géo}(t)$ et $e^{géo}(t)$ au cours de cette période montre plutôt l'existence d'une succession de régimes linéaires. Une régression linéaire a toutefois été réalisée sur l'ensemble de la période afin d'estimer les vitesses de dissolution normalisée $R_{L,1}^{géo}(U)$ et de retrait normal $R_{R,1}^{géo}(U)$ pour les trois surfaces orientées (**Tableau 0-3**).

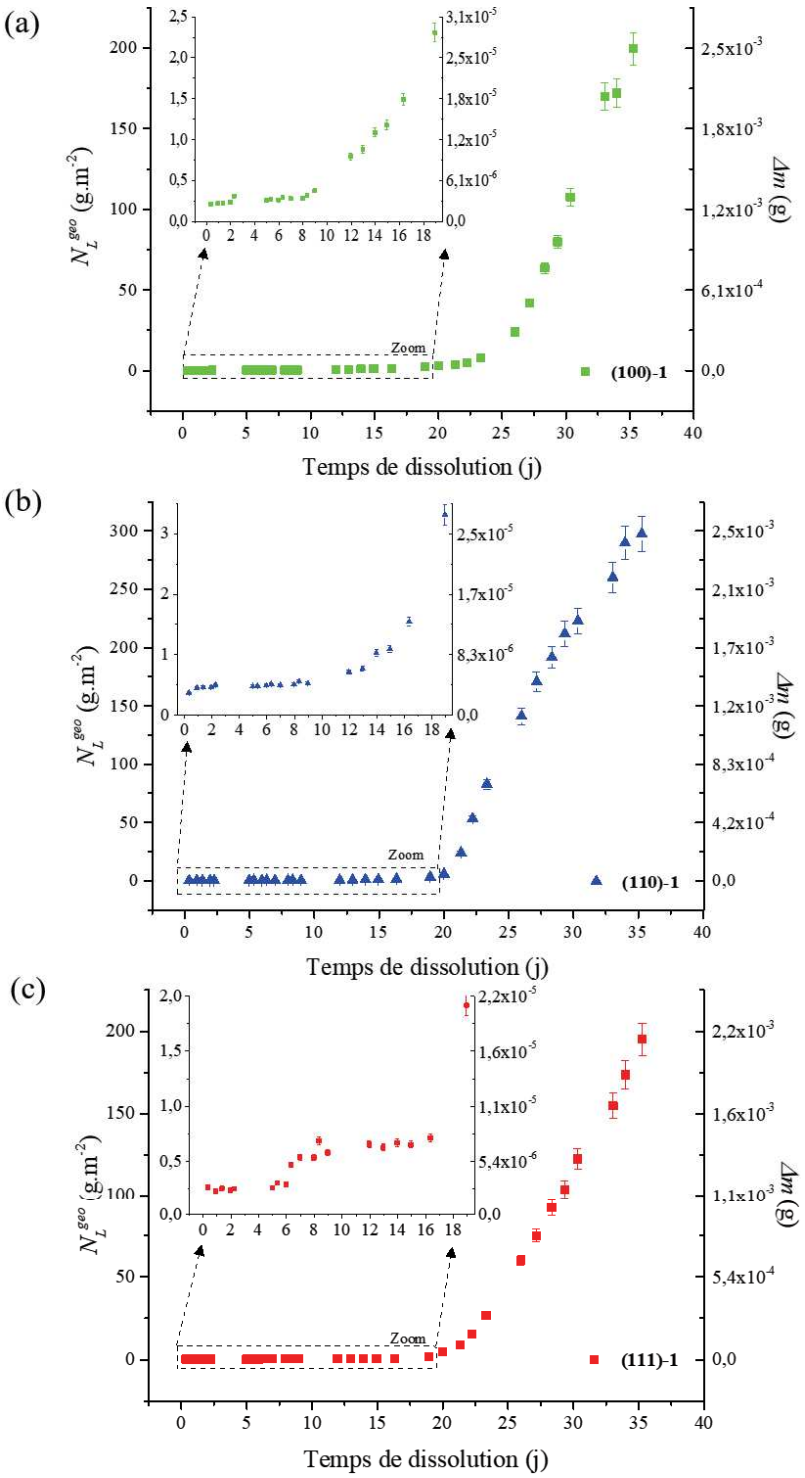


Figure 0-16. Evolution des pertes de masse normalisées $N_L^{géo}(t)$ (axe vertical de gauche) et des masses dissoutes $\Delta m(t)$ (axe vertical de droite) obtenues durant la dissolution de monocristaux de UO_2 (a) (100)-1 ; (b) (110)-1 et (c) (111)-1 dans HNO_3 2 mol.L^{-1} à température ambiante.

Tableau 0-3. Concentrations élémentaires d'uranium C_U (mol.L^{-1}) mesurées en solution à la fin de la période d'induction, t_{ind} ; vitesses de dissolution normalisées $R_{L,i}^{géo}$ (g.m^{-2}.j^{-1}) et vitesses de retrait normal $R_{R,i}^{géo}$ (µm.j^{-1}) déterminées au cours des deux régimes cinétiques.

	(100)-1	(110)-1	(111)-1
Première étape avec $S_{géo}$			
Temps t_{ind} (jour)	16	14	15
$C_U(t_{ind})$ (mol.L^{-1})	$(3,4 \pm 0,3) \times 10^{-7}$	$(1,7 \pm 0,2) \times 10^{-7}$	$(1,6 \pm 0,2) \times 10^{-7}$
$R_{L,1}^{géo}$(U) (g.m^{-2}.j^{-1})	$(7,4 \pm 0,9) \times 10^{-2}$	$(3,1 \pm 0,5) \times 10^{-2}$	$(3,6 \pm 0,4) \times 10^{-2}$
$R_{R,1}^{géo}$(U) (µm.j^{-1})	$(6,8 \pm 0,8) \times 10^{-3}$	$(2,9 \pm 0,5) \times 10^{-3}$	$(3,3 \pm 0,4) \times 10^{-3}$
Seconde étape avec $S_{géo}$			
$R_{L,2}^{géo}$(U) (g.m^{-2}.j^{-1})	$(19,6 \pm 0,7)$	$(19,4 \pm 0,8)$	$(13,4 \pm 0,3)$
$R_{R,2}^{géo}$(U) (µm.j^{-1})	$(1,79 \pm 0,06)$	$(1,77 \pm 0,08)$	$(1,22 \pm 0,03)$

Les vitesses de dissolution mesurées lors de la première étape sont inférieures de plusieurs ordres de grandeur à la vitesse de dissolution limite définie dans le chapitre précédent pour la réaction non-catalysée et un montage statique agité (cf. **II.3.c.ii.2**). Pour rappel, au-dessus de cette vitesse limite le régime cinétique réactionnel n'est pas assuré. Cette vitesse limite atteint $1,3 \times 10^{-3}$ mol.m^{-2}.s^{-1}, soit $3,1 \times 10^{4}$ g.m^{-2}.j^{-1}. **L'accumulation de l'acide nitrique au sein de la couche limite à l'interface solide/solution est négligeable dans nos conditions expérimentales.**

Au cours de cette première étape, la vitesse de dissolution de la surface (100) est 2 fois supérieure à celles des surfaces (110) et (111). Toutefois, compte tenu de l'ordre de grandeur des $R_{L,1}^{géo}$(U), **cet écart de vitesses est peu significatif et montre que l'orientation cristalline n'influence pas fortement la vitesse de dissolution de UO_2 au cours de la période d'induction**. En outre, les vitesses obtenues au cours de cette étude sont en accord avec celles reportées par Cordara *et al.* [7] pour des pastilles denses polycristallines de UO_2 ($R_L^{corr}(U)$ et $R_R^{corr}(U)$ respectivement égales à $6,0 \times 10^{-2}$ g.m^{-2}.j^{-1} et $5,5 \times 10^{-3}$ µm.j^{-1}) mais d'un ordre de grandeur inférieur à celles publiées par Marc *et al.* [8] pour des échantillons pulvérulents de UO_2. Cette différence peut être attribuée à la présence de défauts cristallins en nombre au sein des grains constituants la poudre ou d'une sous-estimation de la surface développée par la poudre en contact avec le milieu nitrique.

Par la suite, le second régime cinétique est observé jusqu'à la fin de l'expérience. L'évolution de la perte de masse normalisée ou de l'épaisseur dissoute apparaît linéaire (avec $R^2 = 0,99$), ce qui indique qu'un régime cinétique permanent est atteint, au cours duquel les vitesses $R_{L,2}^{géo}(U)$ et $R_{R,2}^{géo}(U)$ demeurent constantes (**Tableau 0-3**).

Comme cela est observable (**Figure 0-16**), les vitesses de dissolution $R_{L,2}^{géo}(U)$ sont considérablement plus élevées que $R_{L,1}^{géo}(U)$. Pour la surface orientée (100), la vitesse de dissolution du premier régime est multipliée par un facteur 260. Ce facteur atteint respectivement 370 et 630 pour les surfaces orientées (111) et (110). Une telle augmentation de la vitesse de dissolution a déjà été observée lors de la dissolution d'échantillons de UO_2 polycristallins en milieu nitrique [7] [9]. **Ce phénomène a été attribué à l'augmentation de l'aire de la surface réactive associé au passage en régime catalysé**. En outre, la production d'espèces catalytiques au cours du premier régime cinétique a déjà été suspectée lors de la dissolution en milieu nitrique de UO_2 polycristallin et des oxydes à base d'uranium (IV) [4] [7] [10]–[19]. Dans le but de distinguer l'impact de ces deux phénomènes, l'évolution de la topographie de chaque surface orientée a été prise en compte et les pertes de masse normalisées ont pu être corrigées en fonction de l'augmentation de l'aire interfaciale.

I.8.b.ii. Vitesses de dissolution normalisées par la surface corrigée

Les vitesses de dissolution normalisées et corrigées $R_{L,2}^{corr}$ ainsi que les vitesses de retrait corrigées $R_{R,2}^{corr}$ ont été calculées pour chaque échantillon par régression linéaire des pertes de masse normalisées et de l'épaisseur dissoute corrigées (cf. **II.2.e.ii**). Les résultats sont résumés dans le **Tableau 0-4**.

Tableau 0-4. Vitesses de dissolution normalisées $R_{L,2}^{X}$ ($g.m^{-2}.j^{-1}$) et de retrait normal $R_{R,2}^{X}$ ($\mu m.j^{-1}$) relevées pour le second régime cinétique en tenant compte de la surface géométrique ou de la surface corrigée.

	(100)-1	(110)-1	(111)-1
Seconde étape avec $S_{géo}$			
$R_{L,2}^{géo}$(U) ($g.m^{-2}.j^{-1}$)	(19,6 ± 0,7)	(19,4 ± 0,8)	(13,4 ± 0,3)
$R_{R,2}^{géo}$(U) ($\mu m.j^{-1}$)	(1,79 ± 0,06)	(1,77 ± 0,08)	(1,22 ± 0,03)
Seconde étape avec $S_{corr}(t)$			
$R_{L,2}^{corr}$(U) ($g.m^{-2}.j^{-1}$)	(13,7 ± 0,6)	(14 ± 1)	(10,7 ± 0,1)
$R_{R,2}^{corr}$(U) ($\mu m.j^{-1}$)	(1,25 ± 0,05)	(1,23 ± 0,09)	(0,97 ± 0,01)

Une fois la correction de l'évolution de la surface appliquée, l'augmentation rapide et linéaire de la perte de masse normalisée $N_L^{corr}(t)$ ou de l'épaisseur dissoute géométrique $e^{corr}(t)$, est toujours observé (**Figure 0-17b**). La comparaison des vitesses de dissolution macroscopiques avant et après correction de la surface, $R_{L,2}^{géo}$(U) et $R_{L,2}^{corr}$(U), permet de quantifier l'impact de l'évolution de la surface sur la vitesse de dissolution. Pour les surfaces (100) et (110), environ 30 % de l'augmentation de la vitesse de dissolution du second régime est due à

l'augmentation de la superficie de la surface contre 20 % pour la surface (111). Ainsi, **la faible augmentation de surface ne peut expliquer à elle-seule une telle augmentation de vitesse de dissolution**. Cela souligne **le rôle majeur du catalyseur dans l'important relâchement d'uranium en solution durant le second régime**.

Du point de vue génie chimique, **le régime cinétique réactionnel est assuré pour cette seconde période ce qui induit que l'accumulation des espèces catalytiques à l'interface solide/solution est négligeable**. En effet, d'une part, la linéarité des courbes de dissolution durant la seconde période laisse supposer qu'un régime permanent est atteint, et d'autre part les vitesses de dissolution mesurées lors de la seconde étape $R_{L,2}^{corr}$(U) sont inférieures de plus de 5 ordres de grandeur à la vitesse de dissolution limite pour laquelle le régime cinétique réactionnel est assuré. Vis-à-vis de la réaction catalysée en conditions statiques agitées, cette vitesse limite atteint $1{,}3 \times 10^{-2}$ mol.m^{-2}.s^{-1}, soit $3{,}1 \times 10^{6}$ g.m^{-2}.j^{-1} (cf. **Tableau II.8**).

Comparativement aux valeurs de vitesses obtenues au cours de ce travail, la vitesse de dissolution normalisée par la surface en régime catalysé reportée par Cordara *et al*. [7] pour une pastille dense de UO_2 dans HNO_3 2 mol.L^{-1} à température ambiante est 2 fois plus faible. Compte tenu de la différence de matériau et de surface exposée au milieu de dissolution, une telle différence apparaît comme peu significative. Par conséquent, ce résultat traduit tout d'abord que **les monocristaux de UO_2 sont de bons modèles de la dissolution de pastilles denses** et ensuite que **les défauts microstructuraux présents à la surface d'une pastille dense, n'influencent pas significativement la vitesse de dissolution en régime catalysé**. En outre, Charlier *et al.* [20] ont évalué que la vitesse de dissolution de poudre de UO_2 en conditions catalysées était de 238 g.m^{-2}.j^{-1}, soit environ 6 fois supérieure aux valeurs $R_{L,2}^{corr}$(U) obtenues pour les échantillons monocristallins. Ce résultat suggère le rôle des défauts d'arrangements cristallins présents au sein de la poudre de UO_2 ou d'une sous-estimation de la surface développée par la poudre en contact avec le milieu nitrique.

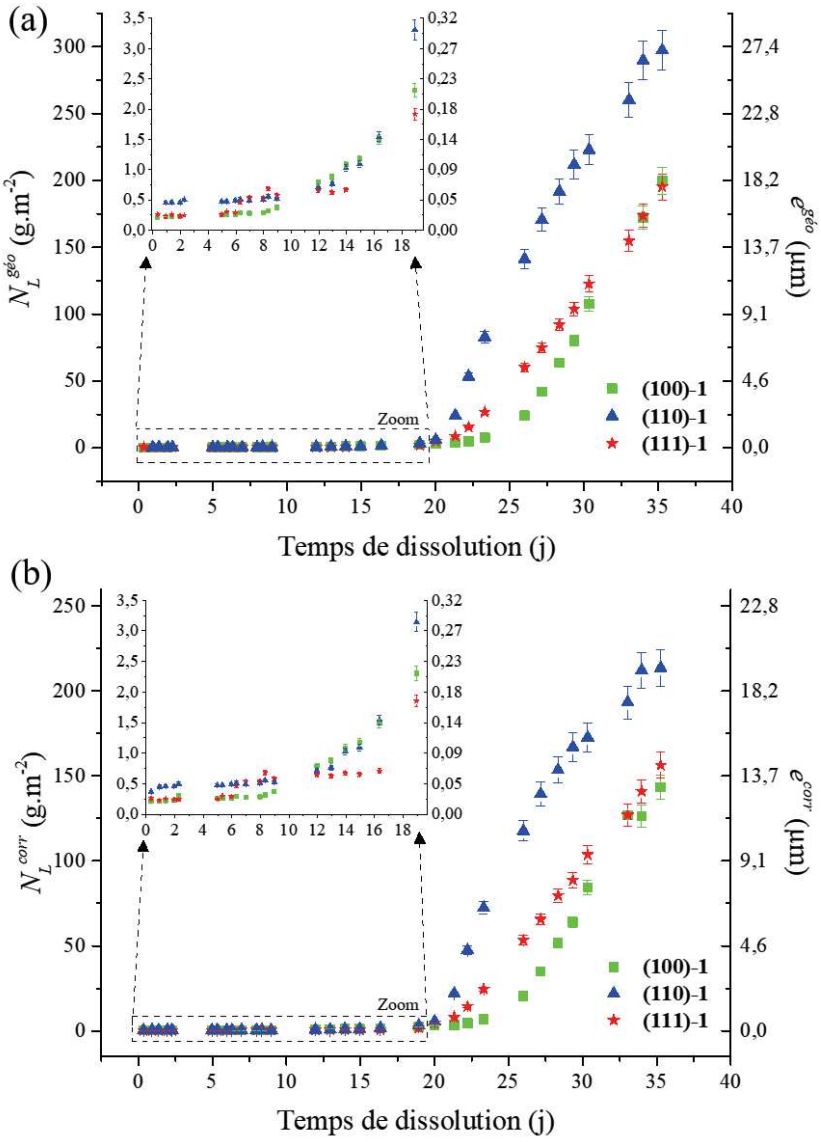


Figure 0-17. Evolution des pertes de masse normalisées $N_L^X(t)$ (axe vertical de gauche) et des épaisseurs de dissolution $e^X(t)$ (axe vertical de droite) obtenues lors de la dissolution dans HNO_3 2 mol.L^{-1} et à température ambiante des monocristaux orientés de UO_2 (hkl)-1 en prenant en compte les valeurs de (a) $S_{géo}$ et de (b) $S_{corr}(t)$.

De même que pour le premier régime, **la surface (111) est légèrement plus résistante à la dissolution que les surfaces (100) et (110) en régime catalysé**. Ce résultat est en accord avec la littérature bien que la différence de vitesses de dissolution entre la surface (111) et les surfaces (100) et (110) soit faible. En effet, il a été souligné dans le **Chapitre I** (cf. **I.1.b**) que la surface (111) présentait l'énergie de surface la plus faible [21]–[24] et, à ce titre, constituait la surface la plus stable de la structure fluorine [25]. De plus, Rennie *et al.* [26] ont observé, pour des couches minces de UO_2, que la corrosion de la surface (111) s'arrêtait alors que les surfaces orientées (001) et (110) continuaient de se corroder. Cependant dans ce travail, **la**

surface (110) n'est pas plus réactive que la surface (100) pour les régimes non-catalysé et catalysé ce qui n'est pas en accord avec la littérature.

En outre, pour CaF_2, Godinho *et al*. [27]–[29] ont montré que les plans contenant à la fois des atomes de Ca et de F (cas de la surface (110)), se dissolvaient préférentiellement. De plus, ces auteurs expliquent que les familles de plans moins stables, *e.g.* (110), tendent à disparaître au cours de la dissolution tandis que la proportion de surfaces plus stables, *e.g.* (111), est amenée à augmenter. Ce mécanisme mène au développement d'une topographie dite « d'équilibre ». Or dans ce travail, **les topographies d'équilibre développées par les trois surfaces orientées initiales présentent principalement des surfaces orientées (110)**.

I.9. Influence de la présence de défauts sur la dissolution de UO_2 en milieu nitrique

Après avoir étudié la dissolution de monocristaux orientés de UO_2 présentant une interface solide/solution modèle obtenue par polissage mécanique, l'influence de différents types de défauts à la surface du solide sur la cinétique de dissolution et la réactivité des surfaces orientées a été évaluée. En effet, la présence de défauts structuraux, ponctuels ou linéaires, mais également de défauts microstructuraux tels que les fissures ou les pores, ou encore la rugosité de la surface sont susceptibles de modifier localement la réactivité de l'interface solide/solution. Dans un premier temps, l'impact de la rugosité initiale de la surface a été mis en évidence.

I.9.a. Impact de la rugosité initiale

La dissolution d'échantillons monocristallins de UO_2 présentant une forte rugosité a été étudiée en milieu nitrique. Il s'agit des échantillons (hkl)-3 ; (hkl)-4 ; (hkl)-5 et (110)-6 dont les caractéristiques topographiques (S_a, S_z et Sdr) ainsi que les surfaces initiales ont été décrites au **Chapitre II** (cf. **II.2.c.i**). Il convient de rappeler que ces échantillons non-polis présentent une rugosité de surface, S_a, comprise entre 235 et 1330 nm. Ainsi, dans cette partie, les surfaces exposées au milieu de dissolution ne présentent pas une orientation unique, mais une orientation « moyenne » correspondant au plan de découpe choisi suivant la méthode Laue.

I.9.a.i. Caractérisation des surfaces développées pour des échantillons initialement rugueux

L'évolution topographique des échantillons (hkl)-4 au cours de la dissolution dans HNO_3 2 mol.L^{-1} et à température ambiante a été suivie qualitativement par MEBE en conditions *operando* pour une zone spécifique. Ce suivi permet de visualiser **une même zone** (ROI, *Region of interest*) de l'échantillon pour différents avancements de la réaction de dissolution. Cette méthode est plutôt adaptée au suivi d'échantillons possédant des défauts microstructuraux facilement repérables par MEB. Ainsi, elle a été réservée au suivi des échantillons rugueux ou présentant des défauts microstructuraux de géométrie contrôlée.

I.9.a.i.1 Orientation « moyenne » (100)

Tout d'abord, l'observation de l'échantillon (100)-4 (**Figure 0-18**) révèle la formation de fissures étroites et profondes au bout de 15 jours, lesquelles s'élargissent jusqu'à la fin de

l'expérience (31 jours). Les faces internes des fissures apparaissent lisses à la différence du reste de la surface qui est caractérisée par une rugosité de faible amplitude.

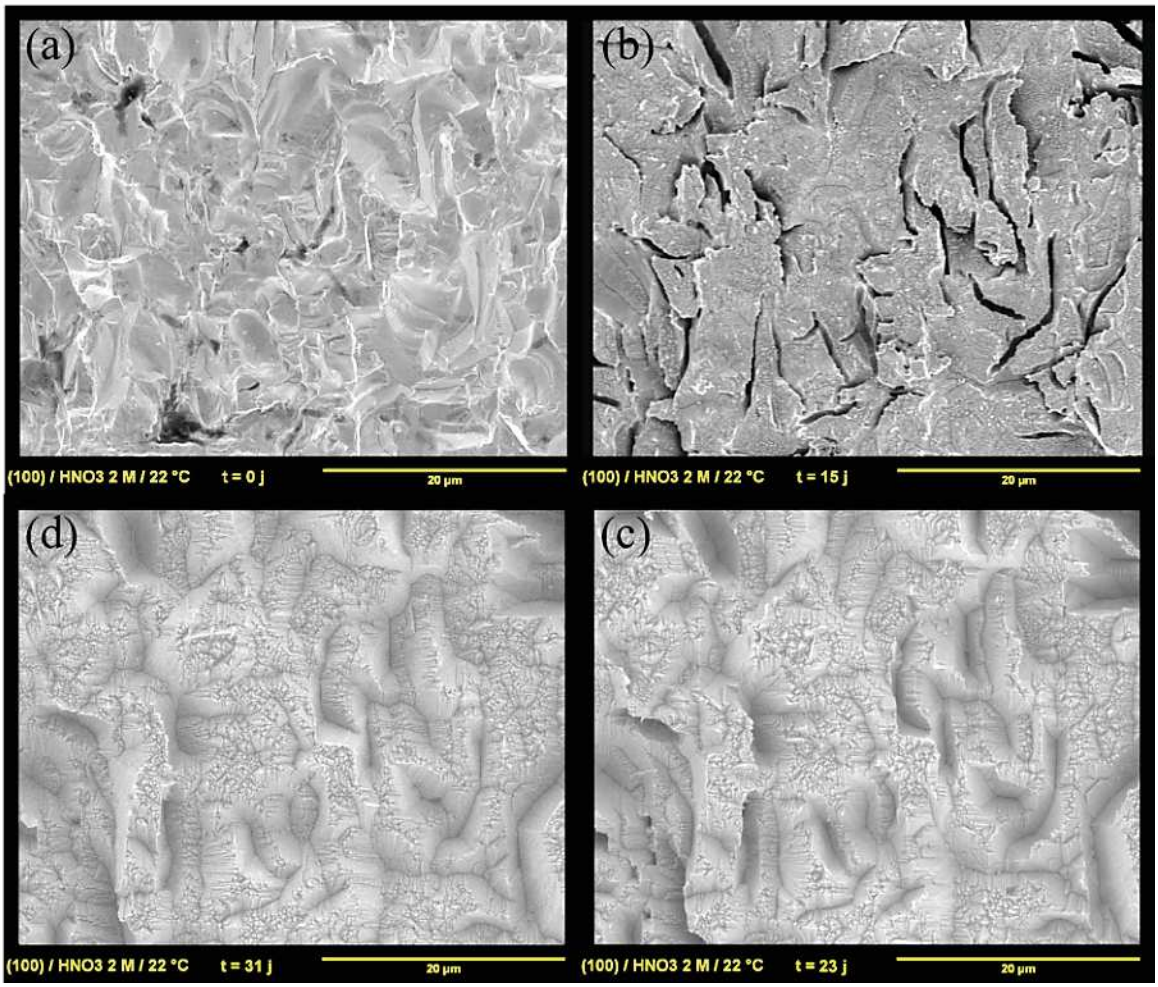


Figure 0-18. Suivi *operando* par MEBE-SE (grandissement × 2500) de la topographie d'une zone d'intérêt relevée lors de la dissolution de l'échantillon (100)-4 dans HNO_3 2 mol.L^{-1} à température ambiante : (a) initiale ; (b) 15 jours ; (c) 23 jours et (d) 31 jours ($e^{corr}(t_f)$ = 1,7 µm).

La topographie développée en fin d'expérience ne semble pas avoir atteint un état d'équilibre. Cette hypothèse est confirmée par l'observation par MEB-SE de la surface développée de l'échantillon (100)-5 après 33 jours de dissolution dans HNO_3 4 mol.L^{-1} à température ambiante. Pour un même grandissement, les fissures ont totalement disparu et ont laissé place à des pyramides dont les arrêtes sont encore assez mal définies (**Figure 0-19**). Cette topographie rappelle celle obtenue pour les échantillons polis d'orientation (100). Ainsi, il est envisagé que **la rugosité de faible amplitude observée à la fin de la dissolution de l'échantillon (100)-4 corresponde à l'initiation de la formation des pyramides** relevées pour l'échantillon (100)-5.

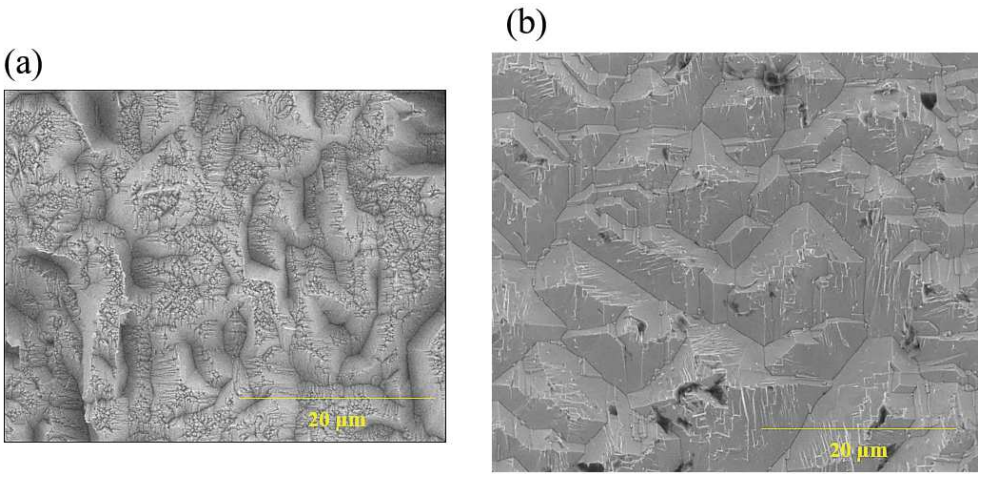


Figure 0-19. Images MEB-SE à un grandissement × 2500 obtenue lors de la dissolution de l'échantillon (100)-4 dans HNO_3 2 mol.L^{-1} à température ambiante après 31 jours de dissolution ($e^{corr}(t_f)$ = 1,7 µm) (a) et de l'échantillon (100)-5 dans HNO_3 4 mol.L^{-1} à température ambiante après 33 jours de dissolution ($e^{corr}(t_f)$ = 24,2 µm) (b).

I.9.a.i.2 Orientation « moyenne » (110)

Sur les images MEBE-SE enregistrées lors du suivi de l'évolution topographique de l'échantillon (110)-4 en cours de dissolution (**Figure 0-20**), il apparaît que la topographie de l'échantillon évolue peu jusqu'à 15 jours de dissolution, à l'exception de l'initiation de quelques fissures. Par la suite, un changement radical de topographie est observé, en accord avec le relâchement important d'uranium en solution mesuré entre 17 et 20 jours. Les fissures présentes s'élargissent fortement tandis que les zones supérieures sont couvertes de marches en forme de chevrons. A l'issue de l'expérience (31 jours), les chevrons sont facilement observables, tout comme la formation de puits de corrosion de forme triangulaire, sur les faces des larges fissures développées.

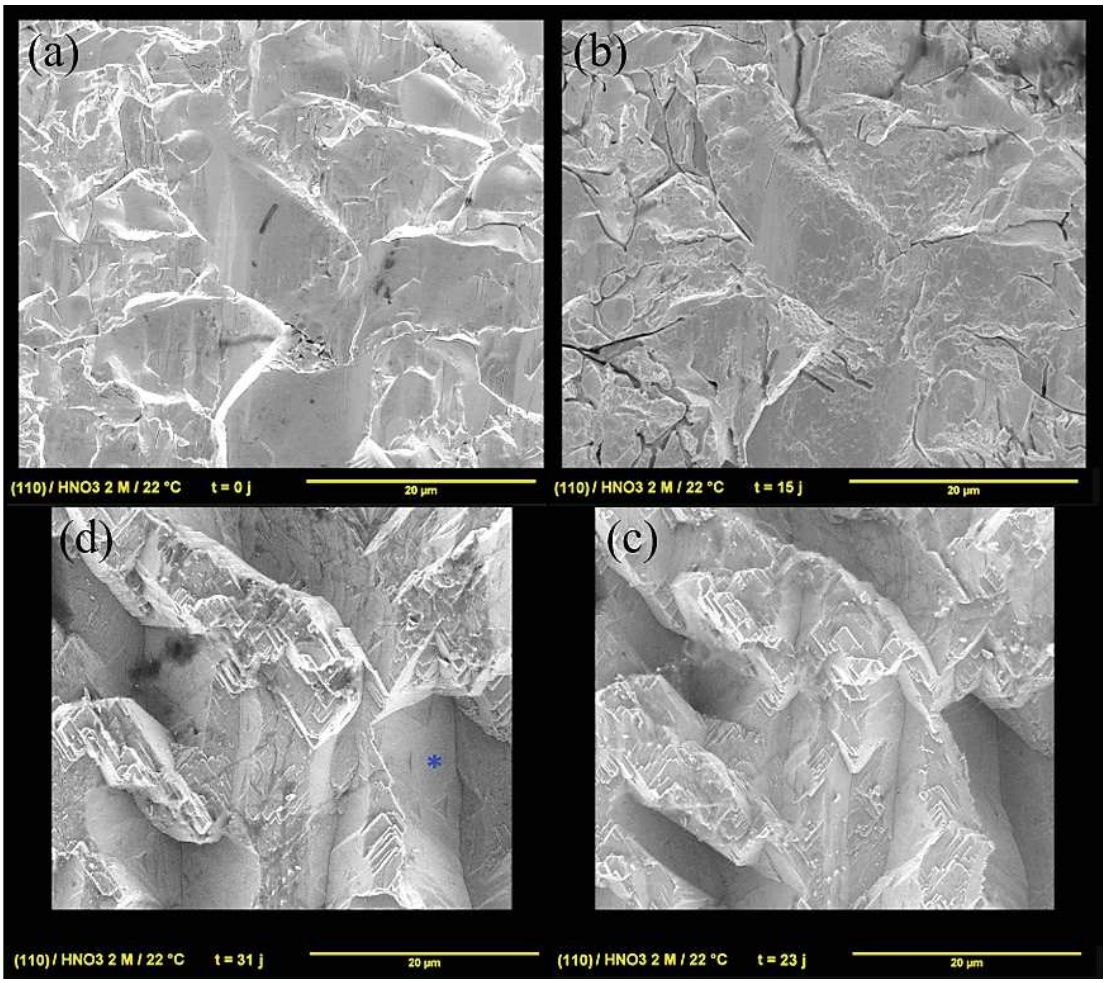


Figure 0-20. Suivi *operando* par MEBE-SE à un grandissement × 2500 de la topographie d'une zone d'intérêt relevée lors de la dissolution de l'échantillon (110)-4 dans HNO_3 2 mol.L^{-1} à température ambiante : (a) initiale ; (b) 15 jours ; (c) 23 jours et (d) 31 jours ($e^{corr}(t_f)$ = 3,1 µm). L'astérisque * souligne la présence de formes triangulaires.

Cet échantillon a par la suite été plongé pendant 33 jours dans HNO_3 4 mol.L^{-1} à température ambiante afin d'atteindre un avancement de la réaction de dissolution plus important et s'approcher ainsi d'une surface d'équilibre. Dans ces conditions, il apparait que **les fissures ont disparu et ont laissé place à des marches en forme de chevrons (Figure 0-21)**. De plus l'observation plus fine de la surface développée révèle que les terrasses sont lisses et de grandes superficies et que les bords de marches sont rectilignes et réguliers comme cela est attendu pour la surface d'équilibre d'une face initialement orientée (110).

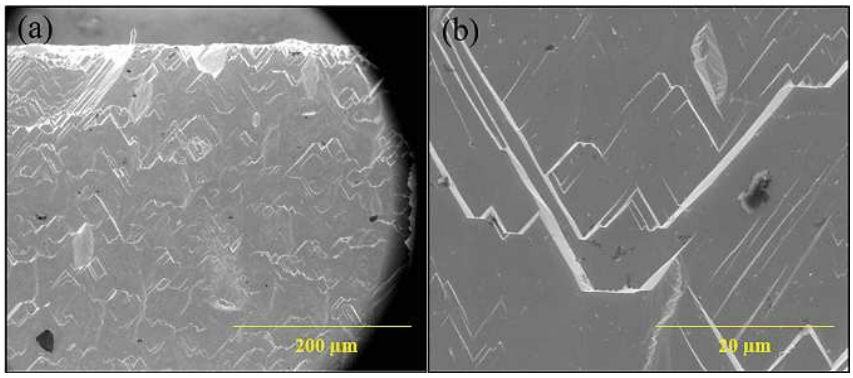


Figure 0-21. Images MEB-SE obtenues à des grandissements (a) × 250 et (b) × 2500 lors de la dissolution de l'échantillon (110)-5 dans HNO_3 4 mol.L^{-1} à température ambiante après 33 jours de dissolution ($e^{corr}(t_f)$ = 25,5 µm).

I.9.a.i.3 Orientation « moyenne » (111)

Pour finir, le suivi topographique par MEBE-SE de la surface développée par l'échantillon (111)-4 est présenté sur la **Figure 0-22**.

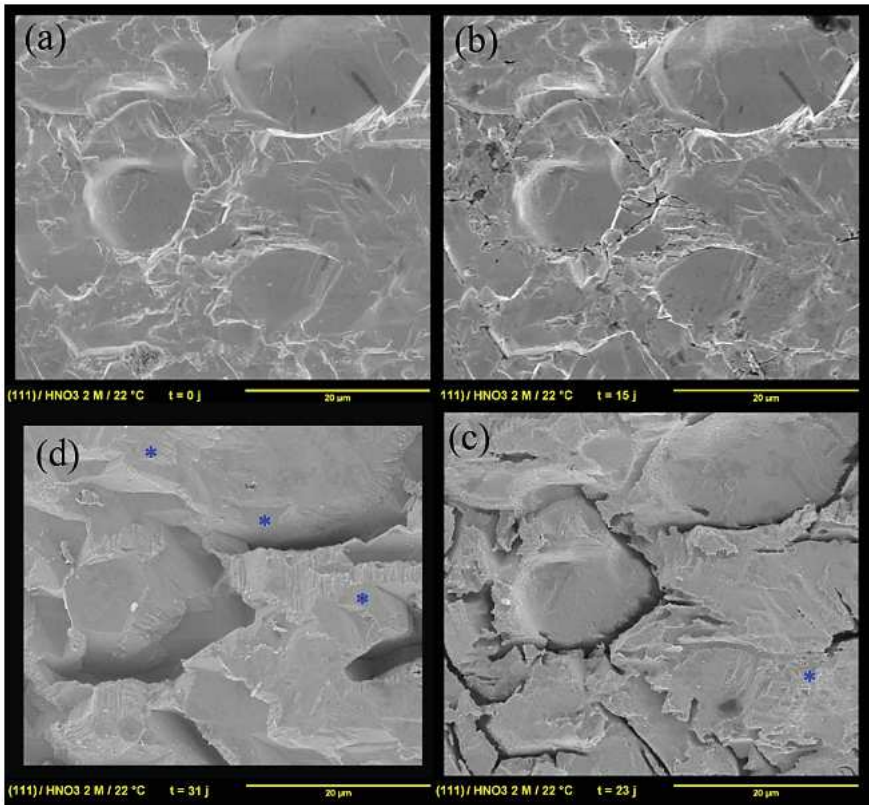


Figure 0-22. Suivi *operando* par MEBE-SE à un grandissement × 2500 de la topographie d'une zone d'intérêt relevée lors de la dissolution de l'échantillon (111)-4 dans HNO_3 2 mol.L^{-1} à température ambiante ; (a) initiale ; (b) 15 jours ; (c) 23 jours et (d) 31 jours ($e^{corr}(t_f)$ = 4,8 µm). Les astérisques * soulignent le développement de formes triangulaires.

Comme pour les échantillons précédents, la surface développée par l'échantillon (111)-4 évolue peu au cours des 15 premiers jours. Par la suite, **des fissures étroites et profondes se forment préférentiellement au niveau de zones de rupture initialement présentes**. De petits puits de corrosion triangulaires sont également observés. Ces derniers ainsi que les fissures se développent jusqu'à la fin de la dissolution. Cet échantillon a ensuite été plongé pendant 33 jours dans HNO_3 4 mol.L^{-1} à température ambiante. A ce stade de dissolution, **des puits de corrosion de forme triangulaire et dont la largeur peut atteindre 40 µm, recouvrent l'ensemble de la surface** (**Figure 0-23**). Simultanément, les fissures observées initialement ont totalement disparu.

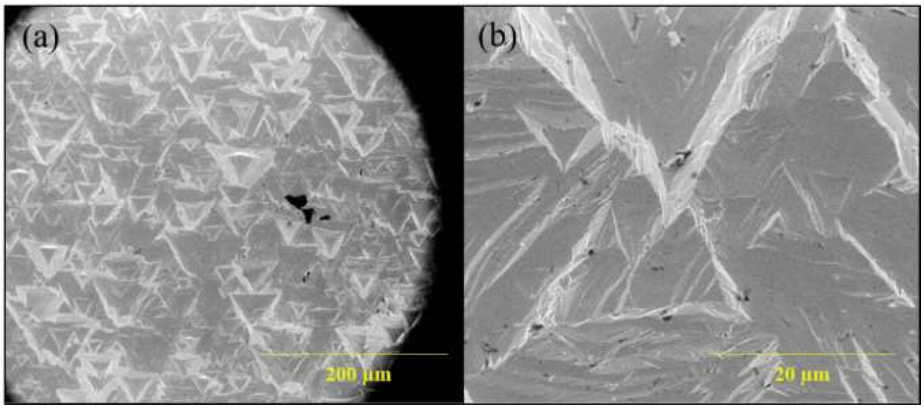


Figure 0-23. Images MEB-SE obtenues à des grandissements (a) × 250 et (b) × 2500 lors de la dissolution de l'échantillon (111)-5 dans HNO_3 4 mol.L^{-1} à température ambiante après 33 jours de dissolution ($e^{corr}(t_f)$ = 25,5 µm).

Pour conclure, compte tenu du faible avancement de la réaction de dissolution à la fin des tests de dissolution des échantillons (hkl)-4, **le régime cinétique non-catalysé règne pendant toute la durée des expériences**. Durant cette période, l'évolution topographique des surfaces rugueuses réside dans **la formation et le développement de fissures quelle que soit l'orientation « moyenne » initiale**. En outre l'initiation des topographies caractéristiques de chaque surface orientée a lieu. Par conséquent, **les topographies d'équilibre sont caractéristiques de l'orientation de surface (100), (110) ou (111) et non de l'état initial.** Lorsque l'avancement de la réaction de dissolution augmente, **le régime catalysé s'établit et conduit à la disparition des fissures** (échantillons (hkl)-5).

I.9.a.ii. Effet de la rugosité sur la vitesse de dissolution macroscopique

Lors du suivi *operando* par MEBE-SE de la topographie des échantillons (hkl)-4, le relâchement d'uranium en cours de dissolution a été quantifié par ICP-MS. Cependant, les interruptions fréquentes des expériences nécessaires pour réaliser le suivi de la topographie par MEBE perturbent la cinétique chimique. C'est pourquoi, les vitesses de dissolution macroscopiques ont été déterminées lors d'expériences de dissolution réalisées sans interruption dans HNO_3 2 mol.L^{-1} et température ambiante pour les échantillons monocristallins rugueux (hkl)-3. Après 31 jours de dissolution dans, une image MEB a été enregistrée pour les échantillons (hkl)-3 (cf. **II.2.e.i**). Ces trois images « macro » sont représentatives de l'ensemble de la surface de chaque échantillon.

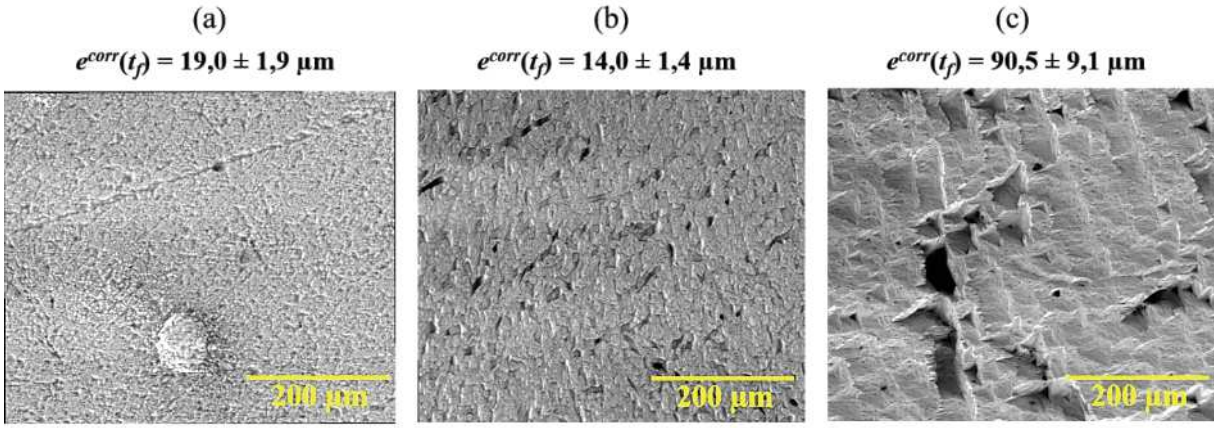


Figure 0-24. Images « macro » MEB-SE des échantillons rugueux (hkl)-3 après 31 jours de dissolution dans HNO_3 2 mol.L^{-1} à température ambiante, (a) (100)-3 ; (b) (110)-3 et (c) (111)-3.

Alors que pour l'échantillon (111)-3 la topographie d'équilibre caractéristique de l'orientation (111) est observée macroscopiquement *i.e.* la présence de puits de corrosion triangulaires, celle des deux autres orientations n'est pas visible à cette échelle d'observation. Cela résulte du faible avancement de la réaction de dissolution des échantillons (100)-3 et (110)-3 en comparaison de celui de l'échantillon (111)-3. En effet, l'épaisseur dissoute corrigée $e^{corr}(t_f)$ est largement supérieure dans le cas de l'échantillon (111)-3. Par conséquent, des images MEB-SE de la surface de chaque échantillon ont été enregistrées avec un grandissement × 10000 à l'issue de la dissolution (**Figure 0-25)**.

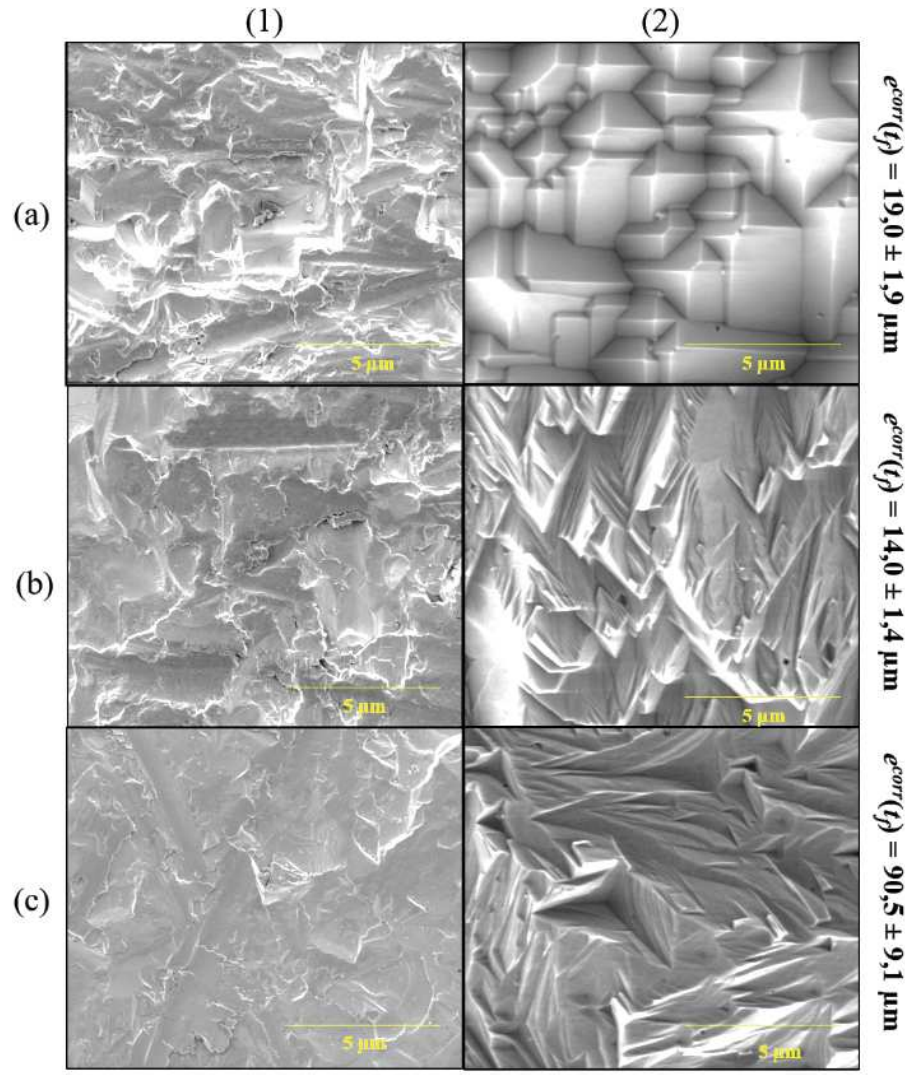


Figure 0-25. Images MEB-SE obtenues avec un grandissement × 10000 après 31 jours de dissolution dans HNO_3 2 mol.L^{-1} à température ambiante des échantillons rugueux (hkl)-3 : (1) état initial et (2) état final. (a) (100)-3 ; (b) (110)-3 et (c) (111)-3.

A cette échelle d'observation, la topographie finale de chaque échantillon est caractéristique de son orientation « moyenne ». Suivant la méthodologie établie dans le cadre de ce travail, les paramètres topographiques (S_a, S_z et *Sdr*) ainsi que les surfaces initiales et finales développées par les échantillons (hkl)-3 ont été déterminés par reconstructions 3D de 3 zones d'intérêt (**Tableau 0-5**.).

Tableau 0-5. Paramètres topographiques relevés pour les échantillons rugueux (hkl)-3 avant et après dissolution dans HNO_3 2 mol.L^{-1} à température ambiante.

	(100)-3	(110)-3	(111)-3
Avant dissolution			
S_a (nm)	290 ± 40	235 ± 30	240 ± 30
S_z (µm)	3,2 ± 0,9	2,1 ± 0,2	2,2 ± 0,3
Sdr (%)	22,5 ± 0,9	16,2 ± 1,2	12 ± 2
$S_{corr}(t_0)$ (m²)	(1,5 ± 0,1) × 10^{-5}	(1,0 ± 0,1) × 10^{-5}	(1,4 ± 0,1) × 10^{-5}
Après dissolution			
S_a (nm)	450 ± 110	770 ± 160	1250 ± 240
S_z (µm)	3,1 ± 0,9	6,2 ± 1,0	12,1 ± 5,0
Sdr (%)	56,2 ± 13,6	31,3 ± 6,4	22,8 ± 8,2
$S_{corr}(t_f)$ (m²)	(2,4 ± 0,2) × 10^{-5}	(1,4 ± 0,2) × 10^{-5}	(1,7 ± 0,1) × 10^{-5}

Avant mise en contact des échantillons avec le milieu de dissolution, les paramètres topographiques sont similaires pour les trois échantillons, même si la surface (100)-3 présente des paramètres légèrement supérieurs à ceux des deux autres surfaces rugueuses. Cette différence provient de la méthode d'abrasion des surfaces (cf. **II.1.b.ii**). Ainsi, l**es trois échantillons sont au départ microstructuralement similaires**.

Après dissolution, les paramètres topographiques ont évolué différemment en fonction de l'orientation moyenne de la surface considérée. L'échantillon (111) présente une hétérogénéité de hauteurs importante (S_a et S_z) à la différence des échantillons (100) et (110), ce qui est en accord avec la formation de puits de corrosion (**Figure 0-24c**). Il convient toutefois de souligner que les paramètres topographiques n'ont pas été déterminés pour un même état d'avancement de la réaction de dissolution pour les trois surfaces étudiées. Les aires interfaciales, $S_{corr}(t_f)$ développées par les trois surfaces à la fin de la dissolution permettent d'évaluer l'évolution de la surface développée au cours du temps.

Lors des expériences de dissolution, des prélèvements de solution ont été effectués à intervalles de temps réguliers afin de suivre l'évolution du relâchement d'uranium en solution. Il a ainsi été possible de tracer l'évolution des pertes de masse normalisées par la surface corrigée, $N_L^{corr}(t)$ pour les trois échantillons rugueux (hkl)-3 (**Figure 0-26**.).

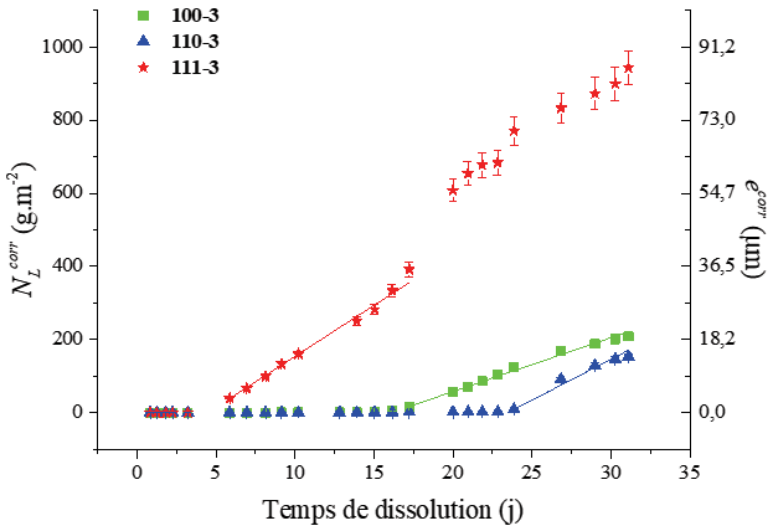


Figure 0-26. Evolutions de la perte de masse normalisée $N_L^{corr}(t)$ (axe vertical de gauche) et de l'épaisseur de dissolution $e^{corr}(t)$ (axe vertical de droite) en considérant $S_{corr}(t)$ obtenues lors de la dissolution des monocristaux orientés de UO_2 (hkl)-3 dans HNO_3 2 mol.L^{-1} à température ambiante.

Pour les trois surfaces orientées, l'évolution de $N_L^{corr}(t)$ présente une allure en deux étapes. **Cette allure est similaire à celle obtenue pour les échantillons initialement polis (hkl)-1**. La première étape intervient également lorsque la masse dissoute $\Delta m(t)$ et la concentration en uranium $C_U(t)$ sont respectivement inférieures à 2,4 × 10^{-5} g et 5 × 10^{-7} mol.L^{-1}. Contrairement aux échantillons polis, **la durée de la période d'induction des échantillons rugueux varie en fonction de l'orientation « moyenne » de l'échantillon** (**Tableau 0-6**) : elle atteint respectivement 3, 14 et 22 jours pour les orientations (111), (100) et (110). La seconde étape est également caractérisée par une augmentation rapide et linéaire de la perte de masse normalisée $N_L^{corr}(t)$ ou de l'épaisseur dissoute corrigée $e^{corr}(t)$. Ainsi, tout comme pour les échantillons initialement polis, **la réaction de dissolution des échantillons rugueux est successivement non-catalysée puis catalysée**.

La vitesse de dissolution non-catalysée, *i.e.* de la première étape, pour l'échantillon (111)-3 n'a pu être mesurée en raison de sa très courte durée. De plus, afin que les vitesses de dissolution catalysées soient déterminées pour des avancement comparables, la vitesse de dissolution de l'échantillon (111)-3 a été mesurée entre 6 et 17 jours. Les vitesses de dissolution reportées dans le **Tableau 0-6** ont été mesurées par régression linéaire de la perte de masse normalisée corrigée.

Tableau 0-6. Concentrations élémentaires d'uranium en solution C_U (mol.L^{-1}) obtenues à la fin de la période d'induction, t_{ind} ; vitesses de dissolution normalisées $R_{L,X}^{corr}$ (g.m^{-2}.j^{-1}) et de retrait normal $R_{R,X}^{corr}$ (µm.j^{-1}) déterminées lors de la première et de la seconde étape.

	(100)-3	(110)-3	(111)-3
Première étape			
Temps t_{ind} (j)	14	22	3
$C_U(t_{ind})$ (mol.L^{-1})	$(5,0 \pm 0,2) \times 10^{-7}$	$(4,6 \pm 0,2) \times 10^{-7}$	$(2,5 \pm 0,2) \times 10^{-7}$
$R_{L,1}^{corr}$(U) (g.m^{-2}.j^{-1})	$(9,9 \pm 1,6) \times 10^{-2}$	$(6,5 \pm 1,2) \times 10^{-2}$	/
$R_{R,1}^{corr}$(U) (µm.j^{-1})	$(9 \pm 1) \times 10^{-3}$	$(6 \pm 1) \times 10^{-3}$	/
Seconde étape			
$R_{L,2}^{corr}$ (U) (g.m^{-2}.j^{-1})	14,7 ± 0,3	22,3 ± 1,6	27,9 ± 0,7
$R_{R,2}^{corr}$(U) (µm.j^{-1})	1,34 ± 0,03	2,03 ± 0,15	2,55 ± 0,06

Il apparaît que les vitesses de dissolution normalisées des échantillons (100)-3 et (110)-3 sont proches durant le premier régime, ce qui traduit **l'impact négligeable de l'orientation cristalline « moyenne » sur la cinétique de la réaction non-catalysée**. Par ailleurs, **les vitesses de dissolution des surfaces d'orientation « moyenne » déterminées pour le régime catalysé sont du même ordre de grandeur quelle que soit l'orientation « moyenne » mais suivent la séquence suivante (111) > (110) > (100)**.

La comparaison des vitesses de dissolution $R_{L,X}^{corr}$ relatives aux deux régimes cinétiques pour les surfaces initialement rugueuses (hkl)-3 et polies (hkl)-1 est reportée dans le **Tableau 0-7**.

Tableau 0-7. Durées de la période d'induction t_{ind} (j) et vitesses de dissolution normalisées $R_{L,X}^{corr}$ (g.m^{-2}.j^{-1}) mesurées au cours des deux régimes cinétiques pour les échantillons initialement rugueux (hkl)-3 et polis (hkl)-1.

	(100)	(110)	(111)
Echantillons rugueux (hkl)-3			
Temps t_{ind} (j)	14	22	3
$R_{L,1}^{corr}$(U) (g.m^{-2}.j^{-1})	$(9,9 \pm 1,6) \times 10^{-2}$	$(6,5 \pm 1,2) \times 10^{-2}$	//
$R_{L,2}^{corr}$(U) (g.m^{-2}.j^{-1})	14,7 ± 0,3	22,3 ± 1,6	27,9 ± 0,7
Echantillons polis (hkl)-1			
Temps t_{ind} (j)	16	14	15
$R_{L,1}^{géo}$(U) (g.m^{-2}.j^{-1})	$(7,4 \pm 0,9) \times 10^{-2}$	$(3,1 \pm 0,5) \times 10^{-2}$	$(3,6 \pm 0,4) \times 10^{-2}$
$R_{L,2}^{corr}$(U) (g.m^{-2}.j^{-1})	(13,7 ± 0,6)	(14 ± 1)	(10,7 ± 0,1)

En ce qui concerne le régime non-catalysé, **les vitesses de dissolution obtenues sont similaires quel que soit l'état initial de la surface et quelle que soit l'orientation cristalline**.

En ce qui concerne le régime catalysé, les vitesses de dissolution des échantillons rugueux (100)-3, (110)-3 et (111)-3 sont respectivement 1,1 fois, 1,6 fois et 2,6 fois supérieures à celles des échantillons polis. Les échantillons présentent des fissures ou puits de corrosion (**Figure 0-24**), ce qui pourrait favoriser l'accumulation d'espèces catalytiques en leur sein. Par conséquent, **la rugosité initiale favorise la formation et le développement de fissures, ce qui se traduit par l'augmentation des vitesses de dissolution du régime catalytique**.

Pour finir, il est remarquable que le temps de dissolution nécessaire, pour que la concentration en uranium dissous en solution $C_U(t)$ soit supérieure à 5×10^{-7} mol.L^{-1}, varie d'un échantillon à l'autre. Alors que cette valeur limite est atteinte en 3 jours pour l'échantillon d'orientation « moyenne » (111), 22 jours sont nécessaires à l'échantillon d'orientation « moyenne » (110). De ce fait **la rugosité initiale de l'échantillon (111)-3 favorise la formation de fissures et de puits de corrosion et donc réduit le temps nécessaire au développement de la topographie d'équilibre**. Ainsi le régime catalytique est plus rapidement atteint. En revanche, le rallongement de la période d'induction pour l'échantillon (110)-3 est inexpliqué. Des expériences complémentaires sont nécessaires.

Pour conclure dans le cas des monocristaux, **le suivi *operando* de l'évolution de la topographie des surfaces rugueuses a montré que les défauts microstructuraux jouent un rôle transitoire au cours de la dissolution**. C'est pourquoi dans la suite de cette partie, l'influence de ces défauts, tels que les fissures, sur la topographie développée au cours de la dissolution de l'échantillon monocristallin orientés (100)-6 et sur la cinétique de dissolution est étudiée.

I.9.b. Impact de la présence de défauts microstructuraux

Une expérience a été imaginée afin de suivre l'évolution des défauts de géométrie contrôlée. Le choix de l'orientation de l'échantillon dissous s'est portée de manière arbitraire sur l'orientation (100), compte tenu du développement des fissures quelle que soit l'orientation « moyenne » initiale. Après une étape de polissage mécanique, des anfractuosités micrométriques de dimensions contrôlées et variées ont été générées par MEB-FIB sur deux zones de la surface de l'échantillon (100)-6 (cf **II.1.b.iii**). Ces anfractuosités ont pour rôle de simuler la présence de défauts microstructuraux. Par la suite, cet échantillon a été mis en dissolution dans HNO_3 2 mol.L^{-1} à température ambiante selon la méthodologie *operando*. Par conséquent, l'évolution morphologique des différentes anfractuosités a pu être caractérisée pour différentes durées de dissolution par MEBE (**Figure 0-27**) et AFM.

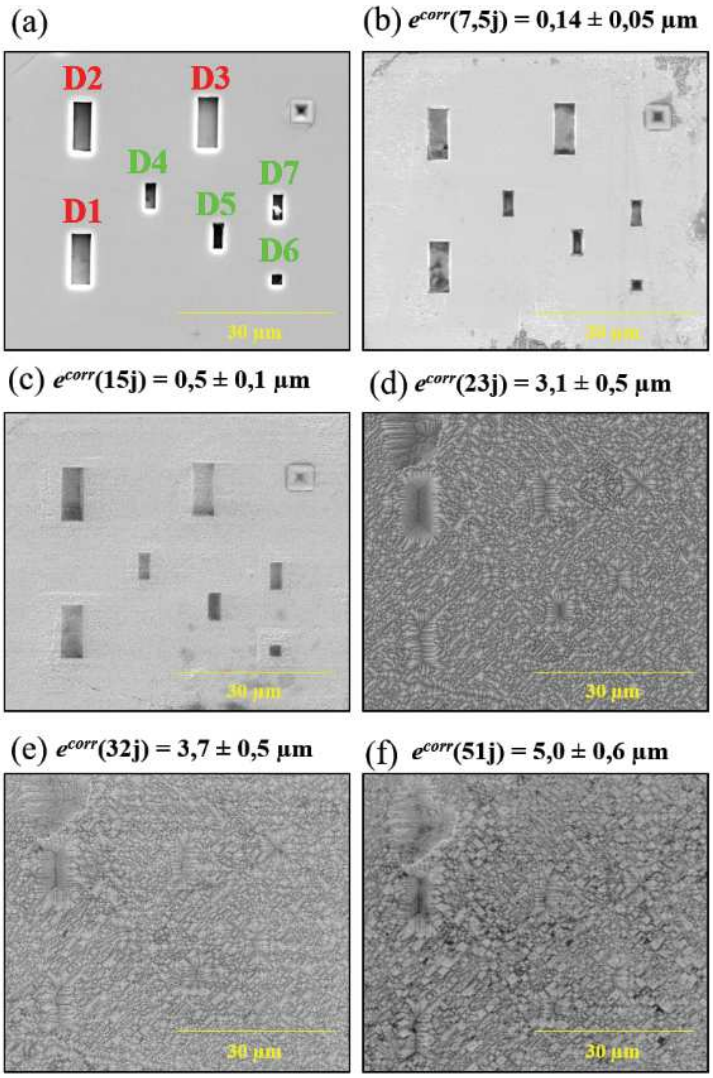


Figure 0-27. Micrographies enregistrées par MEBE-SE lors du suivi *operando* de la zone 1 de la surface de l'échantillon (100)-6 soumis à un test de dissolution dans HNO_3 2 mol.L^{-1} à température ambiante. (a) état initial ; (b) 7,5 jours ; (c) 15 jours ; (d) 23 jours ; (e) 32 jours et (f) 51 jours. Les épaisseurs dissoutes corrigées sont également mentionnées.

Sur la **Figure 0-27**, il est remarquable de constater que la topographie de la zone évolue peu au cours des 15 premiers jours de dissolution. Toutefois, le rapport d'aire interfaciale *Sdr* croît de 3,0 % à 6,3 % sur cette période, ce qui traduit le développement d'une rugosité de surface. En revanche, entre 15 et 23 jours, l'état de surface est fondamentalement modifié. Le retrait normal de la surface au cours de cette période est supérieur à 3 µm. En effet, il s'agit de la profondeur du plot de platine présent en haut à droite de cette zone. Or son détachement est observé entre 15 et 23 jours ce qui est en accord avec l'épaisseur dissoute corrigée calculée au bout de 23 jours. En outre, le paramètre topographique *Sdr* est multiplié par 4 durant cette période, ce qui est en accord avec l'observation de pyramides à base carrée couvrant l'ensemble de la surface (100). La morphologie des défauts a considérablement évolué. Du côté de la

cinétique de dissolution, de 0 à 15 jours la réaction non-catalysée contrôle la dissolution, il s'agit donc de la période d'induction. La durée de cette dernière est en accord avec celle de la dissolution de l'échantillon polis (100)-1 (cf. **Tableau 0-3**). Ensuite la période 15-23 jours correspond à la période de transition entre le régime non-catalysé et le régime catalysé.

L'évolution des défauts D3, D1 et D2, ($4 \times 10 \times h$) est illustrée à la **Figure 0-28**.

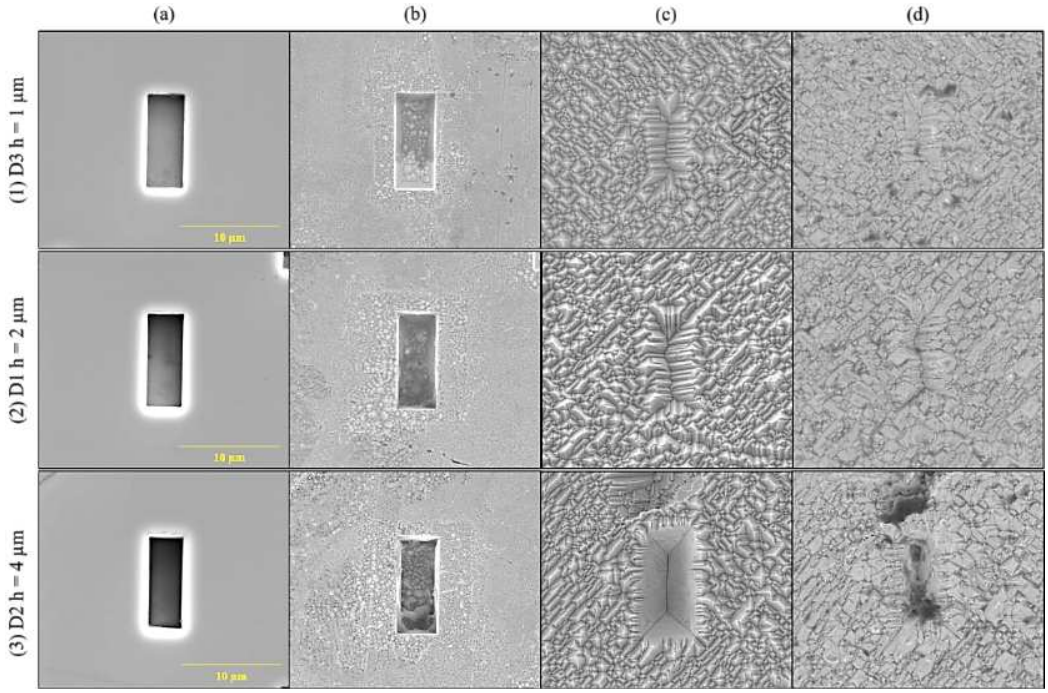


Figure 0-28. Micrographies enregistrées par MEBE-SE lors du suivi *operando* des défauts (1) D3, (2) D1 et (3) D2 présents au sein de la zone 1 de l'échantillon (100)-6 soumis à un test de dissolution dans HNO_3 2 mol.L^{-1} à température ambiante. (a) état initial ; (b) 15 jours ; (c) 23 jours et (d) 51 jours.

Ces trois défauts présentent les mêmes dimensions dans le plan (100) mais une profondeur différente. Les profondeurs initiales *h* de chaque défaut sont de 1 µm pour D3, de 2 µm pour D1 et 4 µm pour D2. Entre 15 et 23 jours de dissolution (**Figure 0-28c**), l'évolution topographique est très importante et implique la quasi disparition des défauts les moins profonds, D3 (h = 1 µm) et D1 (h = 2 µm), laissant place à des fissures entrecoupées de pyramides déformées. En revanche le fond du défaut D2 (h = 4 µm) présente de larges surfaces inclinées formant un « V ». Des formes triangulaires sont observées sur ces surfaces, ce qui indique que les faces inclinées formées au fond du défaut D2 présentent une orientation cristalline (111). Finalement, tous les défauts ont pratiquement disparu et la topographie finale obtenue est proche de la topographie d'équilibre caractéristique de l'orientation (100). En raison de la faible profondeur du défaut D3 et de ses larges dimensions dans le plan (100), l'évolution de sa topographie a pu être suivie par imagerie AFM. Après une étape d'alignement des images

enregistrées, réalisée à l'aide du logiciel ImageJ, l'évolution de deux profils de hauteurs a pu être suivie (**Figure 0-29**).

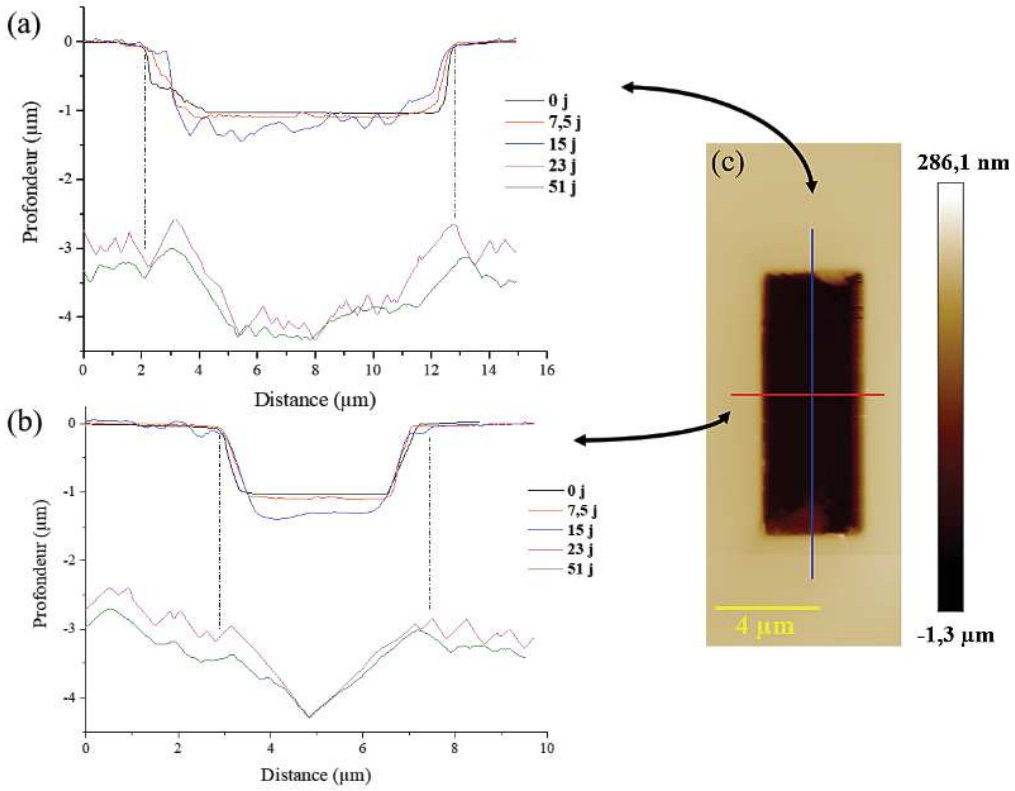


Figure 0-29. (a) Evolution des profils de hauteurs du segment bleu ; (b) évolution des profils de hauteurs du segment rouge ; (c) localisation des deux profils sélectionnés afin d'évaluer la dissolution verticale, en bleu, et horizontale, en rouge du défaut D3 lors de la dissolution de l'échantillon (100)-6 dans HNO_3 2 mol.L^{-1} à température ambiante.

Jusqu'à 15 jours de dissolution, il apparaît que les modifications de hauteurs sont négligeables, que les dimensions du défaut sont similaires aux valeurs initiales et que le développement de la rugosité est observé. La caractérisation topographique de la rugosité des terrasses autour des défauts a été réalisée par AFM après 15 jours de dissolution. L'image AFM enregistrée a permis d'observer l'initiation des pyramides à base carrée (**Figure 0-30a**). Les pyramides en devenir présentent une diagonale et une hauteur respectivement d'environ 100 nm et 50 nm.

Entre 15 et 23 jours de dissolution, les profils de hauteurs ont radicalement changé (**Figure 0-29**). Tout d'abord, une compensation de 3 µm a été ajoutée en raison de la valeur de l'épaisseur dissoute calculée et de la disparition du plot de platine de 3 µm de profondeur. Ensuite, les contours rectilignes du défaut ont laissé place à une fissure en forme de « V » imbriquée dans la rugosité générale de la surface dont la valeur de l'angle d'ouverture a été

estimée à 70° avec le logiciel Nanoscope. La caractérisation topographique de la rugosité des terrasses autour des défauts a été réalisée par AFM après 23 jours (**Figure 0-30b**).

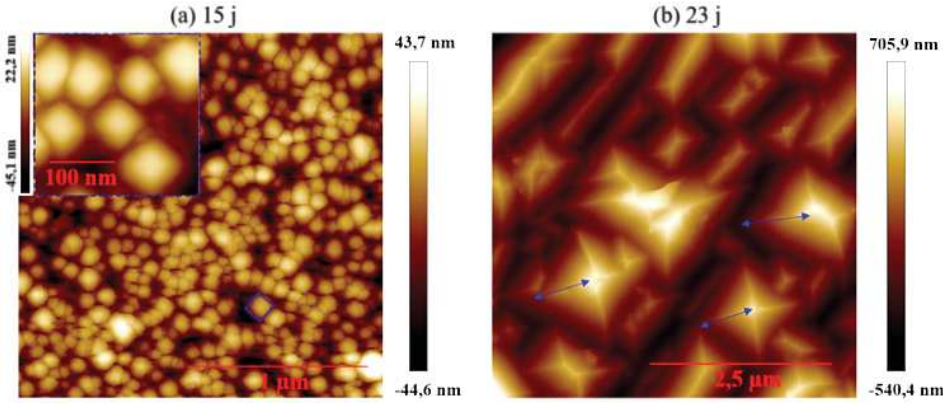


Figure 0-30. Images AFM des terrasses autour des défauts obtenues après (a) 15 jours et (b) 23 jours de dissolution de l'échantillons (100)-6.

Après 23 jours de dissolution, les pyramides se sont développées. Leur diagonale avoisine alors 2 µm tandis que leur hauteur atteint environ 700 nm. Les arêtes des pyramides sont bien définies ce qui a permis d'estimer la valeur de l'angle α' entre l'arrête et la surface horizontale (cf. **I.8.a.i.1**). La valeur est d'environ 35° ce qui correspond à une valeur d'angle α de 45° entre les faces des pyramides et la surface horizontale. Ainsi, **il est confirmé que les facettes de chaque pyramide ont un orientation cristalline (110)**.

Pour résumer, **lors de la période d'induction, la topographie des défauts microstructuraux n'a pas évolué à la différence de celle des terrasses d'orientation (100) qui se compose de pyramides à base carrée nanométriques. En revanche, le passage en régime catalysé se traduit par un changement topographique radical. Le retrait normal de la surface est conduit par le développement de pyramides à base carrée micrométriques et entraine la quasi-disparition des défauts microstructuraux initialement présents.** Seul les défauts initialement les plus profonds sont toujours visibles, c'est le cas du défauts D2.

Après 23 jours de dissolution, le défaut D2 a été imagé par AFM. La **Figure 0-31** représente la topographie en 3 dimensions de surface autour de ce défaut, ainsi que des faces inclinées développées durant la dissolution.

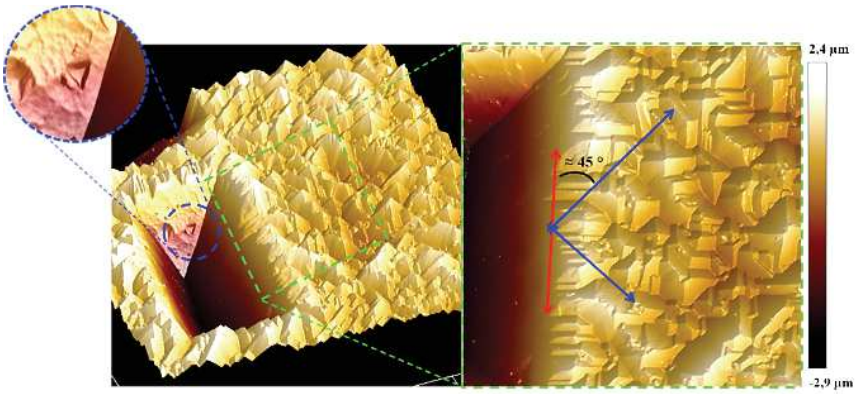


Figure 0-31. Image AFM de la zone du défaut D2 après 23 jours de dissolution dans HNO_3 2 mol.L^{-1} à température ambiante.

Le défaut D2 révèle 4 faces inclinées formant un prisme rectangulaire inversé. Sur ses faces, des puits de corrosion triangulaires sont visibles par MEBE (**Figure 0-28c3**) et par AFM (**Figure 0-31**). **Cette observation permet de déduire que les faces formées sont orientées selon le plan cristallin (111)**. En outre, les faces du défaut sont pivotées d'un angle de 45° avec les facettes des pyramides. **Cette observation confirme une nouvelle fois que l'orientation (110) des facettes des pyramides est en accord avec la maille cristalline de UO_2.** Pour finir, après 23 jours de dissolution, la profondeur du défaut D2 est passée de 4 à 3,2 µm. Or le retrait total de la surface de l'échantillon est d'environ 3 µm, ce qui traduit **le creusement préférentiel d'environ 2,2 µm du fond du défaut révélant ainsi des surfaces orientées (111).**

La morphologie avancée de ce défaut permet ainsi de décrire le développement topographique de l'ensemble de la surface orientée (100) présentant des défauts microstructuraux. Alors que le retrait normal de la surface initie la formation des pyramides à base carrée (**Figure 0-32-②**), le fond des défauts se creuse pour révéler 4 nouvelles surfaces orientées (111) (**Figure 0-32-③**) quelles que soient les dimensions et la profondeur initiales du défaut (**Figure 0-33**). Ces deux phénomènes ont leur propre cinétique. Compte tenu de la disparition des défauts de faible profondeur initiale, **la cinétique de dissolution normal à la surface, est supérieure à la cinétique de creusement des défauts microstructuraux** (**Figure 0-32-④**).

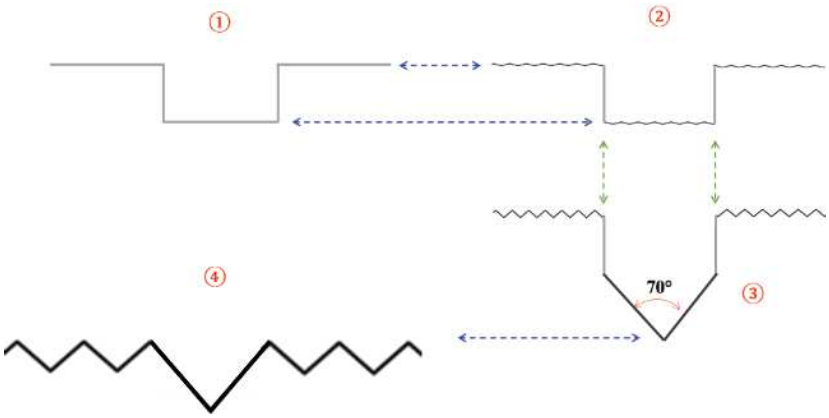


Figure 0-32. Evolution schématique de la topographie de la surface orientée (100) en présence de défauts microstructuraux au cours de la dissolution dans HNO_3 2 mol.L^{-1} et à température ambiante.

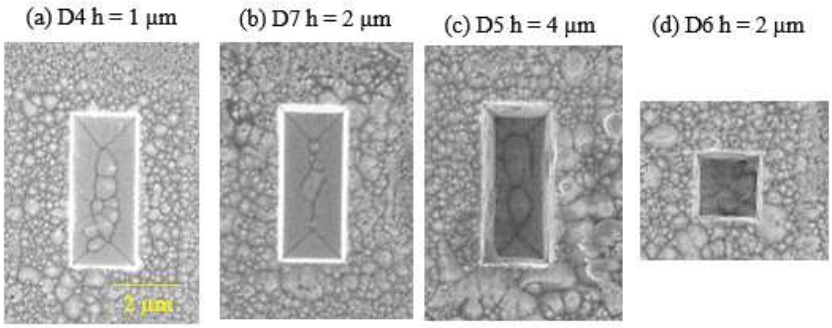


Figure 0-33. Micrographies enregistrées par MEBE-SE des défauts de dimensions (2 µm × 5 µm × *h*) (a) D4, (b) D7, (c) D5 et (2 µm × 2 µm× 2 µm) (d) D6 de la zone 1 de l'échantillon (100)-6 durant le suivi *operando* mené à 15 jours de dissolution dans HNO_3 2 mol.L^{-1} à température ambiante.

Dans le cas de l'orientation (100), même si localement, le fond des défauts microscopiques peut être le lieu préférentiel de formation d'espèces catalytiques, ces dernières ne favorisent pas le développement des défauts. C'est pourquoi pour cette orientation, la durée nécessaire pour atteindre le régime cinétique catalytique et les vitesses de dissolution associées sont les mêmes que l'échantillon soit initialement lisse ou rugueux. Une étude similaire reste à réaliser pour les surfaces orientées (110) et (111) afin d'évaluer le rôle de l'orientation cristalline sur le développement des défauts microstructuraux et ainsi de quantifier leur impact sur la durée du régime cinétique non-catalysé.

I.9.c. Rôle des défauts structuraux

La nature des défauts structuraux a été rappelée dans le **Chapitre I**. Ces derniers sont présents dans tous les matériaux cristallins, y compris dans les monocristaux de UO_2 utilisés dans cette étude. L'observation de ces défauts ainsi que leurs caractérisations morphologiques sont décrites dans cette partie pour les trois orientations cristallines étudiées. L'analyse de leur rôle au cours de l'étape de dissolution dans HNO_3 2 mol.L^{-1} à température ambiante pour la surface orientée (111) fait l'objet de cette dernière partie.

I.9.c.i. Observation et caractérisation des défauts structuraux par ECCI

La méthode d'imagerie des défauts par contraste de canalisation des électrons (ECCI) permet de visualiser ces derniers par l'intermédiaire d'un MEB. Cette technique peut être décrite selon une approche particulaire, reposant sur la probabilité de rétrodiffusion des électrons émis par le faisceau du MEB [30]. Cette probabilité varie en fonction de l'angle entre le faisceau incident et les différents plans réflecteurs (hkl) du matériau cristallin. Si l'angle est quelconque, la majorité des électrons émis sont rétrodiffusés par les rangées atomiques, ce qui se traduit par une image BSE brillante. En revanche, si l'angle est nul, les électrons incidents pénètrent en profondeur entre les rangées atomiques. Ainsi très peu d'électrons ressortent du matériau et sont captés par le détecteur BSE. L'image obtenue est donc très sombre. Néanmoins, si ce matériau présente une irrégularité d'arrangement atomique, *i.e.* un défaut structural comme une dislocation, cette zone perturbée empêche la canalisation des électrons et permet donc la rétrodiffusion d'un plus grand nombre d'électrons que le reste de la surface. Par conséquent le défaut cristallin apparaitra sur l'image MEB-BSE plus clair que le reste de la surface. Ces trois phénomènes ont été illustrés par Kriaa [31] (**Figure 0-34**).

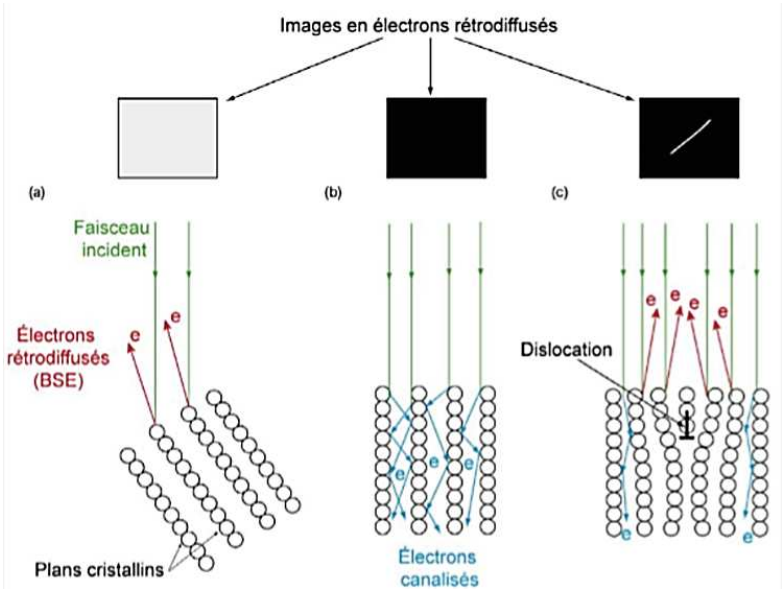


Figure 0-34. Schéma de la trajectoire des électrons dans le cas d'un cristal parfait (a et b) et d'un cristal contenant une dislocation (c).

Après une étape de polissage mécanique, les échantillons (100)-6, (110)-8 et (111)-6 ont été observés par MEB selon la méthode ECCI. Des zones blanches ont été identifiées comme étant des défauts cristallins. D'après la littérature, ces défauts semblent être des défauts étendus comme des dislocations, des lignes et des boucles de dislocation. La nature des dislocations, *i.e.* coin ou vis, n'a pas pu être identifiée. Cependant grâce à l'utilisation du logiciel de traitement d'image ImageJ, il a été possible de segmenter les défauts de surface (**Figure 0-35**) et ainsi d'en déterminer la densité pour chaque surface orientée. La proportion d'aire correspondante aux défauts par rapport à l'ensemble de la surface a également été calculée (**Figure 0-36**). De plus, la distinction entre les lignes/boucles de dislocation et les dislocations, observables sous forme de point [30], a pu être réalisée grâce à l'emploi d'un critère de circularité C dont les bornes ont été fixées à partir des données expérimentales.

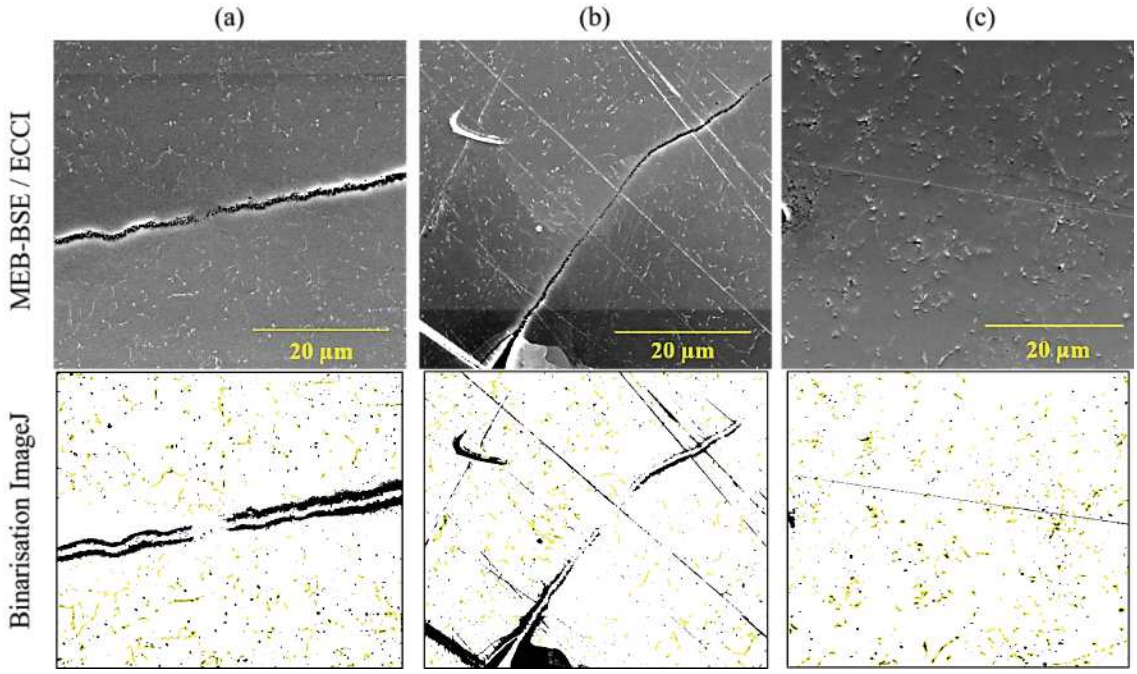


Figure 0-35. Micrographies MEB-BSE obtenues avec la méthode ECCI et binarisation des défauts cristallins de surface par ImageJ pour les échantillons (a) (100)-6, (b) (110)-8 et (c) (111)-6 avant leur mise en contact avec le milieu de dissolution. Les lignes et boucles de dislocations ($0 < C < 0{,}65$) sont représentées en jaune sur cette figure.

Les défauts de fabrication présents pour les échantillons (100)-6 et (110)-8, tout comme les rayures de polissage visibles pour les échantillons (110)-8 et (111)-6, n'ont pas été pris en compte dans la quantification du nombre de défauts par unité de surface.

Dans un premier temps, des défauts structuraux ont été observés quelle que soit l'orientation cristalline considérée. La densité de défauts par unité de surface varie entre 0,42 et 0,52 unité.μm^{-2}. La densité de défauts est décroissante selon la séquence (110) > (111) > (100). Quelle que soit la surface orientée, les dislocations sont plus représentées que les lignes ou les boucles de dislocations. Néanmoins ce sont ces dernières qui participent majoritairement à la superficie totale des défauts présents à la surface. La proportion de surface de l'échantillon formée par les défauts atteint respectivement 2,0 % , 3,2 % et 2,9% pour les surfaces (110), (111) et (100) (**Figure 0-36**). Par conséquent, les surfaces (100) et (111) semblent présenter des lignes et boucles de dislocations de plus grande superficie que la surface (110). La caractérisation des défauts ponctuels également présents pour chacune des faces orientées est à réaliser par spectroscopie Raman [32] (**Annexe 3**).

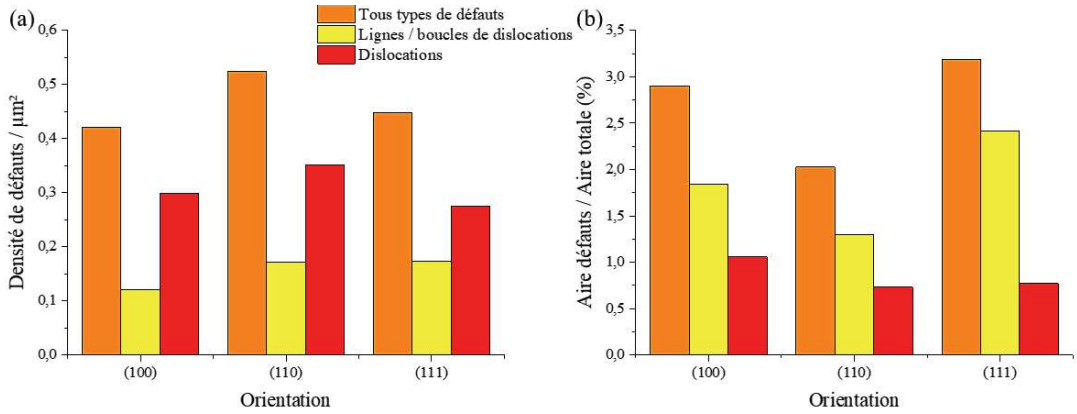


Figure 0-36. (a) Répartition de la densité de défauts pour chaque surface orientée ; (b) Rapport entre l'aire des défauts et l'aire totale de la surface observée.

Alors que les défauts de surface ont été caractérisés pour les trois surfaces orientées, leur évolution en cours de la dissolution a été étudiée pour l'échantillon (111)-6 par AFM. En effet, au niveau des défauts visibles par ECCI, de faibles enfoncements de la surface sont observés ce qui rend ces défauts structuraux identifiables par AFM.

I.9.c.ii. Impact de la présence de défauts structuraux au cours de la dissolution

Une expérience spécifique de dissolution de la surface orientée (111) a donc été réalisée dans HNO_3 2 mol.L^{-1} à température ambiante. Avant la mise en dissolution, une zone d'intérêt (ROI) a été choisie à la surface de l'échantillon (111)-6, puis des cartes de hauteurs ont été enregistrées par AFM. L'échantillon a été sorti à plusieurs reprises du réacteur au cours de la première étape de la dissolution (*i.e.* pour $t < t_{ind}$, cf. **I.8.b.i**). Il a été préalablement rincé avec de l'eau déminéralisée avant sa caractérisation. L'évolution topographique de la ROI retenue est présentée sur la **Figure 0-37**.

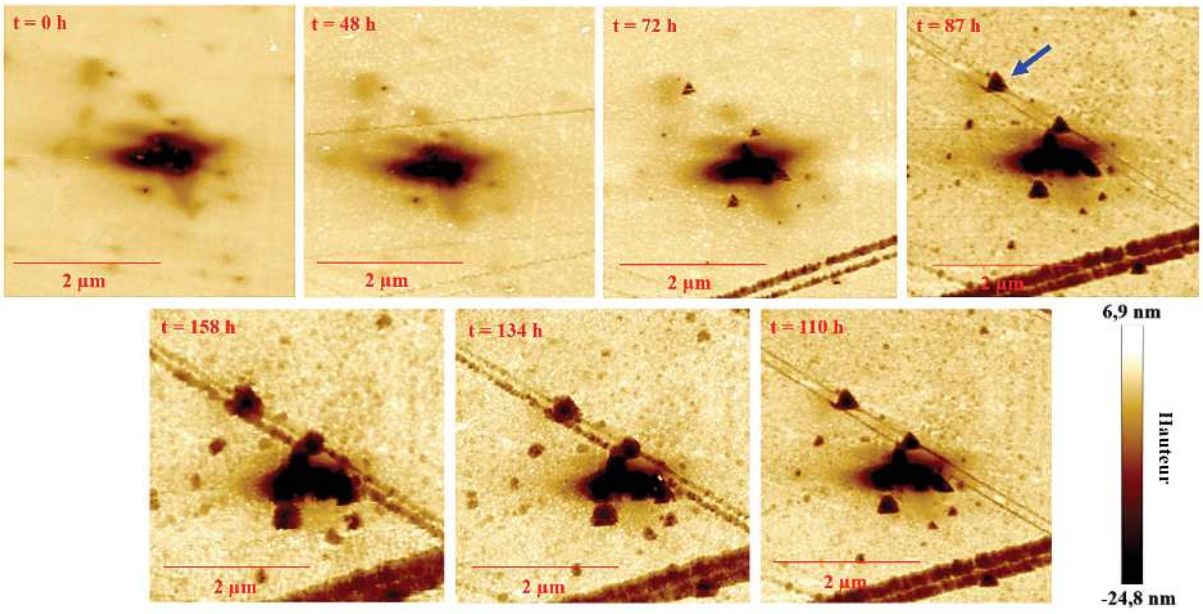


Figure 0-37. Images AFM de la ROI retenue à la surface de l'échantillon (111)-6,enregistrées pour différentes durées de dissolution ($t < t_{ind}$, milieu : HNO_3 2 mol.L^{-1}, température ambiante). La flèche bleue indique le puits de corrosion présenté sur la **Figure 0-38**.

Après 72 heures de dissolution, la formation de puits de corrosion de forme triangulaire est observée. Les triangles sont alignés le long des rayures de polissage ou localisés aux bords des défauts structuraux (zones initialement plus sombres **Figure 0-38**). Après 87 heures, chaque puits de corrosion formé a grandi tandis que de nouveaux puits se sont formés à proximité d'autres défauts. Ce phénomène se poursuit jusqu'à la dernière observation réalisée après 158 heures de dissolution. La formation de ces puits de corrosion met en évidence l'existence de défauts pratiquement indétectables avant 87 heures, ainsi que celle de fines rayures de polissage, qui finissent par être couvertes par une succession de puits de corrosion triangulaires à partir de 134 heures. Ainsi **les puits de corrosion ne sont pas distribués de manière homogène à la surface de la ROI**.

Cette observation est renforcée par l'évolution de la rugosité arithmétique, S_a. En effet, celle-ci atteint respectivement 1,8 nm et 0,2 nm pour l'ensemble de la ROI et pour une zone exempte de défauts. Après 87 heures de dissolution, la valeur de S_a associée à la ROI augmente jusqu'à 2,8 nm, alors qu'elle n'atteint que 0,6 nm au sein de la zone exempte de défaut. Après 158 heures, ces deux valeurs augmentent respectivement jusqu'à 3,7 et 0,7 nm. Ainsi, la rugosité arithmétique de la zone sans défaut varie peu pendant les 158 premières heures de dissolution. L'augmentation de la rugosité étant principalement causée par le creusement des puits de corrosion, cette analyse montre que les zones sans défaut présentent peu (ou pas) de puits de corrosion à la fin de l'expérience.

A partir de ces images, il apparait que **la nucléation des puits se produit au niveau des défauts structuraux** détectés par AFM et MEB-ECCI. Sans prendre en considération la nature de ces défauts étendus (lignes/ boucles de dislocations, dislocations vis ou coin), des puits de corrosion s'ouvrent à proximité. La théorie BCF (Burton, Cabrera et Franck) [33] explique pourquoi la croissance de facettes est favorisée par la présence de dislocations vis. Ce type de dislocations est caractérisé par son vecteur de Burgers, qui est normal à la surface du cristal. A partir de cette théorie, plusieurs auteurs ont proposé que les dislocations ou lignes de dislocation vis mènent à la formation de puits de corrosion étendus durant la dissolution, *i.e.* dans des conditions de sous-saturation [34]–[36]. Pour différentes phases minérales naturelles, Lasaga et Blum ont déterminé une valeur d'enthalpie libre de réaction critique au-dessus de laquelle une dislocation peut s'ouvrir et former un puits de corrosion [37]. Ainsi, **les défauts constituent le point de départ de l'évolution de la surface**. Même si cette hypothèse a souvent été formulée par le passé, elle est démontré expérimentalement dans ce travail pour UO_2 pour la première fois.

Les puits de corrosion correspondent à des triangles équilatéraux tous alignés selon la même direction. La géométrie et l'orientation d'un puits de corrosion sont reportées sur la **Figure 0-38a**, alors que l'évolution des trois profils de hauteurs suivant les bissectrices du triangle est présentée sur la **Figure 0-38c-d**. Les côtés des triangles équilatéraux présentent des directions spécifiques, $[01\bar{1}]$, $[10\bar{1}]$ et $[\bar{1}10]$ (**Figure 0-38a**). Le suivi des profils de hauteurs permet d'évaluer l'élargissement et le creusement du puits de corrosion (**Figure 0-38b-d**). Les vitesses de croissance latérale (v_l) et de creusement (v_p) calculées à partir de l'évolution des trois bissectrices sont fournies dans le **Tableau 0-8**.

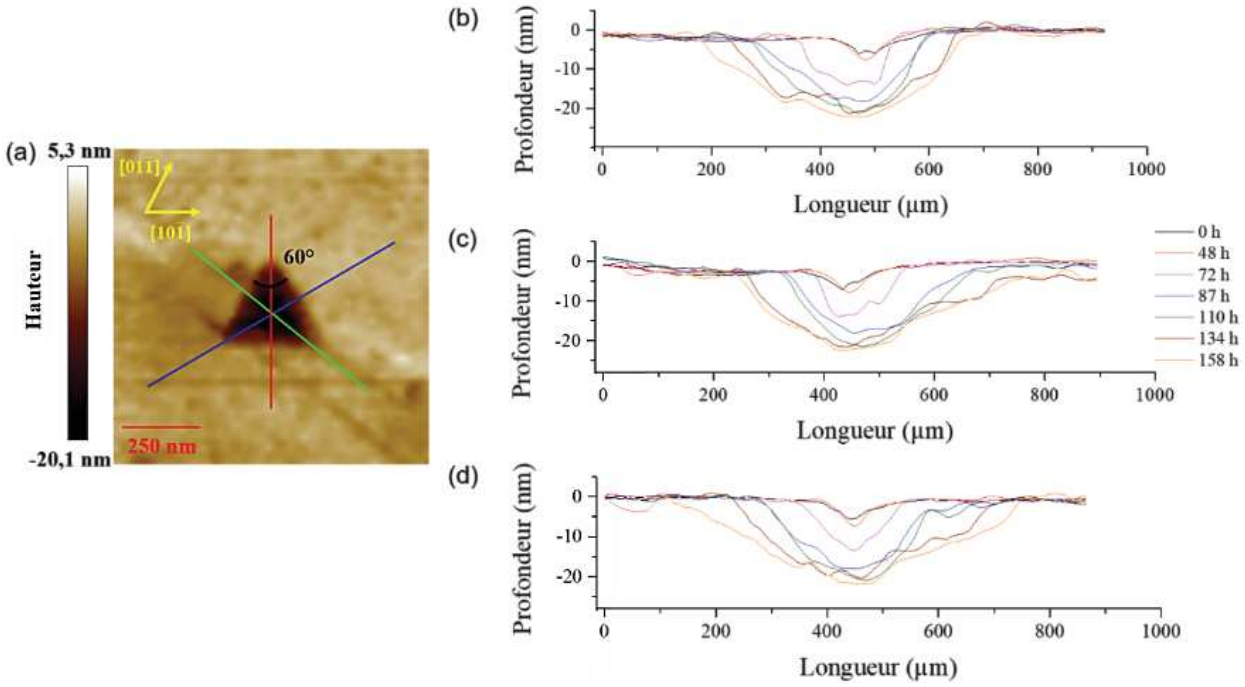


Figure 0-38. (a) Caractéristiques géométriques d'un puits de corrosion triangulaire. Evolution des profils de hauteurs correspondant à chaque bissectrice selon la ligne (b) bleue, (c) verte et (d) rouge.

Tableau 0-8. Vitesses d'ouverture latérale (v_l) des trois côtés du puits de corrosion et vitesse de creusement (v_p) au centre du puits ; rapport entre la longueur de la bissectrice (l) et la profondeur du puits (p) à la fin de l'expérience de dissolution (t_f = 158 heures).

	v_l (nm.h^{-1})	v_p (nm.h^{-1})	l/p (t_f)
Côté [$\bar{1}$10] (bleu)	2,8 ± 0,2	0,24 ± 0,02	17
Côté [01$\bar{1}$] (vert)	2,5 ± 0,2	0,22 ± 0,02	18
Côté [10$\bar{1}$] (rouge)	2,8 ± 0,2	0,21 ± 0,03	18

Tout d'abord, les données recueillies pour les trois côtés du triangle sont proches. Ce résultat démontre que le puits s'élargit de manière isotrope dans le plan d'orientation (111). Ensuite, la croissance latérale du puits, caractérisée par le déplacement de ses côtés, est environ 10 fois plus rapide que le creusement dans la direction normale à la surface (111). Il en résulte que le rapport entre la longueur de la bissectrice du puits et sa profondeur est d'environ 18 après 158 heures de dissolution (attention aux différentes échelles entre la longueur et la profondeur des profils **Figure 0-38b-d**). La croissance latérale, par déplacement de marches, plus rapide que le creusement aboutirait *in fine* à la coalescence des puits de corrosion. Cela est en accord avec la topographie finale, entièrement composée de puits de corrosion triangulaires macroscopiques, de l'échantillon (111)-2 obtenue pour un fort avancement de dissolution (**Figure 0-12(2)**). En outre, les différents profils de profondeurs montrent que le creusement du

puits ralentit après 87 heures de dissolution et semble même s'arrêter après 110 heures alors que l'ouverture latérale ne cesse de croître. Cela se traduit par **l'aplatissement du fond du puits de corrosion**. D'après la littérature, cette observation permet de supposer que les défauts structuraux sont des défauts ponctuels et non pas des dislocations [38].

La formation de puits de corrosion de forme similaire a déjà été observée pour CaF_2 [39]–[42], mais aussi pour des matériaux polycristallins [2] et des monocristaux de UO_2 lors d'expériences de polissage chimique [34]. Cette comparaison indique que même pour des mécanismes réactionnels différents (*i.e.* dissolution contrôlée par l'adsorption de protons et la désorption d'un complexe activé pour CaF_2 et dissolution oxydante pour UO_2), la réactivité de la surface orientée (111) est liée à sa structure cristalline. Le fait que les puits soient systématiquement localisés à proximité de défauts structuraux indique que l'enthalpie libre nécessaire pour détacher un atome d'uranium de la surface est localement plus faible. Ainsi, le mécanisme de formation des puits proposé par Cama *et al.* [39] dans le cas de CaF_2 (**Chapitre I**, **Figure I.27**) est également valable dans le cas de UO_2 même si la nature des espèces réactives favorisant le détachement des cations est différente. Ce scénario explique la forme triangulaire des puits de corrosion observés à différentes échelles et pour différentes conditions et avancement de dissolution.

Cette expérience de dissolution permet de conclure que **la formation et la croissance des puits de corrosion triangulaires constitue le mécanisme de dissolution prédominant contrôlant la cinétique de dissolution de la surface orientée (111) de UO_2 durant le régime non-catalysé**.

I.10. Conclusion du chapitre

Tout d'abord, l'impact de l'orientation cristalline sur la dissolution de monocristaux orientés et polis de UO_2 a été étudié dans HNO_3 2 et 4 $mol.L^{-1}$ à température ambiante.

Lors du suivi des pertes de masse normalisées au cours de la dissolution, **deux régimes cinétiques successifs non-catalysé puis catalysé** sont observés. Les vitesses de dissolution correspondantes aux réactions de dissolution non-catalysée et catalysée ont été obtenues pour des régimes cinétiques réactionnels et non pas diffusionnels. Ainsi, l'accumulation des réactifs au sein de la couche limite à l'interface solide/solution est négligeable dans nos conditions expérimentales. Durant le **régime non-catalysé**, les vitesses de dissolution macroscopiques des surfaces orientées (111), (110) et (100) mesurées sont proches ce qui implique que **l'orientation cristalline n'influence pas fortement la vitesse de dissolution de UO_2** au cours de cette période. Une fois l'impact de l'augmentation de la quantité de surface en contact du milieu nitrique pris en compte, une forte augmentation linéaire des pertes de masse normalisées en uranium persiste. Cette accélération des vitesses de dissolution est attribuée au passage en régime catalysé. Encore une fois, **l'orientation cristalline n'influence pas fortement la vitesse de dissolution de UO_2 en conditions catalysées**. Toutefois, la surface (111) est légèrement plus résistante à la dissolution que les surfaces (100) et (110).

L'étude topographique réalisée en fin de dissolution a montré que **chaque orientation cristalline développe sa propre topographie au cours de la dissolution**. La surface orientée (100) révèle la formation de **pyramides à base carrée** sur l'ensemble de la surface de l'échantillon. L'orientation cristalline des facettes de chaque pyramide correspond aux plans (110). A la surface (110), **des marches dont l'extrémité est en forme de chevrons** se développent. Les terrasses d'orientation (110) restent néanmoins majoritaires. Enfin, la dissolution génère des **puits de corrosion de forme triangulaire** pour la surface orientée (111). Les faces des puits de corrosion sont orientées selon le plan (110). Ainsi l'analyse topographique des surfaces révèle qu'à l'échelle microscopique, **la surface (110) est la surface la plus résistante en milieu nitrique**.

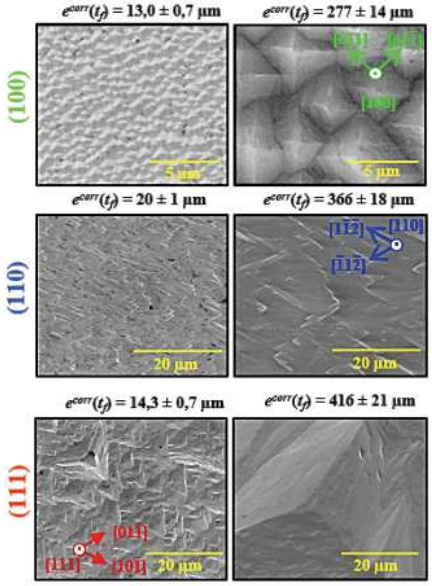
De plus, il a été montré que **la dissolution des surfaces orientées (100) et (110) n'est pas localisée au niveau de sites spécifiques mais opère plutôt de façon homogène conduisant, *in fine*, au retrait normal de la surface**. En revanche, le suivi topographique, lors du régime non-catalysé, d'un défaut structural de la surface orientée (111), a permis de conclure que pour cette orientation, **le mécanisme de nucléation et de croissance des puits de corrosion contrôlait la cinétique de dissolution**. Les défauts cristallins agissent alors comme

des zones préférentielles de formation des puits de corrosion. Même si cela reste à confirmer pour les marches de la surface (110), durant ce premier régime, la formation des pyramides nanométriques à la surface (100) est confirmée. Par conséquent, **l'initiation de topographies d'équilibre de chaque surface orientée a lieu**, **durant le régime non-catalysé. Le développement de ces topographies se poursuit lors du régime catalysé**.

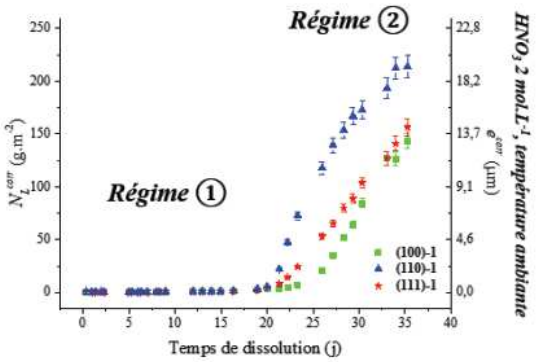
Par la suite, l'influence des défauts topographiques tel que la rugosité et les défauts microstructuraux a été étudiée. La dissolution d'échantillons monocristallins initialement rugueux a montré que la topographie développée durant la dissolution était caractéristique de l'orientation cristalline moyenne au sein du matériau. Ainsi, **les topographies d'équilibre sont caractéristiques de l'orientation de surface (100), (110) ou (111) et non de l'état initial.** En outre, même en présence de rugosité initiale, les deux régimes cinétiques décrits précédemment sont toujours observés. Néanmoins, **la présence de rugosité influence principalement la durée du premier régime cinétique**. Cela est fortement marqué pour **la surface orientée « moyenne » (111) en raison de la propension de cette dernière à former des puits de corrosion**. En effet, la rugosité initiale se traduit par la forte présence de défauts. Or ces derniers étant des lieux d'initiation des puits de corrosion pour la surface (111), la **formation des puits de corrosion est donc favorisée durant le régime non-catalysé.** De plus, les puits de corrosion formés peuvent être des lieux d'accumulation de catalyseur ce qui se traduit par le raccourcissement de la durée du régime non-catalysé. Toutefois, **quelle que soit l'orientation « moyenne » initiale, des fissures se forment et se développent au cours du régime non-catalysé pour finir par disparaitre sous l'effet prédominant du retrait normal au cours du régime catalysé**.

Fiche résumé du Chapitre III

Impact de l'orientation cristalline - *Echantillons polis*



☑ Développement de topographies d'équilibre spécifiques de chaque orientation

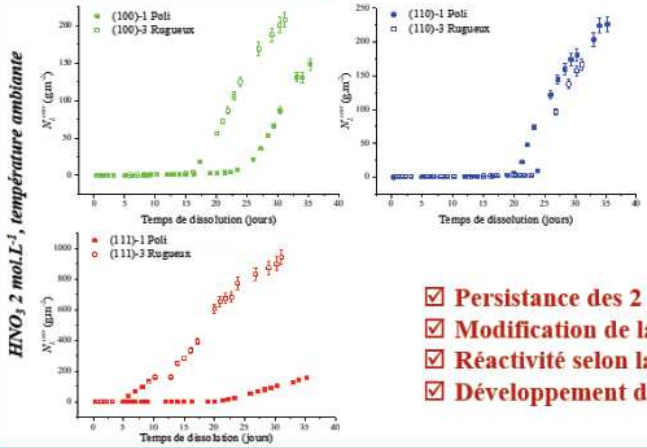


☑ 2 régimes cinétiques

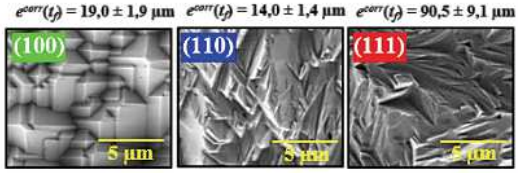
Régime non-catalysé → Régime catalysé *(Chapitre IV)*

☑ Réactivité similaire (111) ≈ (100) ≈ (110)
☑ Cinétique réactionnelle assurée

Impact de la rugosité

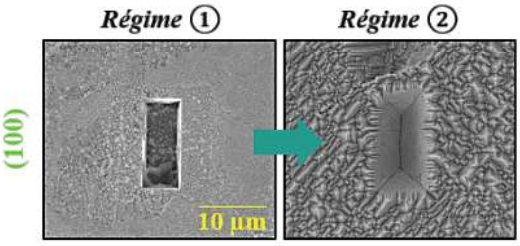


☑ Persistance des faciès topographiques caractéristiques de chaque orientation

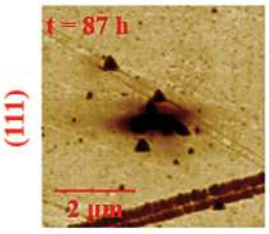


☑ Persistance des 2 régimes
☑ Modification de la durée du régime ①
☑ Réactivité selon la séquence : (111) > (110) > (100)
☑ Développement de fissures (3 orientations)

Rôle des défauts durant le régime cinétique ①



☑ Défauts cristallins = Points d'initiation de la dissolution (Régime ①)



☑ Formation de surfaces (111) au fond des défauts topographiques
☑ Disparition des défauts par le retrait normal de la surface

Références bibliographiques

[1] C. Muggelberg, M. R. Castell, G. A. D. Briggs, et D. T. Goddard, « An STM study of the UO_2 (001) surface », *Applied Surface Science*, vol. 142, n° 1, p. 124- 128, avr. 1999, doi: 10.1016/S0169-4332(98)00664-3.

[2] M. Shabbir et R. G. Robins, « The effect of crystallographic orientation on the dissolution of uranium dioxide in nitric acid », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 25, n° 2, p. 236- 237, févr. 1968, doi: 10.1016/0022-3115(68)90049-4.

[3] R. Podor *et al.*, « 3D-SEM height maps series to monitor materials corrosion and dissolution », *Materials Characterization*, vol. 150, p. 220- 228, avr. 2019, doi: 10.1016/j.matchar.2019.02.017.

[4] R. F. Taylor, E. W. Sharratt, L. E. M. De Chazal, et D. H. Logsdail, « Dissolution rates of uranium dioxide sintered pellets in nitric acid systems », *J. Appl. Chem.*, vol. 13, n° 1, p. 32- 40, janv. 1963, doi: 10.1002/jctb.5010130106.

[5] R. F. Taylor, *Processing in Limited Geometry. Part 3. The Dissolution of Uranium Dioxide Sintered Pellets in Nitric Acid*. Atomic Energy Research Establishment, 1962.

[6] D. Horlait *et al.*, « Environmental SEM monitoring of $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ mixed-oxide microstructural evolution during dissolution », *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, p. 5193- 5203, 2014.

[7] T. Cordara *et al.*, « Kinetics of dissolution of UO_2 in nitric acid solutions: A multiparametric study of the non-catalysed reaction », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 496, p. 251- 264, déc. 2017, doi: 10.1016/j.jnucmat.2017.09.038.

[8] P. Marc, « Étude de réactions hétérogènes autocatalytiques : application à la dissolution du dioxyde d'uranium », *Thèse de l'Université de Lorraine*, déc. 17, 2014.

[9] N. Desigan *et al.*, « Dissolution of nuclear materials in aqueous acid solutions », *Reviews in Chemical Engineering*, vol. 0, n° 0, juill. 2018, doi: 10.1515/revce-2017-0063.

[10] A. Inoue, « Mechanism of the oxidative dissolution of UO_2 in HNO_3 solution », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 138, n° 1, p. 152- 154, mars 1986, doi: 10.1016/0022-3115(86)90271-0.

[11] M. Shabbir et R. G. Robins, « Kinetics of the dissolution of uranium dioxide in nitric acid. I », *J. Appl. Chem.*, vol. 18, n° 5, p. 129- 134, mai 1968, doi: 10.1002/jctb.5010180501.

[12] T. Fukasawa, Y. Ozawa, et F. Kawamura, « Generation and decomposition behavior of nitrous acid during dissolution of UO_2 pellets by nitric acid », *Nuclear Technology*, vol. 94, n° 1, p. 108- 113, avr. 1991, doi: 10.13182/NT91-A16226.

[13] Y. Ikeda, Y. Yasuike, K. Nishimura, S. Hasegawa, et Y. Takashima, « Kinetic study on dissolution of UO_2 powders in nitric acid », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 224, n° 3, p. 266- 272, sept. 1995, doi: 10.1016/0022-3115(95)00059-3.

[14] N. Desigan, N. P. Bhatt, N. K. Pandey, U. Kamachi Mudali, R. Natarajan, et J. B. Joshi, « Mechanism of dissolution of nuclear fuel in nitric acid relevant to nuclear fuel reprocessing », *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 312, n° 1, p. 141- 149, avr. 2017, doi: 10.1007/s10967-017-5208-z.

[15] T. Dalger *et al.*, « Kinetics of dissolution of $Th_{0.25}U_{0.75}O_2$ sintered pellets in various acidic conditions », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 510, p. 109- 122, nov. 2018, doi: 10.1016/j.jnucmat.2018.07.050.

[16] O. N. Pogorelko et O. A. Ustinov, « Effect of urea on the dissolution of U, UO_2, and U_3O_8 in concentrated HNO_3 and on the release of nitrogen oxides », *Radiochemistry*, vol. 35, n° 2, p. 182- 186, 1993.

[17] K. Nishimura et T. Chikazawa, « Effect of nitrous acid on dissolution of UO_2 powders in nitric acid - Optimal conditios for dissolving UO_2 », *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 32, p. 157, 1995.

[18] P. Marc, A. Magnaldo, A. Vaudano, T. Delahaye, et É. Schaer, « Dissolution of uranium dioxide in nitric acid media: what do we know? », *EPJ Nuclear Sciences & Technologies*, vol. 3, p. 13, 2017, doi: 10.1051/epjn/2017005.

[19] S. Homma, J. Koga, S. Matsumoto, et T. Kawata, « Dissolution rate equation of UO_2 pellet », *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 30, n° 9, p. 959- 961, sept. 1993, doi: 10.3327/jnst.30.959.

[20] F. Charlier *et al.*, « Formalization of the kinetics for autocatalytic dissolutions. Focus on the dissolution of uranium dioxide in nitric medium », *EPJ Nuclear Sciences & Technologies*, vol. 3, p. 26, 2017, doi: 10.1051/epjn/2017018.

[21] F. N. Skomurski, R. C. Ewing, A. L. Rohl, J. D. Gale, et U. Becker, « Quantum mechanical vs. empirical potential modeling of uranium dioxide (UO_2) surfaces: (111), (110), and (100) », *American Mineralogist*, vol. 91, n° 11- 12, p. 1761- 1772, nov. 2006, doi: 10.2138/am.2006.2180.

[22] P. W. Tasker, « The surface properties of uranium dioxide », *Surface Science*, vol. 87, n° 2, p. 315- 324, août 1979, doi: 10.1016/0039-6028(79)90531-4.

[23] A. H. H. Tan, R. W. Grimes, et S. Owens, « Structures of UO_2 and PuO_2 surfaces with hydroxide coverage », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 344, n° 1, p. 13- 16, sept. 2005, doi: 10.1016/j.jnucmat.2005.04.008.

[24] G. Sattonnay et R. Tétot, « Bulk, surface and point defect properties in UO_2 from a tight-binding variable-charge model », *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 25, n° 12, p. 125403, févr. 2013, doi: 10.1088/0953-8984/25/12/125403.

[25] P. Maldonado, J. R. A. Godinho, L. Z. Evins, et P. M. Oppeneer, « Ab Initio prediction of surface stability of fluorite materials and experimental verification », *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, n° 13, p. 6639- 6650, avr. 2013, doi: 10.1021/jp312645f.

[26] S. Rennie *et al.*, « The role of crystal orientation in the dissolution of UO_2 thin films », *Corrosion Science*, n° 145, p. 162- 169, 2018.

[27] J. R. A. Godinho, S. Piazolo, et T. Balic-Zunic, « Importance of surface structure on dissolution of fluorite: Implications for surface dynamics and dissolution rates », *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 126, p. 398- 410, févr. 2014, doi: 10.1016/j.gca.2013.11.017.

[28] J. R. A. Godinho, S. Piazolo, et L. Z. Evins, « Effect of surface orientation on dissolution rates and topography of CaF_2 », *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 86, p. 392- 403, juin 2012, doi: 10.1016/j.gca.2012.02.032.

[29] J. R. A. Godinho, S. Piazolo, et L. Evans, « Simulation of surface dynamics during dissolution as a function of the surface orientation: Implications for non-constant dissolution rates », *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 408, p. 163- 170, déc. 2014, doi: 10.1016/j.epsl.2014.10.018.

[30] R. J. Kamaladasa et Y. N. Picard, « Basic principles and application of electron channeling in a scanning electron microscope for dislocation analysis », p. 9, 2010.

[31] H. Kriaa, « Imagerie de dislocations par contraste de canalisation des électrons : théorie et expérience », phdthesis, Université de Lorraine, 2018.

[32] R. Mohun *et al.*, « Quantification of irradiation-induced defects in UO_2 using Raman and positron annihilation spectroscopies », *Acta Materialia*, vol. 164, p. 512- 519, févr. 2019, doi: 10.1016/j.actamat.2018.10.044.

[33] M. Uwaha, « Introduction to the BCF theory », *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, vol. 62, n° 2, p. 58- 68, juin 2016, doi: 10.1016/j.pcrysgrow.2016.04.002.

[34] Briggs A., « Dislocation etching and chemical polishing studies on UO_2 single crystals ». United Kingdom Atomic Energy Authority, 1961.

[35] K. Sangwal, C. C. Desai, et V. John, « Etch pit morphology and calcium sulphate growth on 111 faces of calcium fluoride crystals etched in sulphuric acid », *Kristall und Technik*, vol. 14, n° 1, p. 63- 72, 1979, doi: 10.1002/crat.19790140109.

[36] C. L. Corkhill *et al.*, « Contribution of energetically reactive surface features to the dissolution of CeO_2 and ThO_2 analogues for spent nuclear fuel microstructures », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, n° 15, p. 12279- 12289, août 2014, doi: 10.1021/am5018978.

[37] A. C. Lasaga et A. E. Blum, « Surface chemistry, etch pits and mineral-water reactions », *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 50, n° 10, p. 2363- 2379, oct. 1986, doi: 10.1016/0016-7037(86)90088-8.

[38] H. He, J. Cao, et N. Duan, « Defects and their behaviors in mineral dissolution under water environment: A review », *Science of The Total Environment*, vol. 651, p. 2208- 2217, févr. 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.10.151.

[39] J. Cama, L. Zhang, J. M. Soler, G. D. Giudici, R. S. Arvidson, et A. Lüttge, « Fluorite dissolution at acidic pH: In situ AFM and ex situ VSI experiments and Monte Carlo simulations »,

Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 74, n° 15, p. 4298- 4311, août 2010, doi: 10.1016/j.gca.2010.04.067.

[40] C. Motzer et M. Reichling, « High resolution study of etch figures on CaF_2 (111) », *Journal of Applied Physics*, vol. 105, n° 6, p. 064309, mars 2009, doi: 10.1063/1.3078774.

[41] A. Luttge et R. S. Arvidson, « Reactions at Surfaces: A New Approach Integrating Interferometry and Kinetic Simulations », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 93, n° 11, p. 3519- 3530, 2010, doi: 10.1111/j.1551-2916.2010.04141.x.

[42] L. J. Schowalter *et al.*, « Epitaxial growth and characterization of CaF2 on Si », *Journal of Applied Physics*, vol. 58, n° 1, p. 302- 308, juill. 1985, doi: 10.1063/1.335676.

Chapitre IV.
Dissolution en conditions catalytiques contrôlées

Table des matières

IV.1. Etude de la stabilité de solutions nitriques chargées en catalyseur 214

IV.1.a. Tests de la stabilité de solutions nitriques pour $X = 1 - \tau = 0,86$ 215
IV.1.a.i. Impact de l'huile de paraffine pour HNO_3 4 mol.L^{-1} 215
IV.1.a.ii. Stabilité de la solution de HNO_3 2 mol.L^{-1} en présence d'huile de paraffine 218

IV.1.b. Stabilité des solutions de HNO_3 2 mol.L^{-1} à $X = 0,96$ 219

IV.2. Impact de l'orientation cristalline sur la vitesse de dissolution macroscopique ... 222

IV.2.a. Description de l'évolution topographique des surfaces orientées 222
IV.2.a.i. Description de la topographie de surface après dissolution 222
IV.2.a.ii. Evolution des paramètres topographiques en conditions de dissolution catalysée 227

IV.2.b. Impact de l'orientation cristalline sur les vitesses macroscopiques en conditions catalysées 230

IV.2.c. Impact de la concentration en catalyseur pour la surface orientée (111) 234
IV.2.c.i. Expériences réalisées dans HNO_3 2 mol.L^{-1} 234
IV.2.c.ii. Expérience réalisée dans HNO_3 4 mol.L^{-1} 235
IV.2.c.iii. Conclusion 236

IV.3. Conclusion du chapitre 238

Table des figures

Figure IV-1. Photographies des réacteurs de dissolution obtenues après dissolution totale du cuivre avec (a) et sans (b) huile de paraffine. 216
Figure IV-2. Evolution de la concentration en HNO_2 obtenue dans une solution de HNO_3 4 mol.L^{-1}, après pré-dissolution de 3,9 g de Cu dans HNO_3 4,65 mol.L^{-1}, à température ambiante avec et sans ajout d'huile de paraffine. 217
Figure IV-3. Evolution de la concentration en HNO_2 obtenue dans une solution de HNO_3 2 mol.L^{-1}, après pré-dissolution de 1,9 g de Cu dans HNO_3 2,33 mol.L^{-1}, à température ambiante en présence d'huile de paraffine. 219
Figure IV-4. Evolution de la concentration en HNO_2 obtenue dans une solution de HNO_3 2 mol.L^{-1} lors de la dissolution des échantillons (hkl)-7 et (111)-10, après pré-dissolution de 0,5 g de cuivre dans HNO_3 2,08 mol.L^{-1}, à température ambiante et en présence d'huile de paraffine. 220
Figure IV-5. Images MEB compilées (× 1000) à la fin de la dissolution catalysée à température ambiante dans HNO_3 2 mol.L^{-1}et X = 0,96 pour les échantillons (a) (100)-7, (b) (110)-7, (c) (111)-7 et dans HNO_3 4 mol.L^{-1}et X = 0,86 pour l'échantillon (d) (111)-9. 223
Figure IV-6. Images MEB-SE de la surface orientée (100) enregistrées pour plusieurs grandissements (×1000 ; ×2500 ; ×5000 et ×10000) après 4 jours de dissolution en conditions catalysées (HNO_3 2 mol.L^{-1}, X = 0,96), $e^{corr}(t_f)$ = 4,5 µm. 224
Figure IV-7. Image MEB-SE de la surface orientée (110) enregistrée à un grandissement × 5000 après 4 jours de dissolution en conditions catalysées (HNO_3 2 mol.L^{-1}, X = 0,96), $e^{corr}(t_f)$ = 7,8 µm. 225
Figure IV-8. Images MEB-SE de la surface orientée (111)-7 enregistrées à plusieurs grandissements (× 1000 ; × 2500 et × 10000) après 4 jours de dissolution en conditions catalysées (HNO_3 2 mol.L^{-1}, X = 0,96), $e^{corr}(t_f)$ = 19,7 µm. 226
Figure IV-9. Images MEB-SE de la surface orientée (111)-9 enregistrées à plusieurs grandissements (× 2500 et × 10000) après 6 heures de dissolution en conditions catalysées (HNO_3 4 mol.L^{-1}, X = 0,86), $e^{corr}(t_f)$ = 3,5 µm. 226
Figure IV-10. Reconstructions 3D de zones représentatives de la surface développée en fin de dissolution à température ambiante dans HNO_3 2 mol.L^{-1}et X = 0,96 pour les échantillons (a) (100)-7, (b) (110)-7, (c) (111)-7 et dans HNO_3 4 mol.L^{-1}et X = 0,86 pour l'échantillon (d) (111)- 9. 228
Figure IV-11. Paramètres topographiques déterminés à partir de reconstructions 3D obtenues avec le logiciel MeX Alicona® en fonction de l'épaisseur dissoute corrigée $e^{corr}(t_f)$ à la fin de la dissolution (4 jours) : rapport d'aire interfaciale développée (*Sdr*), rugosité arithmétique (S_a) et hauteur maximale de la surface (S_z). 229
Figure IV-12. Evolution de la perte de masse normalisée par la surface corrigée $N_L^{corr}(t)$ et de l'épaisseur dissoute $e^{corr}(t)$ pour les trois monocristaux orientés (hkl)-1 dans une solution de HNO_3 2 mol.L^{-1} à température ambiante (□) et pour les trois monocristaux orientés (hkl)-7 dans une solution de HNO_3 2 mol.L^{-1} à température ambiante en présence de catalyseur (avec X = 0,96) (■). 231
Figure IV-13. Evolutions des pertes de masse normalisées $N_L^{corr}(t)$ (axe vertical gauche) et des épaisseurs dissoutes corrigées $e^{corr}(t)$ (axe vertical droit) relevées lors de la dissolution des trois monocristaux orientés (hkl)-7 dans une solution de HNO_3 2 mol.L^{-1} à température ambiante, en présence de catalyseur (X = 0,96). 232
Figure IV-14. Evolutions des pertes de masse normalisées $N_L^{corr}(t)$ (axe vertical gauche) et des épaisseurs dissoutes corrigées $e^{corr}(t)$ (axe vertical droit) relevées lors de la dissolution des monocristaux orientés (111)-7 et (111)-10 dans HNO_3 2 mol.L^{-1} à température ambiante en présence d'une concentration initiale en acide nitreux de 2,9 × 10^{-2} (noir), X = 0,96 et de 1,7 × 10^{-2} mol.L^{-1} (rouge), X = 0,98. 235

Figure IV-15. Evolution de l'épaisseur dissoute relevée lors de la dissolution de l'échantillon (111)-9 dans HNO_3 4 mol.L^{-1} à température ambiante, $X = 0{,}86$ et pour une concentration d'acide nitreux initiale égale à $1{,}8 \times 10^{-1}$ mol.L^{-1}. 236
Figure IV-16. Variation des vitesses de dissolution normalisées par la surface corrigée de la réaction catalysée en fonction de la concentration d'acide nitreux au sein du milieu nitrique et du facteur X pour l'ensemble des échantillons orientés lisses. 237

Index des tableaux

Tableau IV-1. Constantes cinétiques associées à la réaction **Eq. IV-1** et constante d'équilibre thermodynamique. 215
Tableau IV-2. Aire de la surface orientée ($S_{géo}$ en m²) déterminée par le logiciel ImageJ. Paramètres de texture : rugosité arithmétique (S_a en nm) ; hauteur maximale (S_z en µm) ; rapport d'aire interfaciale développée (Sdr en %) et aire corrigée de la surface orientée (S_{corr} en m²) déterminés par reconstruction 3D après dissolution (t_f). 227
Tableau IV-3. Concentrations élémentaires d'uranium en solution dans le premier prélèvement C_U (mol.L^{-1}) ; vitesses de dissolution normalisées R_L^{corr}(U) et vitesses de retrait R_R^{corr}(U) calculées en considérant la surface corrigée, S_{corr}. 233
Tableau IV-4. Récapitulatif des vitesses de dissolution normalisées obtenues pour la réaction catalysée lors des expériences en conditions standard et en conditions catalytiques contrôlées et de la concentration en HNO_2 à t_0. 234

Dans le **Chapitre I**, il a été souligné que la dissolution de UO_2 en milieu nitrique conduit à la formation d'espèces azotées connues pour leur fort pouvoir oxydant mais également pour leur instabilité thermodynamique. De plus, dans le **Chapitre III**, un second régime cinétique a été observé dans HNO_3 2 mol.L^{-1} à température ambiante, pour toutes les orientations cristallines, y compris en tenant compte de l'évolution de la surface développée en cours de dissolution. Cette étude a permis de poser que le catalyseur est à l'origine de l'augmentation de la vitesse de dissolution de UO_2 observée au cours du second régime. Cependant, en raison du faible rapport entre la surface des échantillons monocristallins et le volume de la solution, la concentration en acide nitreux, considéré comme un marqueur du catalyseur, était trop faible pour être analysée par spectroscopie UV-visible. C'est pourquoi une méthodologie préalablement développée au laboratoire d'étude des processus de dissolution et de la chimie des interfaces (LDCI) du CEA a été utilisée afin de recréer des conditions catalysées et contrôlées au sein du milieu de dissolution. Ainsi, les vitesses de dissolution de UO_2 en régime catalysé ont été déterminées dans des conditions fortement oxydantes.

Dans ce chapitre, les résultats concernant l'étude de la stabilité de solutions nitriques concentrées en acide nitreux sont décrits. De plus, l'étude de l'impact de l'orientation cristalline sur les vitesses de dissolution macroscopiques en régime catalysé est particulièrement décrite.

I.11. Etude de la stabilité de solutions nitriques chargées en catalyseur

Lors de la dissolution de UO_2, la spéciation du milieu nitrique évolue largement en raison de la formation d'espèces catalytiques azotées au cours du temps. La nature de ces espèces n'est pas confirmée. Néanmoins, il est connu que le catalyseur est en équilibre avec les espèces azotées du milieu nitrique (HNO_2, NO_2, NO) (cf. **I.2.c.iv**) [1]. Afin d'observer l'évolution macroscopique de la spéciation du milieu nitrique, la concentration en acide nitreux a été suivie au cours des expériences présentées dans ce chapitre. **Il est supposé que l'évolution de la concentration en catalyseur présent dans le milieu suit la même tendance que celle de l'acide nitreux.** Pendant la dissolution, la concentration en acide nitrique diminue au profit de celles d'espèces azotées telles que les gaz NO et NO_2 dissous et l'acide nitreux HNO_2. Ces espèces sont en équilibre selon l'équation **Eq. 0-1**.

$$2\ HNO_2(aq) \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} NO_2(aq) + NO(aq) + H_2O \qquad \textbf{Eq. 0-1}$$

Les études de Schwartz et White [2] [3] ainsi que celle de Park et Lee [4] montrent que la réaction **Eq. 0-1** est favorisée dans le sens de la production de HNO_2 à 22 et 25°C (**Tableau 0-1**). Ainsi la concentration en acide nitreux doit augmenter au cours du temps. La différence importante entre les deux constantes thermodynamiques *K* repose sur la difficulté de mesure de la constante de Henry pour l'acide nitreux.

Tableau 0-1. Constantes cinétiques associées à la réaction **Eq. 0-1** et constante d'équilibre thermodynamique.

	Schwartz et White à 25 °C	Park et Lee à 22 °C
Constante cinétique k_1 ($m^3.mol^{-1}.s^{-1}$)	$5{,}6 \times 10^{-3}$	$1{,}34 \times 10^{-2}$
Constante cinétique k_{-1} ($m^3.mol^{-1}.s^{-1}$)	$3{,}00 \times 10^{4}$	$1{,}58 \times 10^{5}$
Constante d'équilibre $K = k_1/k_{-1}$	$7{,}94 \times 10^{-3}$	$8{,}48 \times 10^{-8}$

Ces constantes ne sont valables que si les gax NOx dissous ne se volatilisent pas en cours d'expérience. En effet, le départ possible de NO (g) et NO_2 (g) induit le déplacement de l'équilibre **Eq. 0-1** dans le sens de la décomposition du HNO_2 aqueux. Afin de limiter le départ des gaz NOx dissous, donc la diminution de la concentration en acide nitreux et en catalyseur, un protocole expérimental a tout d'abord été mis au point. Par la suite, la stabilité des solutions d'acide nitrique préparées est étudiée.

I.11.a. Tests de la stabilité de solutions nitriques pour $X = 1 - \tau = 0{,}86$

I.11.a.i. Impact de l'huile de paraffine pour HNO_3 4 $mol.L^{-1}$

Dans un premier temps, les conditions retenues pour réaliser les expériences de dissolution des monocristaux en régime catalysé ont été : HNO_3 4 $mol.L^{-1}$, température ambiante et $X = 1 - \tau = 0{,}86$, soit un taux de conversion τ de HNO_3 de 14 % durant la pré-dissolution du cuivre (cf. **II.3.b.ii.2**). Ce choix repose sur les travaux de thèse de Charlier qui montrent que la cinétique de dissolution de UO_2 est maximale pour cette valeur de *X* [1] (cf. **II.3.c.i**).

Afin que la concentration finale de HNO_3 soit égale à 4 $mol.L^{-1}$ pour $X = 0{,}86$, après dissolution totale du cuivre, la masse de cuivre à dissoudre est de 3,9 g pour 250 mL d'acide nitrique à 4,65 $mol.L^{-1}$. Les solutions de HNO_3 employées sont aérées ce qui implique la présence de dioxygène dissous en solution. Ce dernier favoriserait la dissolution du cuivre en milieu nitrique d'après Turnbull *et al.* [5]. La dissolution du cuivre dans ces conditions a été

réalisée en présence et en absence d'huile de paraffine déposée à l'interface solution/air. Moins dense et non miscible à la solution, l'huile de paraffine vient recouvrir l'interface entre la solution et l'air ce qui permet de limiter les échanges entre les deux phases. Cette technique d'ajout d'huile de paraffine ou de silicone à l'interface solution/air avait déjà été utilisée par Fukasawa *et al*. [6] , Charlier [1] et Dalger [7]. Après dissolution totale du cuivre, des prélèvements de solution ont été réalisés à l'aide d'une seringue à intervalles de temps réguliers, sur une durée totale s'étalant de 147 heures à 164 heures.

La **Figure 0-1** met en évidence que la présence d'huile de paraffine n'empêche pas la formation de vapeurs rousses dans le ciel du réacteur, lesquelles sont caractéristiques de la présence des gaz NOx. Le dégagement gazeux est instantané et perdure jusqu'à dissolution complète du cuivre métallique, soit durant une dizaine de minutes à température ambiante et sous agitation mécanique. Cette observation permet de conclure qu'à l'issue de la dissolution du cuivre, le milieu nitrique est saturé en NOx dissous, ce qui favorise leur passage à l'état gazeux mais peut également favoriser la production d'acide nitreux. La cinétique rapide de formation des vapeurs rousses laisse penser que les gaz NOx dissous constituent des produits directs de la réaction de dissolution du cuivre comme l'a affirmé Charlier [4]. Ces espèces gazeuses dissoutes réagissent ensuite entre elles pour former de l'acide nitreux.

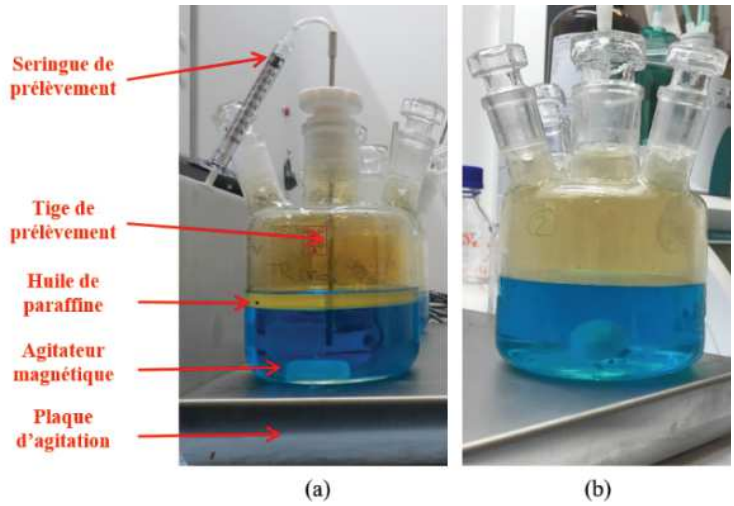


Figure 0-1. Photographies des réacteurs de dissolution obtenues après dissolution totale du cuivre avec (a) et sans (b) huile de paraffine.

Comme cela a été mentionné précédemment, l'évolution de la concentration en acide nitreux, après la dissolution totale du cuivre, a été suivie à travers l'analyse par spectroscopie UV-visible des solutions (méthode de Griess) (**Figure 0-2**).

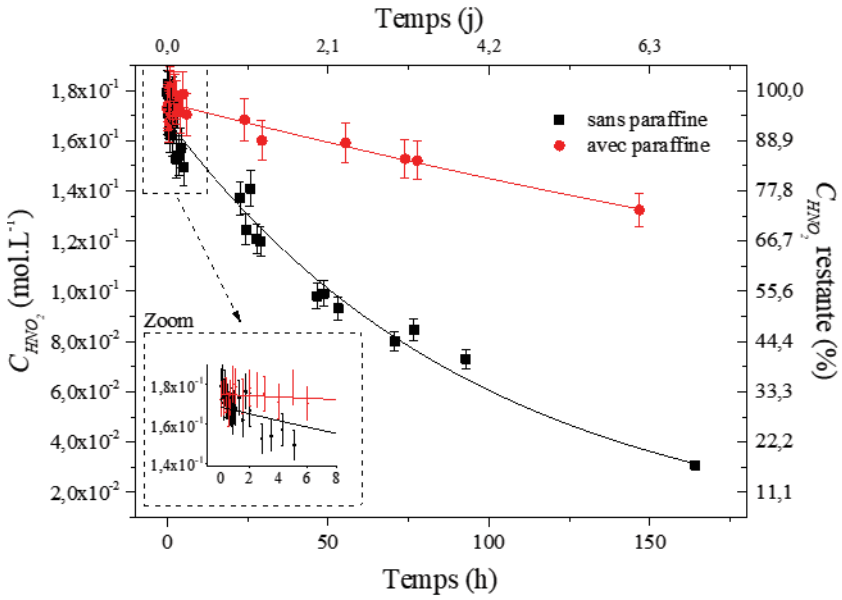


Figure 0-2. Evolution de la concentration en HNO_2 obtenue dans une solution de HNO_3 4 mol.L^{-1}, après pré-dissolution de 3,9 g de Cu dans HNO_3 4,65 mol.L^{-1}, à température ambiante avec et sans ajout d'huile de paraffine.

Les concentrations en acide nitreux initialement mesurées sont respectivement de $(1{,}69 \pm 0{,}02) \times 10^{-1}$ mol.L^{-1} et de $(1{,}75 \pm 0{,}01) \times 10^{-1}$ mol.L^{-1}, pour les expérimentations menées en l'absence et en présence d' huile de paraffine. Ainsi la concentration initiale en acide nitreux est équivalente pour les deux expériences, ce qui suggère un **impact négligeable de l'huile de paraffine sur la cinétique de dégazage des NOx intervenant durant la dissolution du cuivre.** De plus, ces valeurs sont comparables à la concentration théorique de catalyseur défini dans les travaux de thèse de Marc [8] dans de telles conditions ($2{,}4 \times 10^{-1}$ mol.L^{-1}, cf. **Eq. II.21**). L'écart observé entre les deux valeurs est faible ce qui laisse supposer que l'acide nitreux pourrait bien être le catalyseur de la réaction de dissolution. L'acide nitreux dosé par spectroscopie UV-visible provient de la dissolution du cuivre mais peut également provenir du dioxyde d'azote dissous, également issus de la dissolution du cuivre. En effet, Toupance *et al.* [9] ont reporté, sur la base des travaux de Saltzman, qu'en milieu basique, NO_2 dissous dismutait selon la réaction **Eq. 0-2**, conduisant à la formation d'ions nitrate et nitrite.

$$2\ NO_{2(aq)} + 2\ OH^- \rightarrow NO^-_{2(aq)} + NO^-_{3(aq)} + H_2O \qquad \textbf{Eq. 0-2}$$

Or, dans le protocole de préparation des échantillons aqueux utilisés dans les travaux de thèse présentés dans ce chapitre, un ajout de soude concentrée (8 mol.L^{-1}) est réalisé afin de stabiliser l'acide nitreux et ainsi pouvoir analyser l'ensemble des échantillons aqueux de manière simultanée.

Un critère de stabilité de la solution a été fixé. Il correspond à une variation maximale de 15 % de la concentration en acide nitreux. Au-delà de cette valeur, la décomposition de l'acide nitreux est considérée comme non négligeable. D'après la **Figure 0-2**, il apparaît que l'évolution de C_{HNO_2} est différente en présence ou en absence d'huile de paraffine. En effet, en l'absence d'huile de paraffine, la diminution de C_{HNO_2} suit une exponentielle décroissante jusqu'à la fin de l'expérience (*i.e.* t_f = 164 heures). Le critère de stabilité est atteint après seulement 16 heures. En revanche, en présence d'huile de paraffine, la diminution de la concentration en acide nitreux est également observée, mais son évolution apparaît plus lente et linéaire. Dans ce second cas, le critère de stabilité est atteint après 89 heures, soit un peu moins de 4 jours. Cette évolution traduirait majoritairement le dégazage lent des espèces NO_X dissoutes, ralenti par la présence d'huile de paraffine, ce qui conduirait à la décomposition lente de l'acide nitreux (**Eq. 0-1**). De telles conditions de préparation de la solution chargée en catalyseur en présence d'huile de paraffine ont donc été retenues pour étudier la dissolution d'un monocristal orienté (111)-9 par ombroscopie.

I.11.a.ii. Stabilité de la solution de HNO_3 2 mol.L^{-1} en présence d'huile de paraffine

Un test de la stabilité du catalyseur a été réalisé pour une concentration de HNO_3 égale à 2 mol.L^{-1} tout en conservant le facteur X égal à 0,86. En outre, comme l'impact positif de l'huile de paraffine sur la stabilité du catalyseur a été démontré pour une acidité de 4 mol.L^{-1}, celle menée pour une concentration de HNO_3 de 2 mol.L^{-1} a été uniquement étudiée en présence d'huile de paraffine.

Pour atteindre une concentration d'acide nitrique de 2 mol.L^{-1} à l'issue de la dissolution du cuivre (et pour X = 0,86), la masse de cuivre dissoute était de 1,9 g dans 250 mL de HNO_3 2,32 mol.L^{-1}. Après dissolution totale du cuivre, les prélèvements de solution ont été réalisés à l'aide d'une seringue, à intervalles de temps réguliers, sur une durée totale de 171 heures. Dans ces conditions, le dégagement de vapeurs rousses a également été observé mais dans de plus faibles proportions que pour les tests précédents (HNO_3 4 mol.L^{-1} et X = 0,86) . L'évolution de la concentration d'acide nitreux est présentée à la **Figure 0-3**.

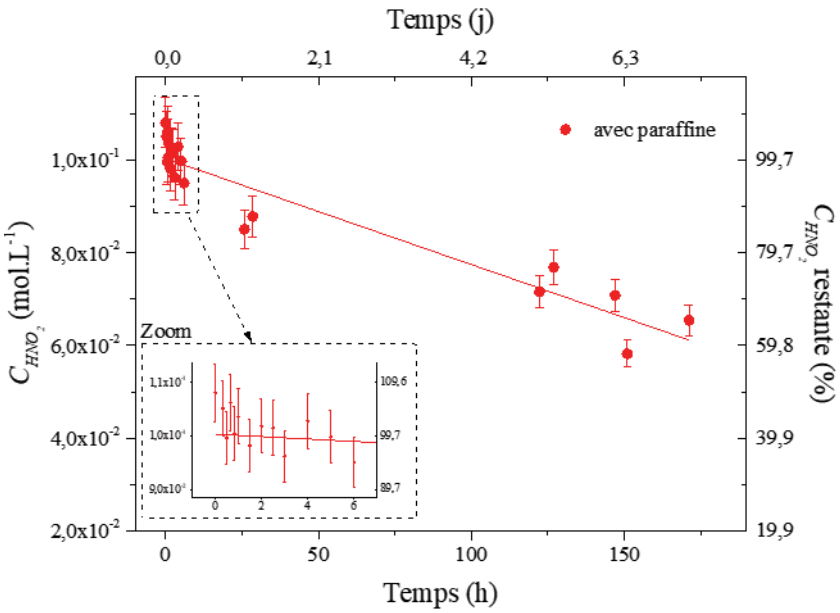


Figure 0-3. Evolution de la concentration en HNO_2 obtenue dans une solution de HNO_3 2 mol.L^{-1}, après pré-dissolution de 1,9 g de Cu dans HNO_3 2,33 mol.L^{-1}, à température ambiante en présence d'huile de paraffine.

La concentration initiale mesurée en acide nitreux est de $(1,0 \pm 0,1)\times10^{-1}$ mol.L^{-1} en présence d'huile de paraffine alors que la concentration théorique en catalyseur, calculée par Marc *et al.* [8], est de $1,2 \times 10^{-1}$ mol.L^{-1}. Cet accord entre les deux valeurs suggère encore une fois que l'acide nitreux pourrait être le catalyseur de la réaction de dissolution. La diminution linéaire de C_{HNO_2} est observée et le critère de stabilité est atteint au bout de 66 heures. En conclusion, la stabilité du catalyseur pour une concentration de HNO_3 comprise entre 2 et 4 mol.L^{-1} est relativement limitée en raison de la saturation du milieu en espèces azotées (HNO_2, NO et NO_2). Cette saturation est due à la valeur élevée du facteur d'avancement de la réaction de dissolution du cuivre X = 0,86. C'est pourquoi, lors de la dissolution des monocristaux (hkl)-7 en conditions catalysées dans HNO_3 2 mol.L^{-1} à température ambiante, la valeur de X a été augmentée à 0,96 afin de limiter la concentration en catalyseur et donc sa décomposition.

I.11.b. Stabilité des solutions de HNO_3 2 mol.L^{-1} à X = 0,96

La dissolution d'échantillons monocristallins orientés de UO_2 a été étudiée en suivant le relâchement de l'uranium en solution à travers des analyses élémentaires effectuées par ICP-MS ou ICP-AES. Dans les conditions retenues (HNO_3 2 mol.L^{-1}, X = 0,96), la masse de cuivre

dissoute est de 0,5 g dans 250 mL de HNO_3 2,08 mol.L^{-1}. Les tests de dissolution ont été réalisés sur une période de 4 jours pour les monocristaux (hkl)-7 (**Figure 0-4**.).

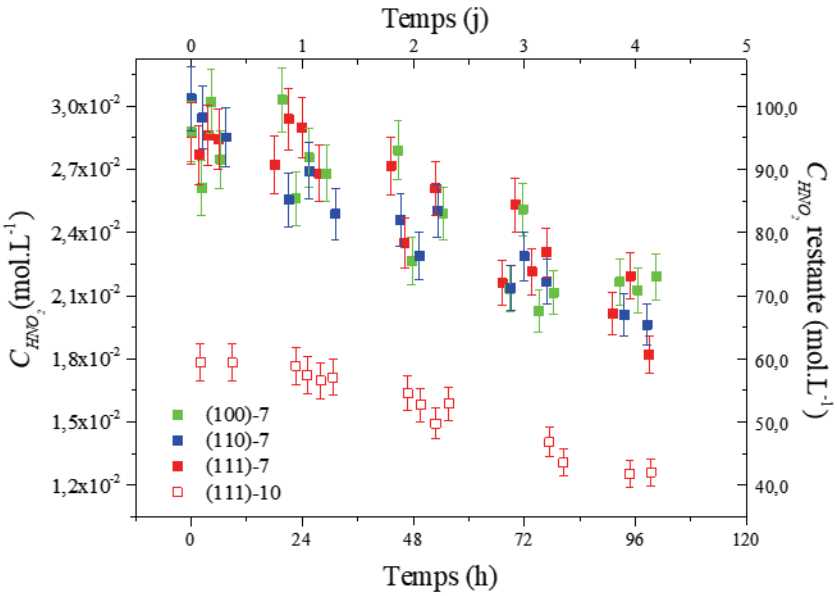


Figure 0-4. Evolution de la concentration en HNO_2 obtenue dans une solution de HNO_3 2 mol.L^{-1} lors de la dissolution des échantillons (hkl)-7 et (111)-10, après pré-dissolution de 0,5 g de cuivre dans HNO_3 2,08 mol.L^{-1}, à température ambiante et en présence d'huile de paraffine.

D'après ces résultats, il apparaît que pour les échantillons (hkl)-7, la concentration initiale en acide nitreux s'établit à $(2,9 \pm 0,1)\times10^{-2}$ mol.L^{-1} alors que la concentration calculée en catalyseur a été évaluée à $3,1\times10^{-2}$ mol.L^{-1} [8]. De nouveau, une décroissance linéaire est observée au cours du temps quelle que soit l'expérience ; le critère de stabilité étant atteint 2 jours après le début du test. Dans ces conditions, les vitesses de dissolution des monocristaux ont été mesurées uniquement au cours des 2 premiers jours. Les évolutions de la concentration en HNO_2 déterminées au cours des trois expériences de dissolution sont similaires, ce qui a permis de comparer les vitesses de dissolution et d'attribuer les variations observées uniquement à l'orientation cristalline du monocristal.

La dissolution d'un second échantillon orienté (111)-10 a été réalisée dans les mêmes conditions que celles de l'échantillon (111)-7. Cette expérience a été menée afin d'observer la répétabilité des expériences de dissolution en conditions catalysées. Malgré les précautions prises, la concentration initiale en acide nitreux pour ce nouvel essai est de $(1,7 \pm 0,1)\times10^{-2}$ mol.L^{-1}, soit une baisse d'environ 38 % par rapport aux trois expériences précédentes. L'une des raisons avancées est la plus forte agitation mécanique appliquée lors de la dissolution du cuivre pour l'essai (111)-10, ce qui a pu favoriser le dégazage des NO_X dissous et donc entrainer la décomposition rapide de l'acide nitreux selon la réaction **Eq. 0-1**. Cette

expérience révèle l'instabilité des solutions fortement chargées en espèces catalytiques et ainsi la nécessité de suivre l'évolution de la concentration en acide nitreux et en catalyseur pour chaque expérience de dissolution. Néanmoins, une vitesse de dissolution de l'échantillon monocristallin a pu être déterminée au cours des 2 premiers jours des tests de dissolution, période pour laquelle le critère de stabilité a été vérifié.

I.12. Impact de l'orientation cristalline sur la vitesse de dissolution macroscopique

La dissolution catalysée des échantillons monocristallins orientés a été réalisée dans les conditions citées précédemment (HNO_3 2 mol.L^{-1} ou 4 mol.L^{-1}, $X = 0{,}96$, température ambiante) afin d'étudier l'impact de l'orientation cristalline sur l'évolution topographique de la surface ainsi que sur les vitesses de dissolution en régime catalysé.

I.12.a. Description de l'évolution topographique des surfaces orientées

Tous les échantillons dissous dans cette partie sont initialement polis : ainsi leur surface initiale est considérée comme étant égale à leur surface géométrique $S_{géo}$ (m²). Par ailleurs, compte tenu de la durée des expériences de dissolution catalysée et de l'instabilité du milieu nitrique chargé en catalyseur, la caractérisation de la surface a été effectuée uniquement en fin d'expérience.

I.12.a.i. Description de la topographie de surface après dissolution

A la fin de la dissolution, les échantillons ont été nettoyés, séchés puis observés par MEB. La compilation de 25 images adjacentes enregistrées à un grandissement ×1000 a été réalisée (**Figure 0-5**). Chaque image compilée correspond à une superficie moyenne d'échantillon de 0,25 mm², ce qui renseigne sur la topographie globale de l'échantillon.

A cette échelle, quelques rares puits de corrosion ont été observés sur la surface orientée (100), tandis qu'aucun n'a été observé pour la surface orientée (110). En revanche, les deux faces orientées (111) présentent une densité élevée de puits de corrosion triangulaires. Ces puits de corrosion semblent, à cette échelle d'observation, plus étendus et moins profonds pour l'échantillon (111)-9 que pour l'échantillon (111)-7 (**Figure 0-5c** et **d**).

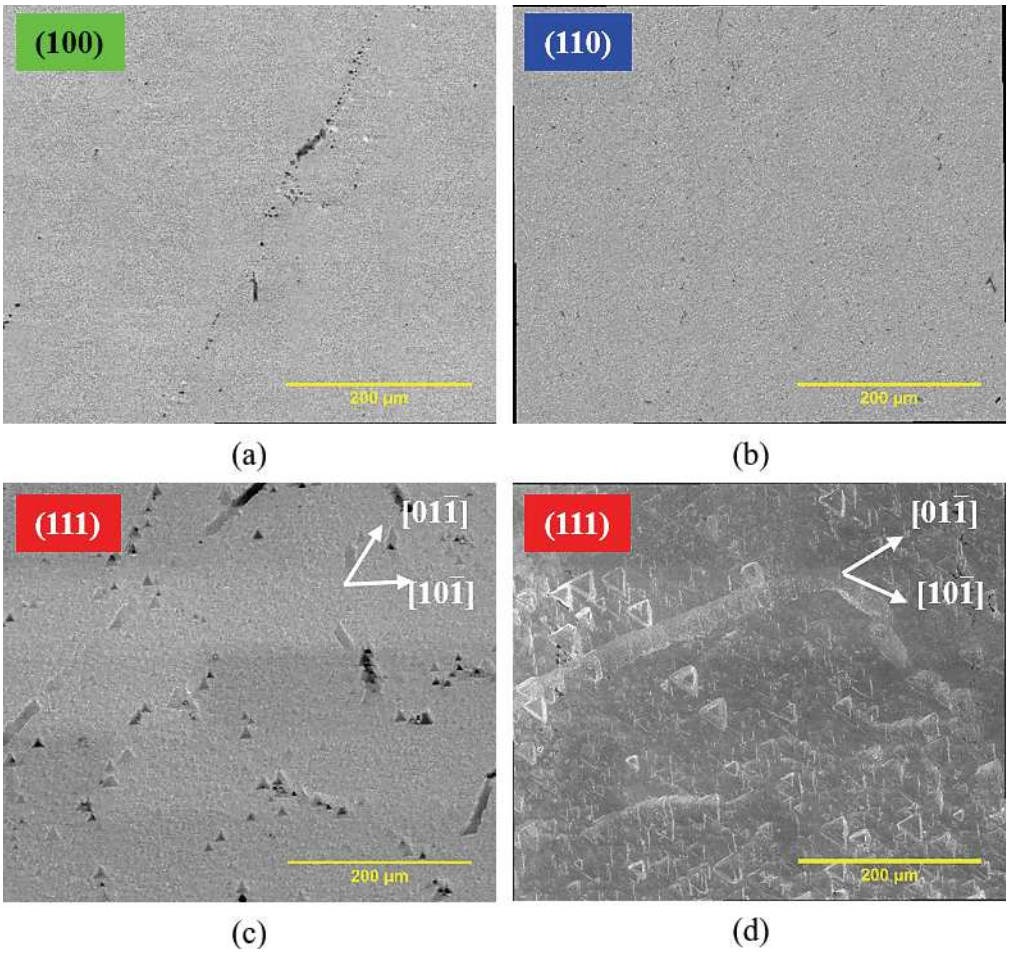


Figure 0-5. Images MEB compilées (× 1000) à la fin de la dissolution catalysée à température ambiante dans HNO_3 2 mol.L^{-1}et $X = 0{,}96$ pour les échantillons (a) (100)-7, (b) (110)-7, (c) (111)-7 et dans HNO_3 4 mol.L^{-1}et $X = 0{,}86$ pour l'échantillon (d) (111)-9.

De plus, la dissolution de l'échantillon (111)-7 dans HNO_3 2 mol.L^{-1} et pour $X = 0{,}96$ (**Figure 0-5c**), conduit à la présence de puits de corrosion qui paraissent alignés le long de rayures de polissage ou de lignes courbes, ce qui pourrait révéler la présence de défauts cristallins étendus au sein du matériau. La dissolution de l'échantillon (111)-9 dans HNO_3 4 mol.L^{-1} et pour $X = 0{,}86$ (**Figure 0-5d**), présente une distribution spatiale plus homogène des puits de corrosion triangulaires . Pour rappel, la présence de défauts structuraux étendus a été observée quelle que soit l'orientation cristalline des échantillons polis (**Figure II-13**). Ainsi, la différence de topographie développée entre les surfaces orientées (100), (110) et (111) laisse supposer une différence, d'une part, de réactivité des surfaces orientées et d'autre part, de la nature des sites préférentiels de dissolution. Les images réalisées à plus forts grandissements d'une zone d'intérêt de la surface (100) en fin de la dissolution sont présentées sur la **Figure 0-6**.

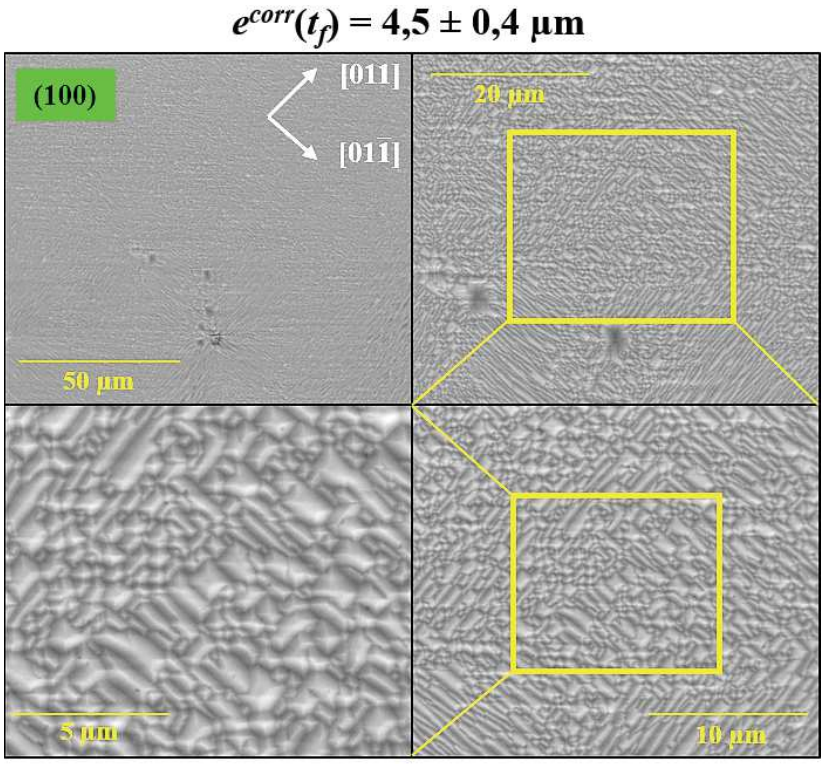


Figure 0-6. Images MEB-SE de la surface orientée (100) enregistrées pour plusieurs grandissements (×1000 ; ×2500 ; ×5000 et ×10000) après 4 jours de dissolution en conditions catalysées (HNO_3 2 mol.L^{-1}, X = 0,96), $e^{corr}(t_f)$ = 4,5 µm.

Comme cela a été mentionné dans le **Chapitre III**, la surface (100) apparaît couverte d'un ensemble de pyramides à base carrée plus ou moins déformée à la fin des expériences de dissolution réalisées en milieu nitrique « standard ». De même, les côtés de la base des pyramides sont orientés suivant les directions [011] et [01$\bar{1}$] tandis que les faces de pyramides sont orientées selon les plans (111) et (110). Cependant, une plus forte irrégularité des pyramides est observée, en particulier à proximité des rares puits de corrosion formés. En effet, la base de nombreuses pyramides s'allonge dans l'une ou l'autre des directions [011] et [01$\bar{1}$] pour adopter une forme rectangulaire. Les rares puits de corrosion présents ont une morphologie de pyramide à base carrée inversée et pivotée d'un angle de 45° par rapport aux pyramides formées à la surface. Les faces des puits de corrosion ont une orientation cristalline (111) comme c'est le cas des surfaces formées au cours de la dissolution de l'échantillon (100)-6, ayant initialement subi des indentations FIB (**Figure III-31**).

Les images réalisées à plus forts grandissements d'une zone d'intérêt de la surface (110) en fin de dissolution sont représentées sur la **Figure 0-7**.

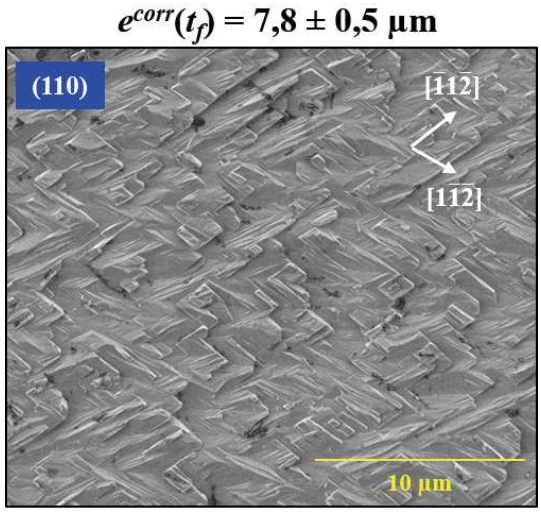


Figure 0-7. Image MEB-SE de la surface orientée (110) enregistrée à un grandissement × 5000 après 4 jours de dissolution en conditions catalysées (HNO_3 2 mol.L^{-1}, X = 0,96), $e^{corr}(t_f)$ = 7,8 µm.

Comme cela a été précédemment observé pour le milieu nitrique « standard », la dissolution catalysée de cette surface orientée révèle une topographie particulière constituée de marches en chevrons. Les bords des chevrons suivent également les directions [$\bar{1}$1$\bar{2}$] et [1$\bar{1}\bar{2}$].

Les images réalisées pour de plus forts grandissements d'une zone d'intérêt de la surface (111)- 7 à la fin de la dissolution catalysée sont représentées sur la **Figure 0-8**. A faible grandissement, les puits de corrosion semblent toujours adopter une forme de triangle équilatéral. Les bords des triangles sont orientés suivant les directions [$\bar{1}$10], [01$\bar{1}$] et [10$\bar{1}$]. Cependant, sur l'image enregistrée au plus fort grandissement (× 10000), les arêtes du puits de corrosion apparaissent comme étant déformées en leur centre et les faces latérales ne sont pas lisses. Au fond du puits apparaît nettement la forme géométrique qui, en s'agrandissant progressivement vers la surface, forme le puits de corrosion. Il s'agit d'un triangle déformé.

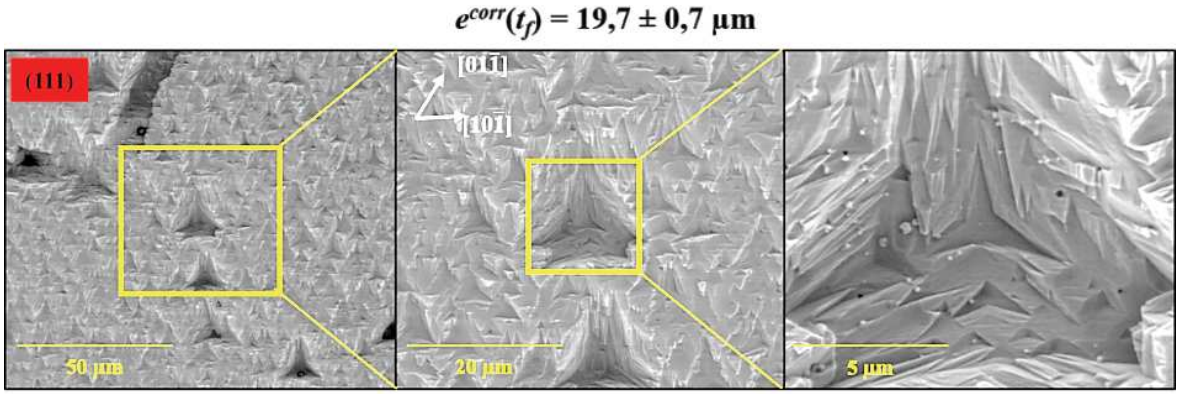


Figure 0-8. Images MEB-SE de la surface orientée (111)-7 enregistrées à plusieurs grandissements (× 1000 ; × 2500 et × 10000) après 4 jours de dissolution en conditions catalysées (HNO_3 2 mol.L^{-1}, X = 0,96), $e^{corr}(t_f)$ = 19,7 µm.

L'échantillon (111)-9, dont la dissolution a été réalisée dans HNO_3 4 mol.L^{-1} pour X = 0,86 durant 6 heures, et la cinétique a été suivie par ombroscopie optique, présente une topographie finale sensiblement différente (**Figure 0-9**). Dans de telles conditions expérimentales, la surface de l'échantillon présente des puits de corrosion triangulaires dont le fond est plat et les bords demeurent rectilignes. Les côtés des triangles équilatéraux suivent les trois directions [$\bar{1}$10], [01$\bar{1}$] et [10$\bar{1}$]. **L'observation plus précise des bords du puits laisse apparaitre la présence de chevrons semblables à ceux développés par la surface orientée (110)**. Même si cela est moins visible, l'échantillon (111)-7 présente ces mêmes chevrons, même s'ils sont moins bien définis.

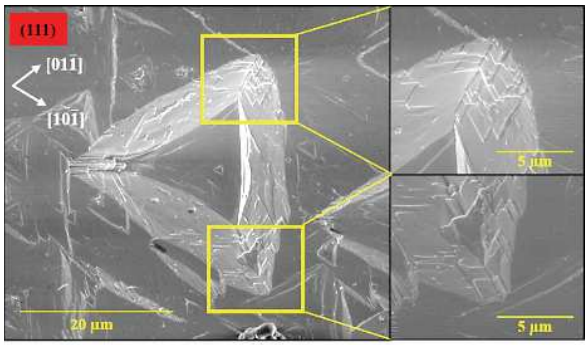


Figure 0-9. Images MEB-SE de la surface orientée (111)-9 enregistrées à plusieurs grandissements (× 2500 et × 10000) après 6 heures de dissolution en conditions catalysées (HNO_3 4 mol.L^{-1}, X = 0,86), $e^{corr}(t_f)$ = 3,5 µm.

Comparativement, les topographies d'équilibre de chaque surface orientée, développées en conditions catalysées sont semblables à celles observées en milieu nitrique standard (**Figure III-1**). Ainsi, **l'orientation initiale influence fortement la topographie développée quelles que soient les conditions de dissolution.**

I.12.a.ii. Evolution des paramètres topographiques en conditions de dissolution catalysée

En fin de dissolution, des images inclinées par MEBE-SE ont été également enregistrées afin de pouvoir reconstruire en 3D la surface de zones d'intérêt. Les reconstructions réalisées avec le logiciel MeX Alicona® pour les surfaces orientées en fin de dissolution catalysée sont présentées sur la **Figure 0-10**. Les paramètres topographiques tels que la rugosité arithmétique (S_a en nm), la hauteur maximale entre le plus haut sommet et la vallée la plus profonde (S_z en µm), ou encore le rapport d'aire interfaciale développée (*Sdr* en %), définis dans le **Chapitre II**, ont été déterminés à partir de ces reconstructions 3D (**Tableau 0-2**).

Tableau 0-2. Aire de la surface orientée ($S_{géo}$ en m²) déterminée par le logiciel ImageJ. Paramètres de texture : rugosité arithmétique (S_a en nm) ; hauteur maximale (S_z en µm) ; rapport d'aire interfaciale développée (*Sdr* en %) et aire corrigée de la surface orientée (S_{corr} en m²) déterminés par reconstruction 3D après dissolution (t_f).

Echantillons	$S_{géo}$ (m²)	$S_a(t_f)$ (nm)	$S_z(t_f)$ (µm)	$Sdr(t_f)$ (%)	$S_{corr}(t_f)$ (m²)
(100)-7	$(1,6 \pm 0,2) \times 10^{-5}$	90 ± 5	1,0	45 ± 2	$(2,3 \pm 0,2) \times 10^{-5}$
(110)-7	$(8 \pm 1) \times 10^{-6}$	120 ± 5	1,1	38 ± 2	$(1,1 \pm 0,1) \times 10^{-5}$
(111)-7	$(1,2 \pm 0,1) \times 10^{-5}$	350 ± 20	4,0	17 ± 1	$(1,4 \pm 0,1) \times 10^{-5}$
(111)-9*	$(2,4 \pm 0,3) \times 10^{-6}$	680 ± 40	9,7	22 ± 1	$(2,9 \pm 0,3) \times 10^{-6}$
(111)-10	$(1,3 \pm 0,1) \times 10^{-5}$	/	/	17 ± 1	$(1,6 \pm 0,2) \times 10^{-5}$

*sans enrobage

Le **Tableau 0-2** met en évidence que, même si le rapport d'aire interfaciale développée (*Sdr*) diffère d'une orientation à l'autre, les surfaces corrigées (S_{corr}) en fin de dissolution pour l'ensemble des échantillons :

- sont du même ordre de grandeur pour toutes les orientations de surfaces,
- sont très proches des surfaces géométriques initiales.

Ainsi, **la quantité de surface en contact avec le milieu de dissolution ne constitue pas un facteur majeur affectant les cinétiques de dissolution**.

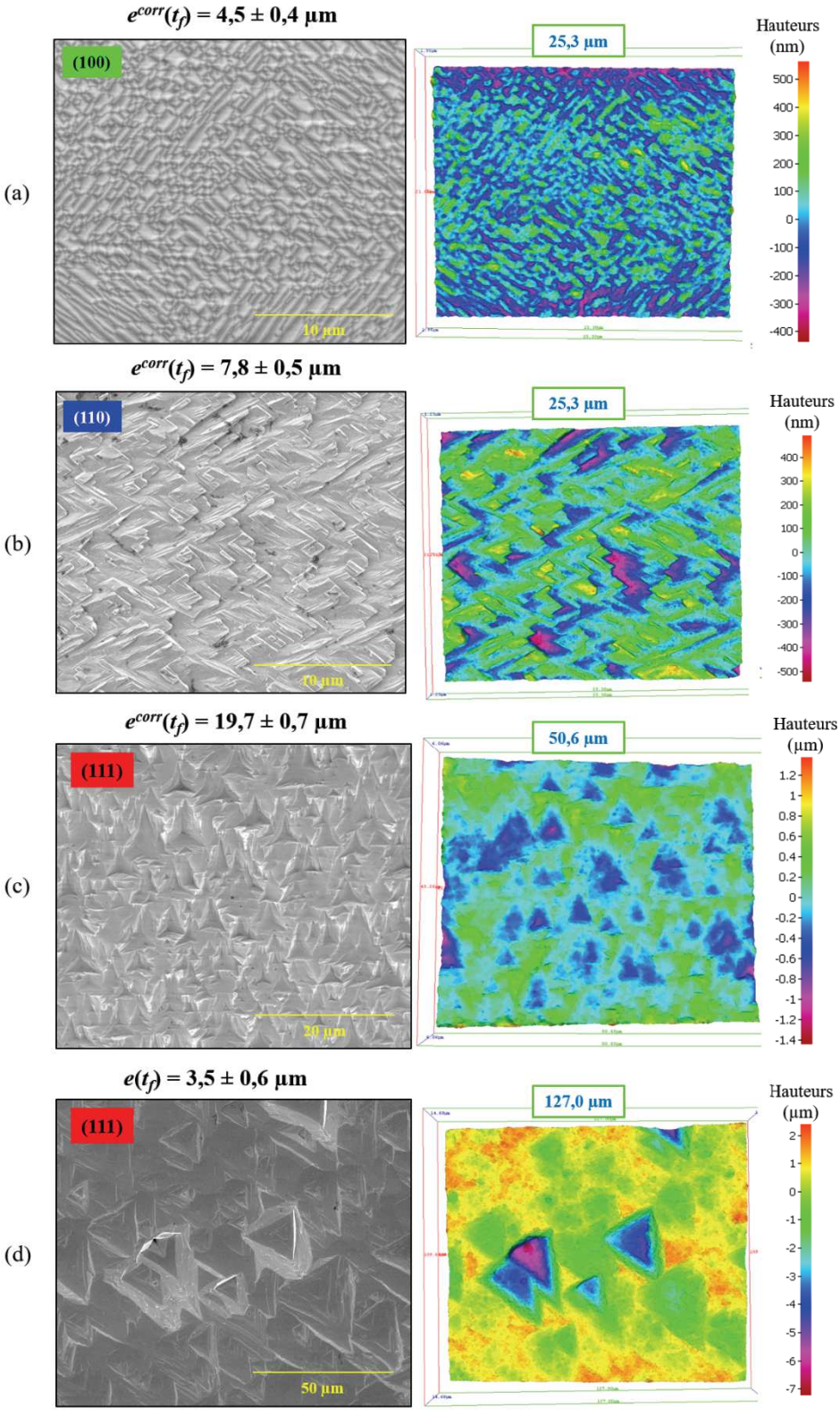


Figure 0-10. Reconstructions 3D de zones représentatives de la surface développée en fin de dissolution à température ambiante dans HNO_3 2 mol.L^{-1}et $X = 0,96$ pour les échantillons (a) (100)-7, (b) (110)-7, (c) (111)-7 et dans HNO_3 4 mol.L^{-1}et $X = 0,86$ pour l'échantillon (d) (111)- 9.

La **Figure 0-11** présente les valeurs des paramètres topographiques mesurés pour les trois échantillons (hkl)-7 en fonction de l'épaisseur dissoute $e^{corr}(t_f)$ à la fin de la dissolution, *i.e.* en fonction d l'avancement de la dissolution. L'épaisseur de surface dissoute (cf. **Eq. II-9**) est déterminée à partir de la concentration d'uranium dans le milieu à la fin de la dissolution et de la surface corrigée de chaque échantillon.

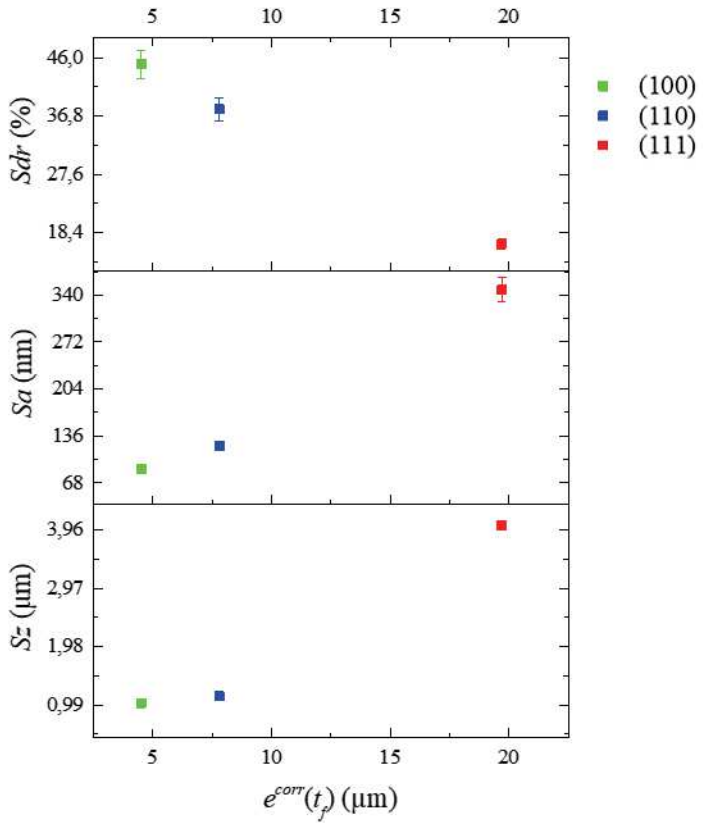


Figure 0-11. Paramètres topographiques déterminés à partir de reconstructions 3D obtenues avec le logiciel MeX Alicona® en fonction de l'épaisseur dissoute corrigée $e^{corr}(t_f)$ à la fin de la dissolution (4 jours) : rapport d'aire interfaciale développée (*Sdr*), rugosité arithmétique (S_a) et hauteur maximale de la surface (S_z).

Tout d'abord, il est important d'observer que la surface orientée (111) présente une épaisseur dissoute corrigée, en fin d'expérience, près de 4 fois supérieure à celle de la surface orientée (100) et de 2,5 fois supérieure à celle de la surface orientée (110). Cette différence de réactivité sera discutée, par la suite, dans ce chapitre.

Néanmoins, l'échantillon (111)-7 présente le rapport d'aire interfaciale développée le plus faible, autour de 17 % contre respectivement 45 % et 38 % pour les surfaces orientées (100) et (110). D'autre part, l'échantillon (111)-7 présente des différences de hauteurs importantes entre le fond des puits de corrosion et la hauteur moyenne du reste de la surface (**Figure 0-10 (c)**) comme le montrent les valeurs des paramètres S_a et S_z. Les deux autres

orientations présentent une surface plus homogène en hauteur (**Figure 0-10 (a)** et **(b)**) ce qui se traduit par de faibles valeurs de S_a et de S_z (**Figure 0-11**). Cette observation permet d'affirmer que le développement de nombreux puits de corrosion sur la surface orientée (111) ne se traduit pas par une augmentation forte de l'aire de l'interface solide/solution. Si l'aire de l'interface développée par la surface (111) n'est pas significativement plus grande que celle développée par les surfaces (100) et (110), sa réactivité doit être plus élevée puisque dans les mêmes conditions de dissolution catalysée, l'épaisseur dissoute est supérieure d'un facteur 2,5 à 4.

La surface d'orientation (111) apparait plus réactive dans les conditions de dissolution catalysée que la surface (110) et encore plus que la surface (100). Cette conclusion est étayée par l'observation de la formation de surfaces orientées (110) sur les bords des puits de corrosion triangulaires (**Figure 0-9**). Ce résultat n'est pas en accord avec les données de la littérature concernant le composé isostructural CaF_2 [10]. En effet, les études de dissolution réalisées pour CaF_2 montrent que la surface orientée (111) est plus stable que les surfaces (100) et (110). Néanmoins, les conditions de dissolution dans lesquelles ces études ont été menées sont nettement différentes et le mécanisme contrôlant le relâchement des éléments Ca et F en solution ne repose pas, dans le cas de CaF_2, sur une réaction d'oxydoréduction à l'interface solide/solution comme cela est le cas pour la dissolution de UO_2 [11]–[14].

I.12.b. Impact de l'orientation cristalline sur les vitesses macroscopiques en conditions catalysées

Dans cette partie, les résultats de dissolution catalysée des expériences (hkl)-7 sont exposés et comparés à ceux obtenus en conditions nitriques « standard » pour les échantillons (hkl)-1.

Pour ces trois expériences, la dissolution a été suivie à l'échelle macroscopique par la mesure de la concentration en uranium dissous par ICP-MS et ICP-AES. Les pertes de masse en uranium ont été normalisées par la surface corrigée $S_{corr}(t)$ (m²) (cf. **Eq. II-9**) et par la fraction massique de l'uranium au sein de UO_2. L'évolution des pertes de masse normalisées corrigées et des épaisseurs dissoutes équivalentes sont reportées sur la **Figure 0-12** pour les trois orientations en conditions catalysées et en conditions standard. La durée des expérimentations réalisées en conditions catalysées est plus courte que celles réalisées en conditions standard en raison de l'instabilité des espèces azotées initialement présentes en concentration importante (*i.e.* $2{,}9 \times 10^{-2}$ mol.L^{-1}).

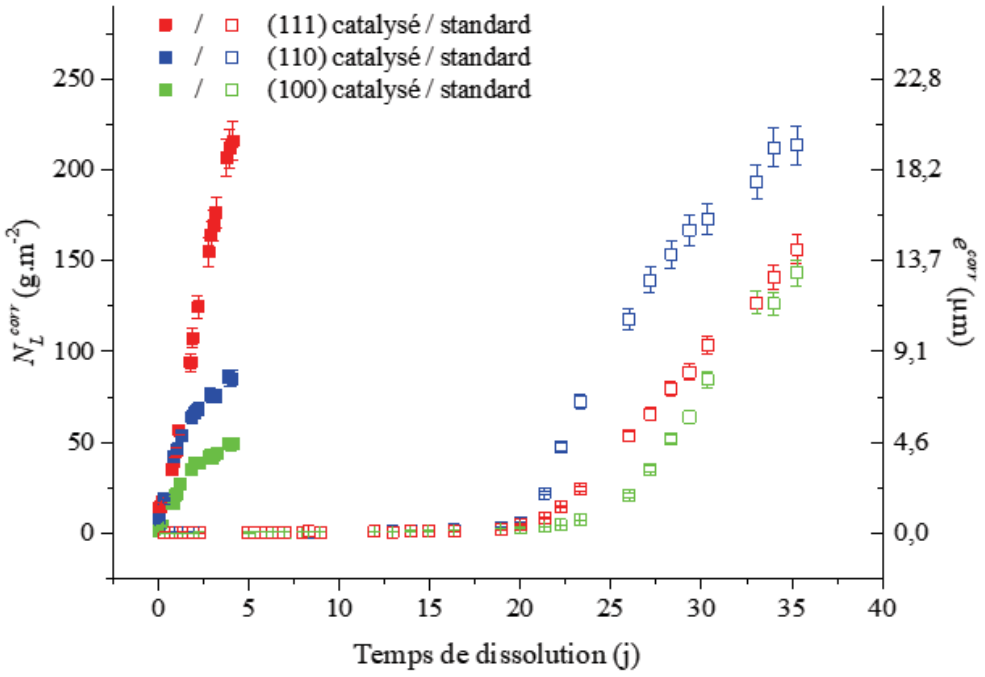


Figure 0-12. Evolution de la perte de masse normalisée par la surface corrigée $N_L^{corr}(t)$ et de l'épaisseur dissoute $e^{corr}(t)$ pour les trois monocristaux orientés (hkl)-1 dans une solution de HNO_3 2 mol.L^{-1} à température ambiante (□) et pour les trois monocristaux orientés (hkl)-7 dans une solution de HNO_3 2 mol.L^{-1} à température ambiante en présence de catalyseur (avec $X = 0{,}96$) (■).

Un seul régime cinétique est observable en conditions catalytiques contrôlées (**Figure 0-12**) alors que deux régimes cinétiques se succèdent dans les conditions standard. Cette différence a donc été attribuée à la présence de catalyseur dès le début de la dissolution. Ainsi, les espèces catalytiques sont produites à l'interface solide/solution durant le régime non-catalysé.

Les expériences de dissolution en conditions catalytiques permettent ainsi de déterminer des vitesses de dissolution spécifiques à chaque orientation cristalline, $R_{L,2}^{corr}(U)$ (g.m^{-2}.j^{-1}) et $R_{R,2}^{corr}(U)$ (µm.j^{-1}) en régime catalysé (**Figure 0-13**).

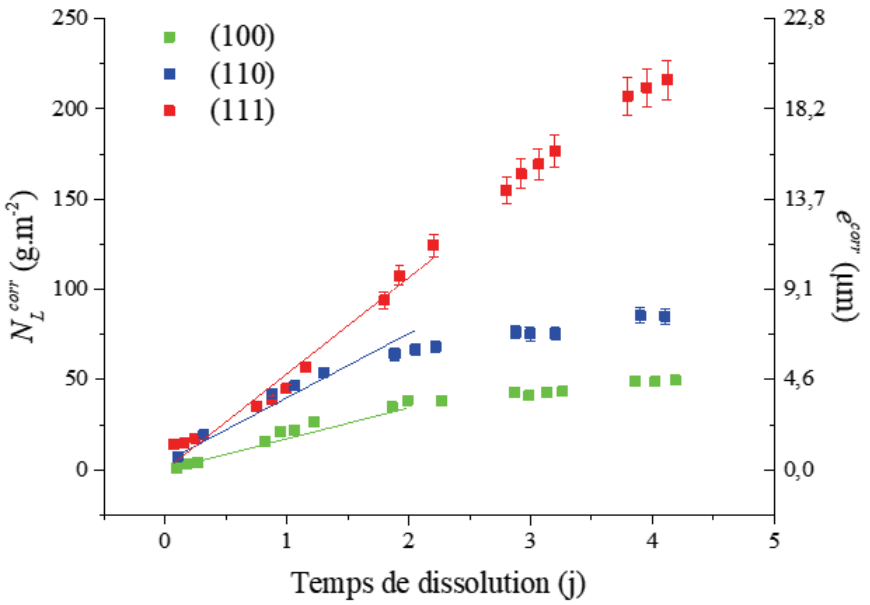


Figure 0-13. Evolutions des pertes de masse normalisées $N_L^{corr}(t)$ (axe vertical gauche) et des épaisseurs dissoutes corrigées $e^{corr}(t)$ (axe vertical droit) relevées lors de la dissolution des trois monocristaux orientés (hkl)-7 dans une solution de HNO_3 2 mol.L^{-1} à température ambiante, en présence de catalyseur (X = 0,96).

D'après les résultats reportés sur la **Figure 0-13**, au régime cinétique linéaire initial succède un ralentissement du relâchement d'uranium en solution à partir de 2 jours pour les surfaces (100) et (110). Ce phénomène n'est pas observé pour la surface orientée (111). Deux hypothèses sont formulées pour expliquer un tel ralentissement. La première repose sur l'impact de la diminution de la concentration en acide nitreux dans le milieu nitrique après 2 jours, qui pourrait traduire une diminution de la concentration de catalyseur (**Figure 0-4**). La seconde repose sur l'évolution de la réactivité des surfaces orientées, en lien avec la disparition des défauts de surface et la révélation d'une topographie de surface plus stable qu'en début de dissolution. La **Figure 0-13** permet d'illustrer l'impact de l'orientation cristalline sur la vitesse de dissolution en régime catalysé et donc de comparer la réactivité des surfaces. Les vitesses de dissolution $R_L^{corr}(U)$ et les vitesses de retrait normal $R_R^{corr}(U)$ mesurées au cours des 2 premiers jours sont récapitulées dans le **Tableau 0-3**.

Tableau 0-3. Concentrations élémentaires d'uranium en solution dans le premier prélèvement C_U (mol.L^{-1}) ; vitesses de dissolution normalisées R_L^{corr}(U) et vitesses de retrait R_R^{corr}(U) calculées en considérant la surface corrigée, S_{corr}.

	(100)	(110)	(111)
C_U du 1er prélèvement (mol.L^{-1})	$(2,7 \pm 0,5) \times 10^{-7}$	$(9,1 \pm 0,5) \times 10^{-7}$	$(2,5 \pm 0,2) \times 10^{-6}$
Normalisation avec $S_{corr}(t)$			
R_L^{corr}(U) (g.m^{-2}.j^{-1})	$(17,2 \pm 1,2)$	$(35,5 \pm 3,0)$	$(53,2 \pm 5,6)$
R_R^{corr}(U) (µm.j^{-1})	$(1,57 \pm 0,11)$	$(3,24 \pm 0,27)$	$(4,85 \pm 0,51)$

Tout d'abord, la concentration en uranium dissous, dès les premières heures de dissolution, est supérieure à 5×10^{-7} mol.L^{-1}, valeur limite correspondant à la fin de la période d'induction pour les expériences réalisées en conditions nitriques « standard » (cf. **III.1.b.i**).

Ensuite, afin de s'assurer de la nature du régime cinétique pour lequel les vitesses de dissolution catalysées sont obtenues, ces dernières sont comparées à la vitesse limite de dissolution pour la réaction catalysée (cf. **Tableau II-8**). Pour rappel, au-dessus de cette vitesse limite, le régime cinétique réactionnel n'est pas assuré. Cette vitesse limite atteint $9,7 \times 10^{-5}$ mol.m^{-2}.s^{-1}, soit $3,1 \times 10^{4}$ g.m^{-2}.j^{-1}. Par conséquent, **l'accumulation de l'acide nitrique et du catalyseur au sein de la couche limite à l'interface solide/solution est négligeable dans nos conditions expérimentales.**

Les vitesses de dissolution catalysée obtenues ont été comparées à la vitesse de dissolution calculée d'après les paramètres estimés par Charlier *et al.* [15] (cf. **Eq. II-22**) pour des conditions expérimentales similaires (HNO_3 2 mol.L^{-1}, température ambiante, catalysée) avec de la poudre de UO_2. La valeur obtenue est 238 g.m^{-2}.j^{-1}, soit près de 4 fois plus élevée que la valeur mesurée pour l'échantillon monocristallin (111)-7. Cet écart peut être expliqué par la méconnaissance des propriétés solide de la poudre de UO_2 employée par Charlier telles que, la présence de défauts cristallins ou encore la tortuosité des pores pouvant soit limiter l'accessibilité de la solution à la surface des pores, soit être le lieu d'accumulation du catalyseur. Ainsi, **la comparaison des vitesses de dissolution catalysées pour différents types de solide révèle toute l'importance de la caractérisation poussée des propriétés du solide dissous**.

En ce qui concerne, la dissolution des monocristaux en régime catalysé, les vitesses de dissolution obtenues en conditions catalytiques contrôlées sont supérieures à celles obtenues en conditions standard, quelle que soit la surface orientée (**Tableau 0-4**). De plus les trois surfaces orientées présentent des vitesses de dissolution normalisées différentes selon la séquence suivante : (111) > (110) > (100). Cette séquence n'a pas été observée au cours du régime catalysé des tests de dissolution réalisés en conditions standard. Cela laisse supposer que **la**

concentration en HNO_2 du milieu, *a fortiori* celle du catalyseur, impact la vitesse de dissolution catalysée et la réactivité des surfaces orientées.

Tableau 0-4. Récapitulatif des vitesses de dissolution normalisées obtenues pour la réaction catalysée lors des expériences en conditions standard et en conditions catalytiques contrôlées et de la concentration en HNO_2 à t_0.

	(100)	(110)	(111)	
		$R_{L,2}^{corr}$(U) (g.m^{-2}.j^{-1})		$C_{HNO2}(t_0)$ (mol.L^{-1})
Conditions standard	(13,7 ± 0,6)	(14 ± 1)	(10,7 ± 0,1)	< 5 × 10^{-6}
Conditions catalytiques contrôlées	(17,2 ± 1,2)	(35,5 ± 3,0)	(53,2 ± 5,6)	(2,9 ± 0,1)×10^{-2}

En conditions standard, la concentration en HNO_2 n'a pas pu être suivie au cours de la dissolution car cette dernière était en dessous de la limite de détection de la spectroscopie UV-visible, soit inférieure à 5 × 10^{-6} mol.L^{-1}. Cependant des expériences de dissolution pour des valeurs de X différents, *a fortiori* des concentrations en HNO_2 différentes, ont été réalisées.

I.12.c. Impact de la concentration en catalyseur pour la surface orientée (111)

Compte tenu des résultats obtenus, la surface orientée (111) a été choisie pour réaliser une étude de la dépendance de la vitesse de dissolution catalysée vis-à-vis de X et donc des concentrations en HNO_2 et en catalyseur.

I.12.c.i. Expériences réalisées dans HNO_3 2 mol.L^{-1}

Suite à l'essai mené sur l'échantillon (111)-7 pour un X de 0,96 et donc une concentration d'acide nitreux de 2,9 × 10^{-2} mol.L^{-1}, une seconde expérience a été réalisée sur le monocristal (111)-10 pour un X identique mais cette fois la concentration initiale de HNO_2 s'est révélé être de 1,7 × 10^{-2} mol.L^{-1}. Ainsi une valeur de X apparent a été estimée à 0,98. Lors de ces deux essais, la dissolution a été suivie macroscopiquement par analyse élémentaire de l'uranium en solution (ICP-MS et ICP-AES) (**Figure 0-14**). La surface corrigée a été déterminée à l'aide du rapport de l'aire interfaciale (*Sdr*) déterminé pour l'échantillon (111)-7.

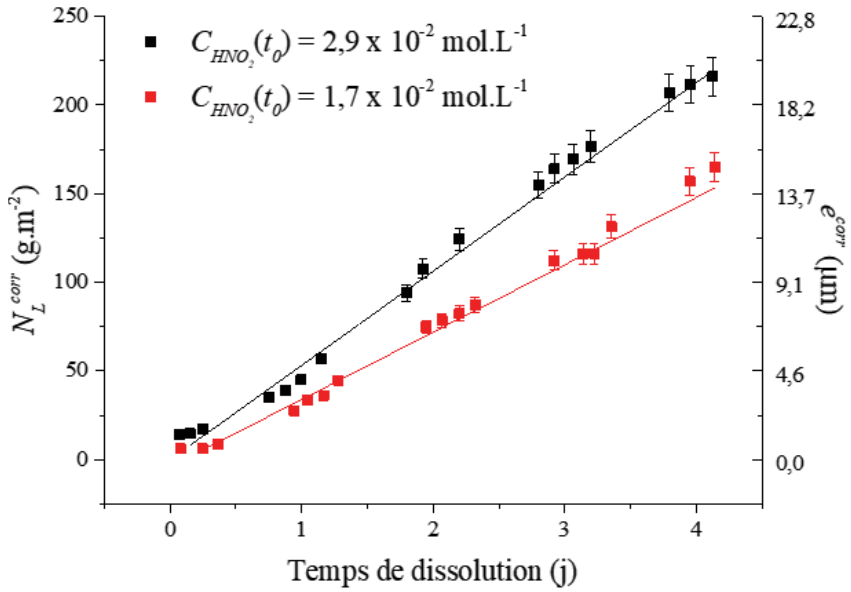


Figure 0-14. Evolutions des pertes de masse normalisées $N_L^{corr}(t)$ (axe vertical gauche) et des épaisseurs dissoutes corrigées $e^{corr}(t)$ (axe vertical droit) relevées lors de la dissolution des monocristaux orientés (111)-7 et (111)-10 dans HNO_3 2 mol.L^{-1} à température ambiante en présence d'une concentration initiale en acide nitreux de 2,9 × 10^{-2} (noir), X = 0,96 et de 1,7 × 10^{-2} mol.L^{-1} (rouge), X = 0,98.

Les vitesses de dissolution normalisées ont été déterminées sur l'ensemble de l'expérience en raison de la persistance du régime linéaire. La valeur mesurée de 38,0 ± 1,0 g.m^{-2}.j^{-1} pour l'échantillon (111)-10 est inférieure à celle relevée pour l'échantillon (111)-7, *i.e.* 53,1 ± 2,1 g.m^{-2}.j^{-1}. **Cette différence de vitesse permet de souligner l'impact de la concentration en acide nitreux sur les vitesses de dissolution de la surface orientée (111)**. L'évolution des vitesses de dissolution normalisées en fonction de la concentration en acide nitreux au sein du milieu homogène sera discutée par la suite.

I.12.c.ii. Expérience réalisée dans HNO_3 4 mol.L^{-1}

L'impact de la concentration en catalyseur et de la concentration en HNO_3 du milieu a également été étudié lors du suivi de la dissolution de l'échantillon (111)-9 par ombroscopie optique. L'expérience a eu lieu dans HNO_3 4 mol.L^{-1} à température ambiante pour un facteur X de 0,86, *i.e.* pour une concentration de HNO_2 initiale de 1,8 × 10^{-1} mol.L^{-1}, et une durée de 6 heures. Comme cela a été souligné précédemment, la concentration en acide nitreux peut être considérée comme stable dans de telles conditions (cf. **I.11.a.i**). Par cette technique expérimentale il a été possible de suivre en temps réel le retrait normal de la surface orientée (111) initialement lisse et ainsi d'accéder à l'évolution de l'épaisseur dissoute $e(t)$ (µm) (**Figure 0-15**).

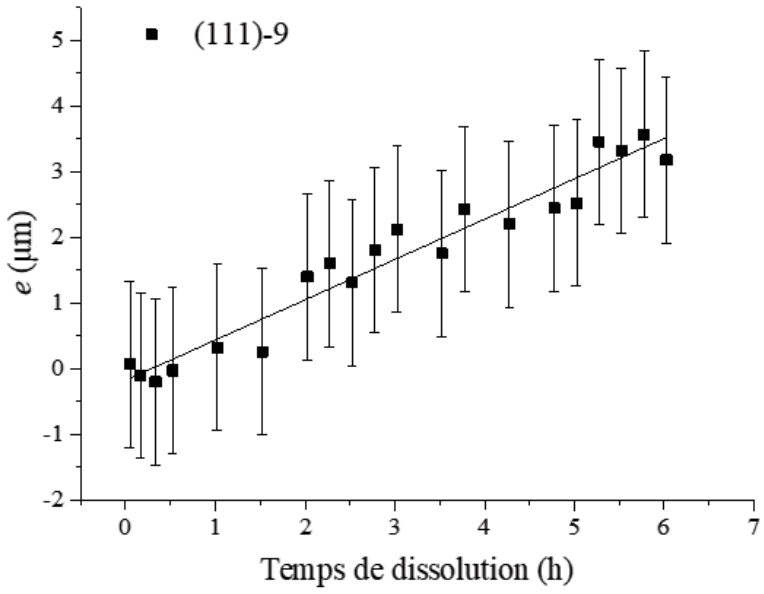


Figure 0-15. Evolution de l'épaisseur dissoute relevée lors de la dissolution de l'échantillon (111)-9 dans HNO_3 4 mol.L^{-1} à température ambiante, X = 0,86 et pour une concentration d'acide nitreux initiale égale à 1,8 × 10^{-1} mol.L^{-1}.

La vitesse de retrait normal de cette surface orientée est de 0,61 ± 0,04 µm.h^{-1} soit une valeur de vitesse de dissolution normalisée de 161 ± 11 g.m^{-2}.j^{-1}. Cette valeur est 3 fois plus élevée que celle de l'échantillon (111)-7 et près de 4 fois plus élevée que celle de l'échantillon (111)-10. Cependant **la vitesse mesurée par ombroscopie sur cet échantillon (111)-9 est sous-estimée car l'attaque de la surface (111) intervient essentiellement par piqûres et à travers le développement de puits de corrosion, et donc pas par retrait normal homogène de la surface**. La matière dissoute au sein des puits de corrosion n'est donc pas prise en compte dans l'estimation de l'épaisseur dissoute en ombroscopie. Compte-tenu des dimensions des puits de corrosion, cette quantité de matière est probablement non négligeable mais reste difficile à estimer (**Figure 0-9**).

I.12.c.iii. Conclusion

L'évolution des vitesses de dissolution catalysées $R_{L,2}^{corr}(U)$ et $R_{R,2}^{corr}(U)$ obtenues pour les échantillons orientés polis est représentée en fonction de la valeur de X et de la concentration en acide nitreux initiale au sein du milieu homogène (**Figure 0-16**).

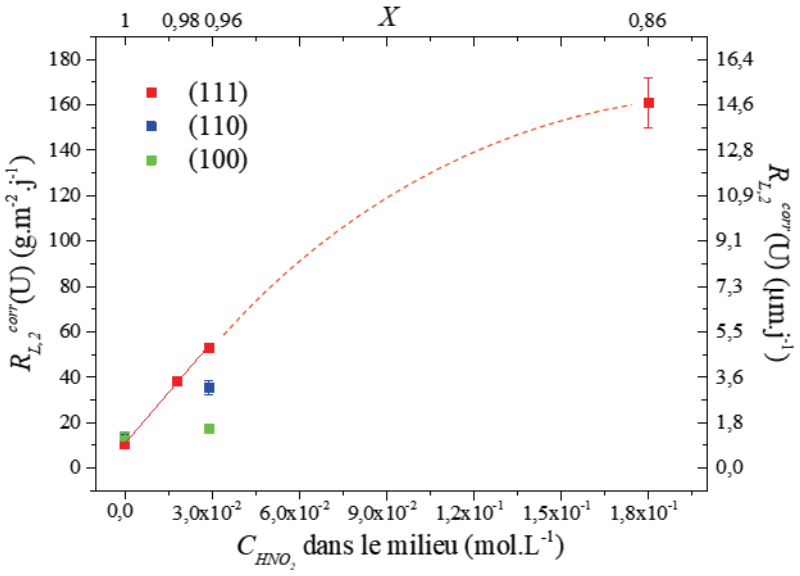


Figure 0-16. Variation des vitesses de dissolution normalisées par la surface corrigée de la réaction catalysée en fonction de la concentration d'acide nitreux au sein du milieu nitrique et du facteur *X* pour l'ensemble des échantillons orientés lisses.

Il apparaît que, pour les faibles concentrations en acide nitreux testées (< 3×10^{-2} mol.L^{-1}), **les vitesses de dissolution normalisées de la surface orientée (111) augmentent linéairement en fonction de la concentration d'acide nitreux (*a fortiori* en catalyseur) au sein du milieu nitrique homogène.** La vitesse de dissolution obtenue par ombroscopie optique pour une concentration en acide nitreux de $1,8 \times 10^{-1}$ mol.L^{-1} diverge légèrement de la tendance linéaire observée. Toutefois, comme cela a été mentionné précédemment, cette vitesse est probablement sous-estimée. Des expériences de dissolution complémentaires, menées en conditions catalysées contrôlées pour d'autres valeurs de *X* et donc d'autres concentrations en acide nitreux sont nécessaires afin de conforter la tendance linéaire observée pour la surface (111) et d'étudier si une telle variation est également retrouvée pour les surfaces orientées (100) et (110).

I.13. Conclusion du chapitre

Dans le **Chapitre III** consacré à la dissolution en milieu nitrique standard, il a été montré que le second régime cinétique mis en évidence à partir des données expérimentales était associé à un mécanisme de dissolution catalysé. Cependant, la concentration d'acide nitreux, considéré dans ce travail comme un marqueur de la présence de catalyseur, n'avait pas pu être mesurée compte-tenu de la limite de détection de la méthode employée. C'est pourquoi, de nouvelles expériences de dissolution ont été réalisées dans un milieu contenant initialement des espèces catalytiques et de l'acide nitreux. Pour préparer ces solutions, du cuivre métallique a été totalement dissous. Ainsi, la concentration en acide nitreux initialement présent au sein du milieu, a été suivie quantitativement au cours du temps. Ces expériences avaient donc pour objectif de maintenir des conditions catalytiques lors de la dissolution des monocristaux de UO_2 et de conforter les affirmations émises au sein du précédent chapitre.

Après avoir étudié la stabilité de solutions chargées en catalyseur en présence d'huile de paraffine à l'interface solution/air, la dissolution des échantillons monocristallins a été réalisée à température ambiante dans HNO_3 4 mol.L^{-1} et pour X = 0,86 (degré d'avancement de la réaction de dissolution de 14 %) et dans HNO_3 2 mol.L^{-1} pour X = 0,96.

Lors de l'étude de la dissolution catalysée des monocristaux de UO_2, la topographie développée par chaque surface orientée est similaire à celle observée lors des expériences réalisées en conditions standard. Ainsi **le mécanisme de formation de topographie spécifique à chaque surface orientée ne dépend pas de la nature des espèces oxydantes présentes au sein du milieu nitrique**. En outre, en conditions catalytiques contrôlées, un seul régime cinétique a été observé. Il correspond au second régime observé dans les conditions standard. Ainsi, **le passage au régime catalysé résulte de la production du catalyseur en quantité suffisante lors du régime non-catalysé**. Pour chaque échantillon, la vitesse de dissolution normalisée ainsi que la vitesse de retrait ont été déterminées. Il s'avère que les vitesses de dissolution normalisées obtenues en conditions de catalyse contrôlée sont supérieures à celles obtenues pour ces mêmes orientations en conditions standard. De plus, l'orientation cristalline impacte les vitesses de dissolution en conditions catalytiques contrôlés. **La surface (111) apparaît plus réactive que les deux autres en forte présence de catalyseur ce qui est en contradiction avec les résultats obtenus en conditions standard.** Des expériences complémentaires ont permis de montrer la forte dépendance de la vitesse de dissolution de la surface orientée (111) vis-à-vis de la concentration en acide nitreux et donc en catalyseur. De plus, la topographie développée par la surface orientée, composée de puits de corrosion, pourrait

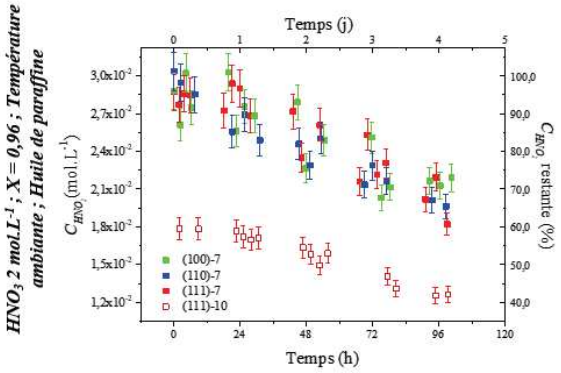
favoriser l'accumulation de catalyseur au sein des puits et se traduire par une vitesse de dissolution catalysée plus grande que celle des surfaces orientées (100) et (110). Pour vérifier cette hypothèse, des expériences de dissolution avec différentes valeurs de X sont à réaliser pour les surfaces orientées (100) et (110).

Fiche résumé du Chapitre IV

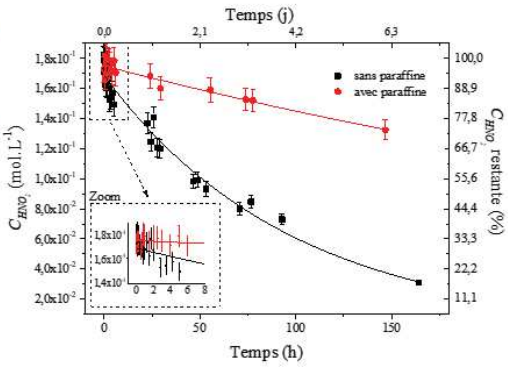
Stabilité des solutions HNO_3 concentrées en catalyseur



- ☑ $X = 1 - \tau$
- ☑ Pré-dissolution totale de Cu métallique
- ☑ Formation d'espèces azotées (le catalyseur y compris)
- ☑ Suivi de $C_{HNO2}(t)$ comme indicateur du catalyseur



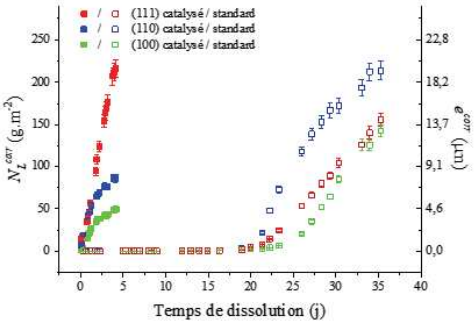
☑ Impact positif de l'huile de paraffine



- ☑ Suivi de C_{HNO2} au cours de la dissolution des monocristaux
- ☑ Critère de stabilité retenu pour le calcul des vitesses « macro » : C_{HNO2} restante ≥ 85 %

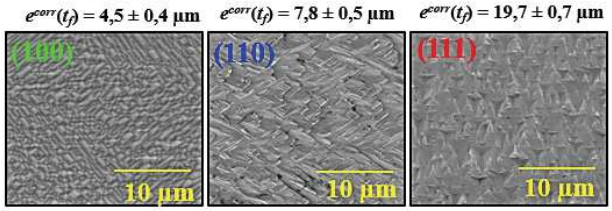
Impact de l'orientation cristalline en régime catalysé

HNO_3 2 mol.L^{-1} ; X = 0,96 ; Température ambiante ; Huile de paraffine

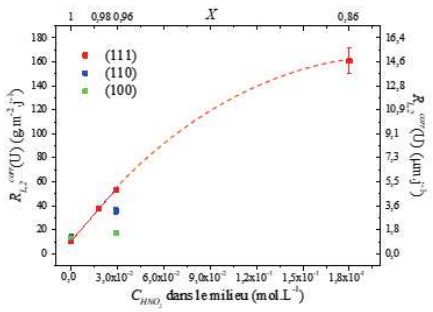


- ☑ 1 seul régime → Régime ② dans HNO_3
- ☑ Régime ② → Régime catalysé
- ☑ Séquence de réactivité au cours du régime catalysé :

(111) > (110) > (100)



☑ Topographies d'équilibre de chaque orientation



- ☑ Impact de la concentration de HNO_2 sur la vitesse de dissolution catalysée
- ☑ Tests complémentaires à faire pour (100) et (110)

Références bibliographiques

[1] F. Charlier, « Réactions autocatalytiques hétérogènes : vers le dimensionnement des réacteurs industriels de dissolution du dioxyde d'uranium », *Thèse de l'Université de Lorraine*, nov. 10, 2017.

[2] S. E. Schwartz et W. H. White, « Solubility equilibria of the nitrogen oxides and oxyacids in dilute aqueous solution », *Advances in environmental science and engineering.*, vol. 4, 1981.

[3] S. E. Schwartz et W. H. White, « Kinetics of reactive dissolution of nitrogen oxides into aqueous solution. », *Advances in environmental science and technology*, vol. 12, p. 1–116, 1983.

[4] J. Y. Park et Y. N. Lee, « Solubility and decomposition kinetics of nitrous acid in aqueous solution », *The journal of physical chemistry*, vol. 92, n° 22, 1988.

[5] J. Turnbull *et al.*, « The Effects of Cathodic Reagent Concentration and Small Solution Volumes on the Corrosion of Copper in Dilute Nitric Acid Solutions », *CORSCI*, vol. 74, n° 3, p. 326- 336, mars 2018, doi: 10.5006/2655.

[6] T. Fukasawa, Y. Ozawa, et F. Kawamura, « Generation and decomposition behavior of nitrous acid during dissolution of UO_2 pellets by nitric acid », *Nuclear Technology*, vol. 94, n° 1, p. 108- 113, avr. 1991, doi: 10.13182/NT91-A16226.

[7] T. 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 », *Thèse de l'Université de Montpellier*, déc. 05, 2019.

[8] P. Marc, « Étude de réactions hétérogènes autocatalytiques : application à la dissolution du dioxyde d'uranium », *Thèse de l'Université de Lorraine*, déc. 17, 2014.

[9] G. Toupance, A. Person, Y. L. Moullec, P. Masclet, et P. E. Perros, « Pollution atmosphérique gazeuse - Mesure des gaz », p. 25, 2004.

[10] P. W. Tasker, « The structure and properties of fluorite crystal surfaces », *J. Phys. Colloques*, vol. 41, n° C6, p. C6-488-C6-491, juill. 1980, doi: 10.1051/jphyscol:19806127.

[11] J. R. A. Godinho, S. Piazolo, et L. Z. Evins, « Effect of surface orientation on dissolution rates and topography of CaF_2 », *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 86, p. 392- 403, juin 2012, doi: 10.1016/j.gca.2012.02.032.

[12] J. R. A. Godinho, S. Piazolo, et T. Balic-Zunic, « Importance of surface structure on dissolution of fluorite: Implications for surface dynamics and dissolution rates », *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 126, p. 398- 410, févr. 2014, doi: 10.1016/j.gca.2013.11.017.

[13] J. R. A. Godinho, C. V. Putnis, et S. Piazolo, « Direct Observations of the Dissolution of Fluorite Surfaces with Different Orientations », *Crystal Growth & Design*, vol. 14, n° 1, p. 69- 77, janv. 2014, doi: 10.1021/cg401119p.

[14] J. Cama, L. Zhang, J. M. Soler, G. D. Giudici, R. S. Arvidson, et A. Lüttge, « Fluorite dissolution at acidic pH: In situ AFM and ex situ VSI experiments and Monte Carlo simulations », *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 74, n° 15, p. 4298- 4311, août 2010, doi: 10.1016/j.gca.2010.04.067.

[15] F. Charlier *et al.*, « Formalization of the kinetics for autocatalytic dissolutions. Focus on the dissolution of uranium dioxide in nitric medium », *EPJ Nuclear Sciences & Technologies*, vol. 3, p. 26, 2017, doi: 10.1051/epjn/2017018

Conclusion générale

La dissolution constitue l'étape du procédé de retraitement des combustibles usés au cœur du contexte de ce travail. La dissolution des tronçons de combustible d'environ 3 cm de long est réalisée dans de l'acide nitrique 3 à 4 mol.L^{-1} à environ 90°C au sein d'un dissolveur à roue. Après plusieurs années passées en réacteur, les crayons de combustibles ont subi différentes contraintes d'origines neutronique, thermique et mécanique ce qui induit de profondes modifications des propriétés chimiques, physiques et microstructurales des pastilles combustibles. Il en résulte d'importantes variations de vitesses de dissolution des combustibles usés. En raison de la complexité (chimique, structurale, texturale, microstructurale…) du combustible usé et de sa radiotoxicité, les expériences de dissolution menées sur cet objet, bien qu'indispensables, sont rares et réalisées dans un domaine expérimental limité. Ces expériences ne permettent pas de discriminer les différents processus contrôlant sa cinétique de dissolution en milieu nitrique. Dans ce but, l'étude de la dissolution de UO_2 dans des conditions variées est généralement favorisée.

Un état de l'art de la dissolution de UO_2 en milieu nitrique a permis de mettre en lumière plusieurs verrous scientifiques actuels. En premier lieu, il a révélé l'existence d'importantes disparités dans les valeurs de vitesses de dissolution reportées dans la littérature, en raison du caractère hétérogène de la réaction de dissolution localisée à l'interface solide/solution où siègent de nombreux phénomènes couplés. Ainsi, il apparaît difficile de discriminer les contributions spécifiques de la composition chimique du milieu, des phénomènes de transport de matière et des propriétés structurales et microstructurales de l'interface sur la cinétique de dissolution de UO_2 en milieu nitrique. Un moyen de découpler ces phénomènes réside dans l'étude de systèmes/matériaux permettant d'étudier des interfaces solide/solution géométriquement et cristallographiquement simplifiées, ce qui est le cas des monocristaux orientés de UO_2. Ainsi, la mise à disposition par le JRC Karlsruhe d'échantillons monocristallins orientés selon les plans (100), (110) et (111) a permis de développer une approche multi-échelle de la dissolution.

En premier lieu, ce travail a permis de démontrer que les échantillons monocristallins issu du polissage pouvaient être considérés comme des matériaux modèles. C'est ainsi que la surface du solide en contact avec le milieu nitrique peut être assimilée à sa surface géométrique. Par ailleurs, la réactivité de la surface peut être considérée comme homogène à l'échelle macroscopique.

L'étude de la dissolution de ces matériaux modèles en milieu nitrique a permis de déterminer les vitesses de dissolution macroscopiques de UO_2 dans différents régimes réactionnels ainsi que leur dépendance vis-à-vis de l'orientation cristalline. L'étude réalisée

dans HNO_3 2 mol.L^{-1} et à température ambiante a révélé, à travers le suivi des pertes de masse d'uranium normalisées par la surface géométrique $N_L^{géo}(t)$, l'existence de deux régimes cinétiques successifs quelle que soit la surface orientée considérée (**Figure 1**).

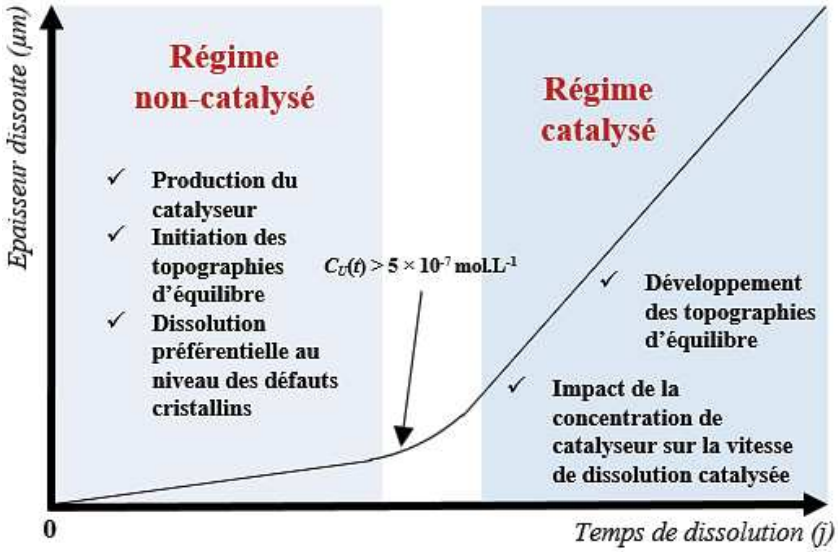


Figure 1. Représentation schématique de l'évolution de l'épaisseur dissoute de monocristal dans HNO_3 observée dans ce travail.

Le premier régime est caractérisé par un relâchement lent de l'uranium en solution. D'après la littérature ce premier régime correspond à une « période d'induction » [1], laquelle est contrôlée par la réaction de dissolution non-catalysée, *i.e.* par la réaction entre l'acide nitrique et UO_2. Durant cette période, l'évolution de la surface développée en contact avec le milieu peut être considérée comme négligeable. Cette période s'achève lorsque la concentration d'uranium dans le milieu est supérieure à 5×10^{-7} mol.L^{-1}. La durée de ce régime varie donc en fonction des conditions expérimentales (concentration de HNO_3, température, microstructure initiale de l'échantillon) et est fortement allongée dans le cas des monocristaux, ce qui a permis d'identifier les phénomènes régissant ce régime à travers des expériences complémentaires.

Après une période de transition, un second régime cinétique s'établit. Il est caractérisé par un relâchement rapide et constant de l'uranium en solution. D'après la littérature, un tel changement peut est attribué à la fois à l'augmentation de l'aire de la surface réactive (cette dernière devenant supérieure à la surface géométrique initiale) et à la production d'espèces catalysant la réaction de dissolution [2] [3] [4]–[14]. Dans le cas des monocristaux, la correction de l'évolution de la surface développée en cours de dissolution a été appliquée. Le maintien d'une augmentation rapide et linéaire de la perte de masse normalisée $N_L^{corr}(t)$ a permis de montrer que l'accélération de la dissolution était principalement causée par la production de

catalyseur. Ainsi le second régime cinétique est contrôlé par la réaction de dissolution catalysée, *i.e*. la réaction entre l'acide nitrique, le catalyseur et UO_2.

Les vitesses de dissolution normalisées, déterminées au cours des deux régimes cinétiques pour les monocristaux de UO_2 polis dans HNO_3 2 mol.L^{-1} et à température ambiante, se sont systématiquement révélées inférieures aux vitesses de dissolution limites assurant le contrôle réactionnel des cinétiques observées. Ainsi, l'accumulation des réactifs au sein de la couche limite à l'interface solide/solution est considérée comme négligeable dans nos conditions expérimentales.

Pour chacun des deux régimes cinétiques, les vitesses de dissolution obtenues sont proches quelle que soit l'orientation de la surface exposée au milieu nitrique. L'une des principales conclusions de ce travail est que dans ces conditions opératoires, l'orientation cristalline ne constitue pas une propriété du solide influençant significativement les vitesses de dissolution macroscopiques, que ce soit en régime non-catalysé ou catalysé.

Une étude poussée de la dissolution des monocristaux de UO_2 a également été menée dans des conditions catalytiques contrôlées, obtenues par pré-dissolution de cuivre métallique (élément connu pour générer les mêmes espèces en solution que la dissolution de UO_2) [15] [16]. Les espèces azotées formées (HNO_2, NO_2, NO…) sont à l'équilibre avec le catalyseur Z [4] et demeurent thermodynamiquement instables en solution. C'est pourquoi, la stabilité de la concentration en catalyseur des solutions a été suivie de manière indirecte à travers l'évolution de la concentration en HNO_2. Même s'il est probable que HNO_2 ne soit pas le catalyseur de la réaction de dissolution, cette espèce constitue un bon indicateur de la présence du catalyseur. Afin de favoriser la stabilité des solutions chargées en catalyseur, de l'huile de paraffine a été ajoutée à l'interface solution/air, ce qui a permis de limiter la décomposition de HNO_2 associée au dégazage des espèces azotées dissoutes (NO, NO_2) [7] [16] [17]. Ainsi, des monocristaux polis ont été dissous dans ces solutions de HNO_3 2 ou 4 mol.L^{-1} chargées en catalyseur pour un facteur $X = 1 - \tau$ de 0,96. Dans ce cas, le suivi des pertes de masse normalisées par la surface corrigée, $N_L^{corr}(t)$ a révélé l'existence d'un unique régime cinétique (absence de période d'induction) quelle que soit la surface orientée considérée. Ce régime est caractérisé par un relâchement rapide et constant de l'uranium en solution.

La dissolution en conditions catalytiques contrôlées a été réalisée pour plusieurs valeurs de facteur X impliquant différentes concentrations initiales de HNO_2 pour la surface orientée (111). Pour $X = 0{,}96$ soit $C_{HNO_2}(t_0) = (2{,}9 \pm 0{,}1)\times10^{-2}$ mol.L^{-1}, la surface orientée (111) semble plus réactive que surfaces (100) et (110). Pour cette surface orientée, une augmentation de la vitesse de dissolution catalysée a, par ailleurs, été observée en fonction de X (donc de la

concentration de HNO_2). Des résultats complémentaires sont désormais nécessaires dans le but d'établir une relation entre la vitesse de dissolution de UO_2 en milieu nitrique et la concentration de catalyseur en solution pour les différentes surfaces orientées.

Afin d'évaluer l'impact des défauts microstructuraux initialement présents à la surface du solide, la dissolution de monocristaux rugueux a été étudiée dans HNO_3 2 $mol.L^{-1}$ et à température ambiante. Tout d'abord, le suivi *operando* a montré la formation et le développement de fissures au cours du régime non-catalysé quelle que soit l'orientation « moyenne » de la surface exposée au milieu nitrique. Ces fissures ont tendance à disparaitre lorsque l'avancement de la réaction de dissolution progresse, ce qui leur confère une rôle transitoire. Le suivi topographique d'anfractuosités de dimensions définies formées par MEB-FIB à la surface orientée (100) ont confirmé cette observation. En effet, le retrait normal de la surface pour cette orientation cristalline est prédominant par rapport au creusement des anfractuosités et conduit à leur disparition au cours du régime catalysé.

Le suivi des pertes de masse normalisées par la surface corrigée, $N_L^{corr}(t)$, pour les trois échantillons rugueux, a confirmé la présence des deux régimes cinétiques précédemment décrits. Les vitesses de dissolution sont toujours obtenues en régime cinétique réactionnel. Toutefois, la présence d'une rugosité initiale influence principalement la vitesse de dissolution en régime catalysé de la face d'orientation moyenne (111). La durée de la période d'induction est fortement réduite par rapport à une surface initialement polie tandis que la vitesse de dissolution relevée au cours du second régime est supérieure d'un facteur 3. L'hypothèse retenue pour expliquer un tel écart pour l'orientation (111) réside dans sa propension à former des puits de corrosion. De tels puits pourraient donc favoriser localement la production du catalyseur et par conséquent réduire la durée de la période d'induction. Ce comportement spécifique associé à la réactivité supérieure de la surface (111) vis-à-vis du catalyseur pourrait conduire à la diminution de la période d'induction et à l'accélération de la vitesse observée en régime catalysé dans le cas des échantillons initialement rugueux d'orientation moyenne (111).

Même si l'orientation cristalline n'impacte pas de manière significative les vitesses de dissolution macroscopiques non-catalysée et catalysée en conditions standard, le mécanisme de dissolution à l'échelle atomique dépend de l'orientation cristalline de la surface exposée. Cela se traduit par l'établissement d'une topographie caractéristique de chaque orientation cristalline (**Figure 2**).

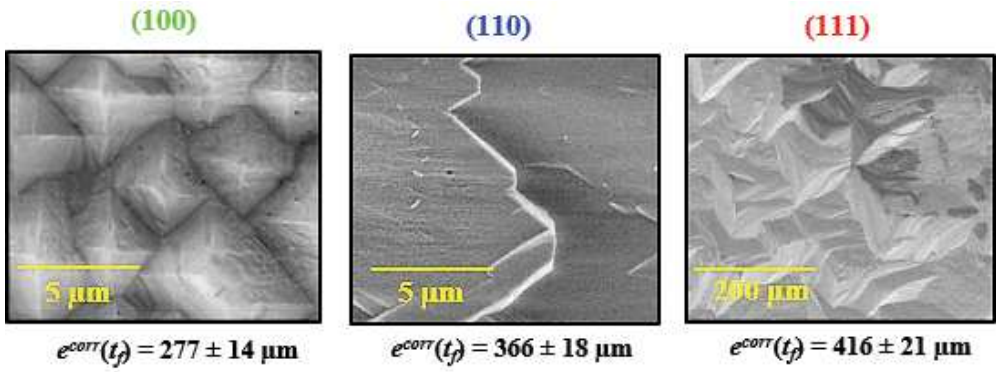


Figure 2. Topographies caractéristiques observées pour chaque orientation cristalline lors de la dissolution de monocristaux de UO_2 dans HNO_3 4 mol.L^{-1} et à température ambiante.

L'observation de ces faciès a été réalisée à la fois par microscopie électronique à balayage (MEB) et par microscopie à force atomique (AFM). Pour la surface orientée (100), l'ensemble de la surface se recouvre de pyramides à base carrée de hauteur homogène. Les arêtes formant la base de la pyramide suivent les directions [010] et [001] tandis que les quatre faces latérales formant la pyramide présentent une orientation (110). Quelques puits de corrosion de forme cubique sont également formés. Pour la surface orientée (110), des marches, dont les bords se présentent sous la forme de chevrons, se forment parallèlement à la surface initiale. Ces derniers suivent les directions $[1\bar{1}\bar{2}]$ et $[\bar{1}1\bar{2}]$. En supposant que les marches forment un angle droit avec la surface initiale, les surfaces formant les nez de marches auraient une orientation (111). Simultanément, quelques rares puits de corrosion en forme de losange sont observés. La surface orientée (111) se couvre, quant à elle, de puits de corrosion de forme triangulaire. Les triangles formés par creusement des puits sont équilatéraux. Leurs arêtes suivent les directions $[\bar{1}10]$, $[01\bar{1}]$ et $[10\bar{1}]$ tandis que les faces latérales présentent une orientation (110). Ces trois topographies caractéristiques de chaque surface orientée ont été observées quel que soit l'état de surface initial du monocristal (*i.e.* lisse ou rugueux). Leur développement dépend de l'avancement de la réaction de la dissolution.

Lors de la période d'induction, l'initiation des topographies d'équilibre a été observée. Dans le cas des faces (100) et (110), l'ensemble de la surface exposée au milieu nitrique s'est respectivement recouverte de pyramides nanométriques et de terrasses de faible superficie bordées de marches en forme de chevrons. Ainsi, la réactivité de ces surfaces orientées est apparue comme étant homogène. En revanche, la distribution spatiale des puits de corrosion triangulaires à la surface (111) est, quant à elle, hétérogène. En effet, l'étude de l'évolution topographique de la face (111) par AFM a révélé que les premiers puits de corrosion triangulaires apparaissaient au niveau de défauts cristallins. Le rôle de ces défauts apparaît

moins marqué pour les deux autres orientations bien qu'ils soient présents dans des proportions similaires. Le suivi topographique par AFM des défauts structuraux des surfaces (100) et (110) reste à réaliser.

Une fois l'établissement du régime catalysé, les interfaces évoluent jusqu'à atteindre des topographies d'équilibre. Les pyramides grandissent au profit de leur nombre, la superficie des terrasses augmente au profit du nombre de marches, et les puits de corrosion triangulaires se creusent, s'élargissent et coalescent à la surface (111). Les énergies de surfaces reportées dans la littérature indiquent que la surface de UO_2 la plus stable est (111). Or cette orientation n'est pas la plus présente au sein des topographies d'équilibre. Les expériences réalisées au cours de ce travail indiquent que la surface (110) est plus fréquemment observée après dissolution. Cette différence peut s'expliquer par le caractère oxydant de la réaction de dissolution de UO_2 en milieu nitrique. Cependant, un travail de compréhension supplémentaire est nécessaire.

Ce travail de thèse ouvre la voie à de nombreuses perspectives. Compte tenu de l'approche multi-échelle de l'étude de la dissolution des monocristaux de UO_2 en milieu nitrique, les perspectives sont multi-échelles, à l'image de ce travail.

Tout d'abord, suite aux différences de topographies développées par chaque surface orientée, l'hypothèse d'un mécanisme de dissolution propre à chaque orientation est envisagée. Pour conforter cette hypothèse, le recours à la modélisation à l'échelle moléculaire apparaît indispensable. Afin d'évaluer la stabilité thermodynamique et cinétique des différentes surfaces orientées de UO_2, des calculs de théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) couplés à de la dynamique moléculaire *ab initio* (AIMD) sont envisagés. Le couplage de ces deux techniques permettrait d'obtenir une trajectoire thermodynamique tout en décrivant la réactivité du système à 300 K. Ce projet est porté au sein de l'ICSM. La démarche scientifique envisagée est la suivante (**Figure 3**).

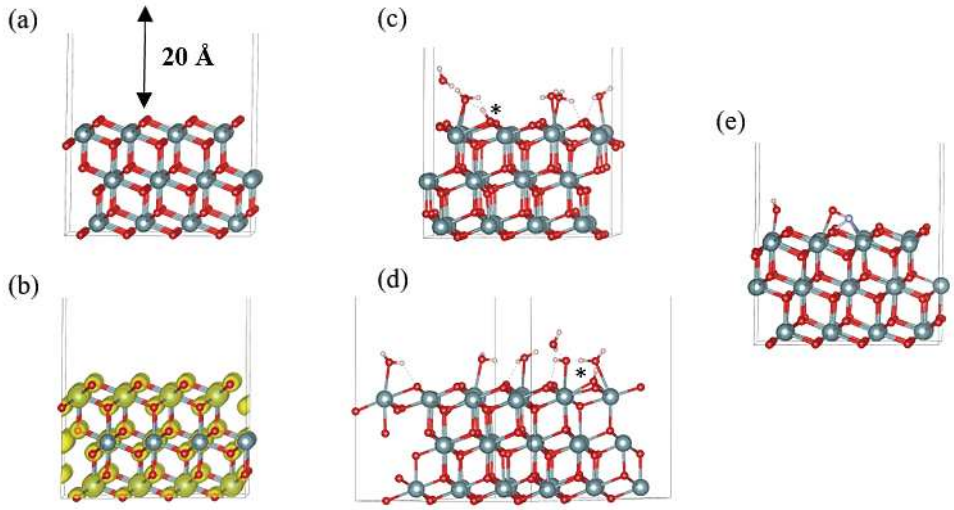


Figure 3. Captures d'écran de modélisations AIMD de 3 couches atomiques composant la surface (111) de UO_2 à l'interface solide/air avec 20 Å d'air (a), avec la représentation de la densité électronique (b), avec 6 molécules d'eau dont une est dissociée * (c) et (d), avec une molécule de HNO_2 dissociée en NO et OH (e). Structures réalisées avec Vesta® : les atomes d'uranium sont représentés en gris foncé, ceux d'oxygène en rouge, ceux d'hydrogène en blanc et ceux d'azote en gris clair.

Dans un premier temps, un cristal de UO_2 peut être construit (**Figure 3a**). Par la suite les trois surfaces orientées (100), (110) et (111) peuvent être générées. Dans un second temps, l'étude de l'hydratation des surfaces orientées à 300 K est nécessaire. Les résultats préliminaires obtenus semblent souligner le caractère hydrophobe de la surface (111) de UO_2 (**Figure 3c** et **d**). De tels calculs menés sur les autres orientations seront de nature à déterminer l'énergie d'adsorption spécifique de chaque surface orientée. Par la suite ces données théoriques pourront faire l'objet d'une vérification expérimentale par la mesure d'angles de contact pour chaque surface orientée et pour différents solvants. Dans un troisième temps, l'ajout de molécules oxydantes telles que HNO_3 et HNO_2 pourra être envisagé (**Figure 3e**). De plus l'utilisation de l'AIMD biaisée permettra d'étudier le mécanisme réactionnel de la dissolution pour chaque surface orientée. Cette technique repose sur l'ajout de contraintes, telles que la distance entre atomes. Les énergies d'activation des différentes étapes du processus réactionnel pourront alors être déterminées et les étapes cinétiquement déterminantes seront identifiées. En outre, les réactions d'oxydation de l'uranium et leur localisation à la surface seront identifiées en considérant les transferts électroniques. Par conséquent, le développement des topographies spécifiques de chaque surface orientée pourra être observé. La dernière étape réside dans l'utilisation du couplage entre la mécanique quantique et la mécanique moléculaire (QM/MC) afin d'augmenter la taille des systèmes et ainsi de se rapprocher de systèmes réels.

Toujours à l'échelle atomique, ce travail a révélé la présence de défauts cristallins. Ces derniers constituent des zones de dissolution préférentielle au cours du premier régime cinétique non-catalysé. La nature des défauts cristallins observés n'a pu être identifiée durant ce travail. Toutefois, leur structure pourrait être liée à la présence d'atomes d'oxygène interstitiels. En effet, la structure de UO_2 est propice à l'incorporation d'atomes d'oxygène ; cette structure étant maintenue même en cas de sur-stœchiométrie UO_{2+x} pour $x \leq 0,25$. Dans ce cas, les atomes d'oxygène supplémentaires occupent les sites interstitiels libres au sein de la structure cristalline. Lorsque le degré de sur-stœchiométrie augmente, les défauts interstitiels ainsi formés interagissent entre eux et génèrent alors des défauts étendus [7]. Une étude par MEB couplée à de la spectroscopie Raman et de la diffraction des rayons X a montré que la stœchiométrie de UO_{2+x} influençait la réactivité de surface vis-à-vis de la corrosion [8–10]. Ces études ont également démontré le lien existant entre la structure des défauts et leur réactivité en révélant l'hétérogénéité spatiale de la réactivité électrochimique de UO_{2+x}. Ainsi, la réalisation d'analyses de surfaces complémentaires (spectroscopie Raman, DRX, RBS canalisé, etc.) permettrait d'identifier la nature des défauts présents à la surface des monocristaux orientés de UO_2.

Finalement, les résultats rassemblés au cours de ce travail peuvent également participer au développement d'un modèle semi-empirique macroscopique en soutien au procédé de dissolution. En effet, les données d'entrée actuelles de ce modèle sont les concentrations en réactifs à la surface du solide (HNO_3, catalyseur), la température ainsi que les vitesses de dissolution mesurées. Une étape de modélisation du transport de matière hydrodynamique et diffusionnel au sein de la couche diffusionnelle à l'interface solide/solution est actuellement réalisée pour évaluer les concentrations en réactifs à la surface à partir de leur concentration dans le milieu (**Figure 4**).

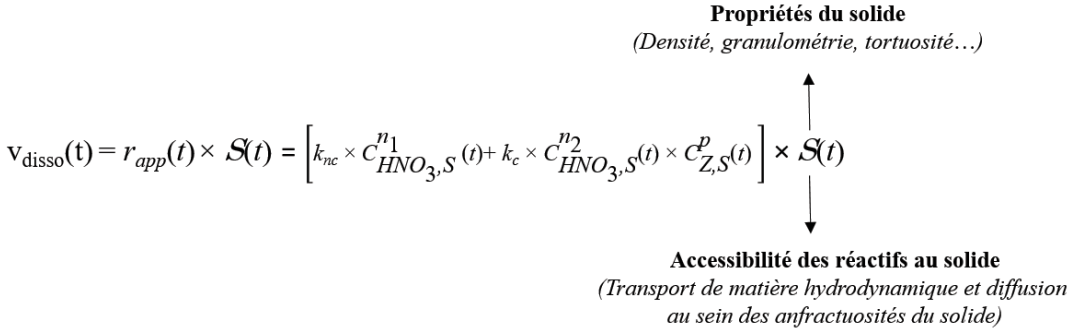


Figure 4. Expression de la vitesse de dissolution de UO_2 ($mol.s^{-1}$) en milieu nitrique.

Cependant, les propriétés de l'interface solide/solution d'influence pour la cinétique de dissolution sont incorporées dans un paramètre, S. Ce paramètre agrège les caractéristiques du solide, comme par exemple sa densité, sa granulométrie ou encore sa rugosité, et plus largement toutes les propriétés topographiques susceptibles de modifier l'accessibilité des réactifs jusqu'à la surface du solide. De plus les caractéristiques du solide évoluent en cours de dissolution. Dans le cas de l'utilisation des monocristaux de UO_2, les propriétés du solide sont initialement parfaitement connues et leur évolution peut être aisément suivie. De plus, la surface réactive du solide peut être assimilée à la surface géométrique du solide en contact avec la solution nitrique et ceci de manière permanente compte tenu de la faible augmentation de surface développée au cours du temps. En outre, toute la surface des échantillons monocristallins est accessible à la solution tandis que le transport des réactifs jusqu'à la surface du monocristal est facilement modélisable. Ainsi, dans le cas des monocristaux, le paramètre S peut être considéré comme égal à 1. Cela rend envisageable la comparaison des vitesses de dissolution reportées pour les différents types d'échantillons de UO_2 dans la littérature avec celles issues de ce travail. Les écarts relevés pourraient alors être attribués, sans ambiguïté, aux propriétés des solides et permettraient de renseigner les valeurs de S associées. De plus, les résultats issus de ce travail ainsi que les études précédentes portant sur la dissolution d'échantillons de UO_2 variés pourraient être rassemblées au sein d'une base de données, laquelle pourrait alimenter le modèle de dissolution macroscopique. Parmi les informations importantes à collecter, on peut noter les conditions de fabrication des échantillons (méthode de synthèse, nature du précurseur éventuel, températures et atmosphères de calcination et de frittage, nature des adjuvants…), les conditions associées à leur stockage (atmosphère inerte, sous air…), ainsi que l'ensemble des résultats de caractérisations menées (DRX, MEB, spectroscopie Raman, surface spécifique, etc…). Suite à ce lourd travail de collecte des données, il serait alors possible de préciser le poids des différentes contributions au sein du paramètre S. Ainsi, les paramètres prépondérants pourraient être identifiés par l'analyse statistique des données disponibles. Des tests de dissolution complémentaires seraient alors ciblés afin de confirmer l'impact de tels paramètres. *In fine*, la réactivité d'un échantillon de UO_2 pourrait être estimée à partir du paramètre S afin d'anticiper son comportement en conditions de dissolution. Pour finir, il serait alors possible, à termes, d'éprouver la méthodologie mise au point sur UO_2 à d'autres matériaux d'intérêt, tels que des combustibles MOX, $(U,Pu)O_2$.

Références bibliographiques

[1] T. Cordara *et al.*, « Kinetics of dissolution of UO_2 in nitric acid solutions: A multiparametric study of the non-catalysed reaction », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 496, p. 251- 264, déc. 2017, doi: 10.1016/j.jnucmat.2017.09.038.

[2] N. Desigan *et al.*, « Dissolution of nuclear materials in aqueous acid solutions », *Reviews in Chemical Engineering*, vol. 0, nº 0, juill. 2018, doi: 10.1515/revce-2017-0063.

[3] C. Delwaulle, « Etude de la dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique : une nouvelle approche visant à la compréhension des mécanismes interfaciaux », *Thèse de l'Institut Polytechnique de Lorraine*, 2011.

[4] F. Charlier, « Réactions autocatalytiques hétérogènes : vers le dimensionnement des réacteurs industriels de dissolution du dioxyde d'uranium », *Thèse de l'Université de Lorraine*, nov. 10, 2017.

[5] T. Fukasawa, Y. Ozawa, et F. Kawamura, « Generation and decomposition behavior of nitrous acid during dissolution of UO_2 pellets by nitric acid », *Nuclear Technology*, vol. 94, nº 1, p. 108- 113, avr. 1991, doi: 10.13182/NT91-A16226.

[6] T. 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 », *Thèse de l'Université de Montpellier*, déc. 05, 2019.

[7] J. Wang, R. C. Ewing, et U. Becker, « Average structure and local configuration of excess oxygen in UO_{2+x} », *Sci Rep*, vol. 4, mars 2014, doi: 10.1038/srep04216.

[8] H. He, Z. Ding, et D. W. Shoesmith, « The determination of electrochemical reactivity and sustainability on individual hyper-stoichiometric UO2+x grains by Raman microspectroscopy and scanning electrochemical microscopy », *Electrochemistry Communications*, vol. 11, nº 8, p. 1724- 1727, août 2009, doi: 10.1016/j.elecom.2009.07.013.

[9] H. He, R. K. Zhu, Z. Qin, P. Keech, Z. Ding, et D. W. Shoesmith, « Determination of Local Corrosion Kinetics on Hyper-Stoichiometric UO2 + x by Scanning Electrochemical Microscopy », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, nº 3, p. C87, déc. 2008, doi: 10.1149/1.3046112.

[10] H. He et D. Shoesmith, « Raman spectroscopic studies of defect structures and phase transition in hyper-stoichiometric UO_{2+x} », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, nº 28, p. 8108, 2010, doi: 10.1039/b925495a.

Annexes

Annexe 1. Propriétés physico-chimiques et cristallographiques de UO_2

Le dioxyde d'uranium est un analogue structural de la fluorine (CaF_2), premier matériau découvert possédant cette structure cristalline caractéristique, pour une température supérieure à 30,8 K et une pression ne dépassant pas 42 GPa. Du point de vue énergétique, l'enthalpie standard de formation expérimentale [1] de UO_2 est de -1084,9 ± 0,8 kJ.mol^{-1} et l'énergie de cohésion de UO_2 est de l'ordre de 1791,3 – 2145,2 (kJ.mol^{-1})/UO_2 [2]–[5]. La configuration électronique de UO_2 est U[Rn]5f²-O[He]2s²2p^6. Ce composé est une céramique où la cohésion cristalline est assurée par des liaisons iono-covalentes. Dans le cas de UO_2, les électrons 5f de l'uranium sont fortement localisés près des noyaux : ainsi une représentation purement ionique de UO_2 peut être adoptée [6] [7]. L'énergie réticulaire de ce composé, c'est-à-dire l'énergie à fournir pour décomposer une mole de composé en ses constituants en phase gazeuse, a fait l'objet de nombreux calculs. Cinq jeux de données [8]–[10] sont fournis par Abramowski *et al.* [11] allant de -12404,8 à - 9086,5 kJ.mol^{-1}.

Le dioxyde d'uranium est le numéro 225 du groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (symboles internationaux Hermann-Maugin) selon les « Tables internationales de cristallographie » [12]. Ce groupe d'espace cubique faces centrées (F = CFC) est caractérisé par les opérations de symétrie dites « génératrices » suivantes :

- la **réflexion** suivant la famille de plans de symétrie **{h00}**,
- la **réflexion** suivant la famille de plans de symétrie **{hk0}** avec **h = k**,
- et la **rotation** selon la famille d'axes de symétrie d'ordre 3 **<hkl>** avec **h = k = l**.

Les lettres h, k et l sont les indices de Miller. Cette notation définit l'inverse des longueurs découpées des trois axes Ox, Oy et Oz par le premier plan de cette famille.

Les atomes d'uranium occupent les sommets du cube d'arêtes *a* ainsi que le centre des faces alors que les atomes d'oxygène occupent les huit sites tétraédriques de la maille situés au centre des cubes d'arêtes $a/2$. Ainsi un polyèdre d'uranium de coordinence 4 est formé autour de chaque atome d'oxygène alors que la coordinence du polyèdre d'oxygène qui entoure chaque atome d'uranium est de 8. Dans le réseau cristallin de type fluorine, des sites cristallographiques restent inoccupés. Il s'agit de 4 sites octaédriques par maille se situant à la fois au milieu de chaque arrête et au centre de la maille.

Pour que UO_2 appartienne à cette structure cristalline, il faut que les conditions de stabilité du cristal soient validées. Pour s'en assurer, la connaissance du rayon ionique de chaque atome en fonction de son degré d'oxydation et de sa coordinence est nécessaire. Grâce aux tables de

Shannon, référençant un très grand nombre de rayons ioniques, il est possible de vérifier que le dioxyde d'uranium suit bien la loi de stabilité cristalline. Dans cette configuration, les ions d'uranium U (IV) ont un rayon ionique de 1,14 Å et les ions d'oxygène O (II) ont un rayon ionique de 1,24 Å [13]. Lorsque les ions sont considérés comme des sphères rigides, le rapport du rayon ionique du cation sur celui de l'anion doit être compris entre 0,732 et 1,000 pour que les ions en contact soient en coordinence 8. Avec les rayons ioniques précédents, le rapport r_c/r_a est de 0,919. La condition de stabilité déduite de manière purement géométrique est respectée pour UO_2.

Annexe 2. Informations complémentaires sur les défauts dans UO_2

➢ Défauts ponctuels

Chaque site du réseau est un site susceptible d'être vacant : ainsi pour un nombre défini d'atomes (N) il est possible de déterminer le nombre de sites vacants (N_D) à l'équilibre pour une température donnée selon l'équation suivante :

$$\frac{N_D}{N} = e^{\frac{-Q_D}{k_B \times T}} \qquad \textbf{Eq. 1}$$

où Q_D = énergie d'activation ≈ 1 eV, T = température (K) et k_B = constante de Boltzmann = $1{,}38.10^{-23}$ $J.K^{-1}$.

A température ambiante, le rapport entre le nombre de sites vacants et le nombre d'atomes est d'environ 10^{-17}. Lors d'une augmentation de la température, le nombre de sites vacants augmente également. Le calcul des énergies de formation des défauts ponctuels ont fait l'objet de nombreuses études de modélisation. L'étude de Sattonnay *et al*. [14] s'intéresse à trois types de défauts particuliers. Le premier correspond à la formation d'une lacune d'oxygène et à l'occupation d'un site interstitiel par ce même atome comme un défaut de Frenkel noté O-FP. Le second correspond à la formation d'une lacune d'uranium et à l'occupation d'un site interstitiel par ce même atome comme un défaut de Frenkel noté U-FP. Le dernier défaut ponctuel noté S correspond à un défaut de Schottky. En accord avec la littérature [15]–[22], Sattonnay *et al*. montrent que le défaut O-FP possède l'énergie de formation la plus faible, suivi du défaut S. Ainsi la migration d'un atome d'uranium jusqu'à un site interstitiel (U-FP) demande le plus d'énergie. Les charges ioniques des atomes autours des défauts ponctuels ont été également calculées.

- **Dislocations**

Dans le cas de UO_2 des études de déformation plastique ont montré que les dislocations principalement retrouvées sont au nombre de quatre, dont trois sont des dislocations coin avec les vecteurs de Burgers suivant : 1/2<110>{100}, 1/2<110>{110} et 1/2<110>{111}. La dernière dislocation majeure est une dislocation vis de vecteur de Burgers égale à 1/2<110> [23] [24].

Les dislocation coin et vis dans le système {100}<110> pour l'UO_2 sont schématisées par Evans et Pratt [25] à la **Figure 1**.

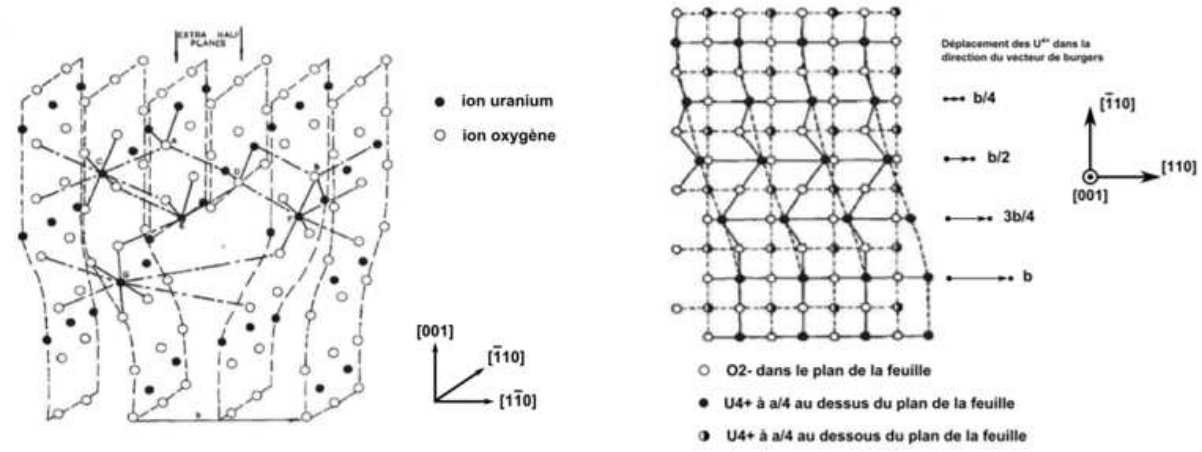


Figure 1. Dislocation coin (gauche) et vis (droite) dans le système {100}<110>.

Des études de modélisation ont permis d'évaluer la force des différents types de dislocations, c'est-à-dire leur facilité à se déplacer lorsqu'une contrainte de cisaillement est appliquée. La dislocation coin 1/2<110>{100} semble être la plus faible, alors que la dislocation 1/2<110>{110} semble être la plus résistante au déplacement. De plus, selon deux études de simulation, la dislocation présentant la plus haute énergie est de type coin et a pour vecteur de Burgers 1/2<110>{110} alors que la dislocation vis 1/2<110> possède la plus faible énergie [26] [27]. Ainsi plus une dislocation possède une énergie élevée plus elle semble être résistante au déplacement lors d'une contrainte mécanique.

- **Joint de grains**

Pour chaque joint de grains, un réseau de coïncidence est défini comme étant l'ensemble des nœuds communs aux réseaux des deux cristaux. Ce réseau est caractérisé par un indice de coïncidence Σ égal au rapport entre le volume de la maille de coïncidence et le volume de la

maille primitive du cristal. Cette indice Σ va dépendre de la direction de rotation d'un grain par rapport à l'autre, définie par l'angle θ.

Annexe 3. Méthodes d'identification des défauts structuraux dans UO_2

Les défauts structuraux ont largement été étudiés lors de l'irradiation d'échantillons polycristallins d'oxydes d'actinides. Lors de ces expériences d'irradiation, l'évolution de la nature et de la quantité des défauts structuraux peut être suivi par différentes techniques analytiques.

A l'échelle nanoscopique, il est possible d'observer des défauts étendus comme les lignes ou boucles de dislocations par microscopie électronique à transmission (MET) sur des lames minces d'échantillons (**Figure 2**) et également par microscopie électronique à balayage (MEB) via l'imagerie par contraste de canalisation des électrons (ECCI) (cf. **I.1.c**).

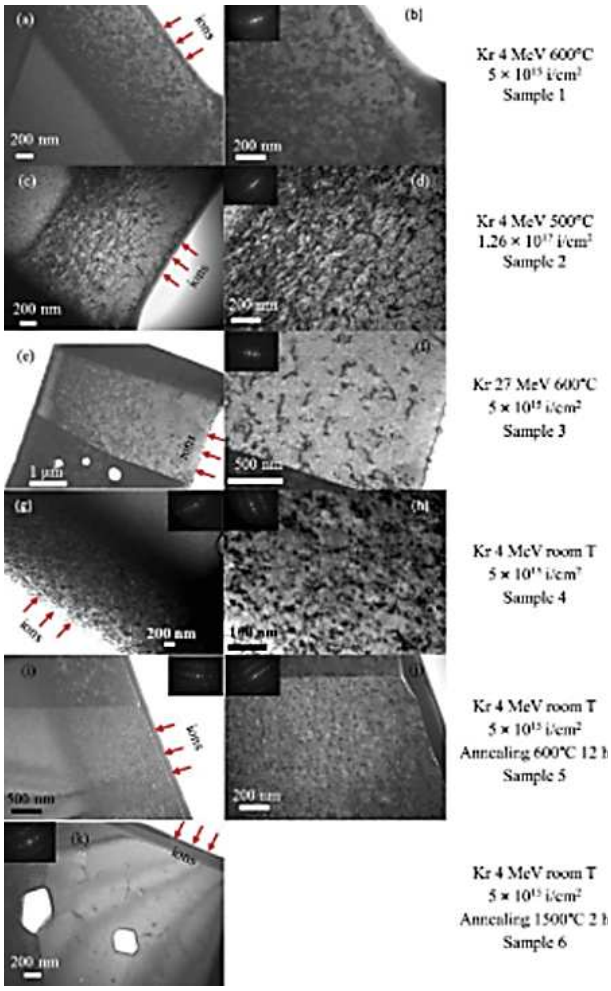


Figure 2. Images MET champ clair, de lames minces d'échantillons polycristallin de UO_2 implantés par des ions de Kr selon différentes conditions [28].

A l'échelle macroscopique on peut observer et quantifier la présence des défauts étendus, par diffraction des rayons X (DRX) et par spectroscopie (Raman). Des micro-distorsions et des zones de gonflements sont révélées en DRX par le dédoublement de pics de Bragg 220 ou 420 de la structure fluorine de UO_2 (**Figure 3**).

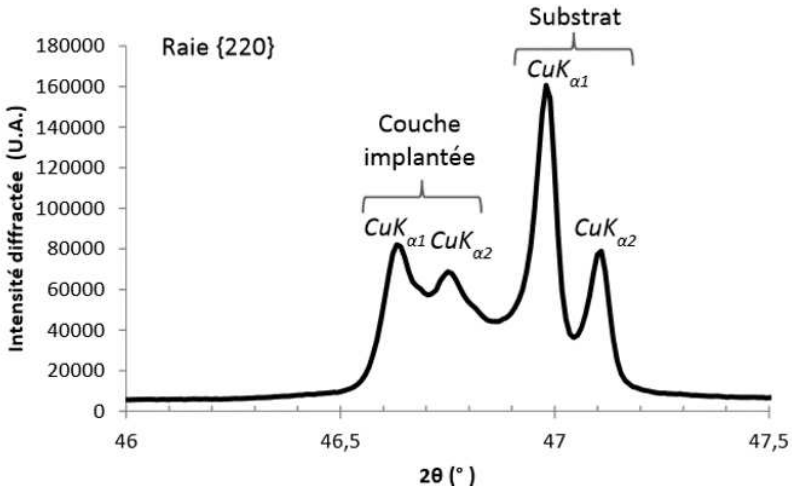


Figure 3. Diffractogramme d'un échantillon d'UO_2 implanté aux ions Xe 390 keV à 25 °C et 5 × 1014 Xe/cm2, au voisinage d'une raie de Bragg 220 [29].

En DRX, il est également possible de quantifier la quantité de micro-distorsions [30], [31]. Les micro-distorsions regroupent plusieurs modifications structurales, comme les défauts étendus, les fautes d'empilement et la présence de domaines désorientés.

La spectroscopie Raman permet, grâce aux transitions vibrationnelles des liaisons du composé lors de la diffusion inélastique de la lumière, d'identifier la structure du composé et d'observer la présence de défauts au sein de l'échantillon. Le spectre Raman de UO_2 est présenté à la **Figure 4**.

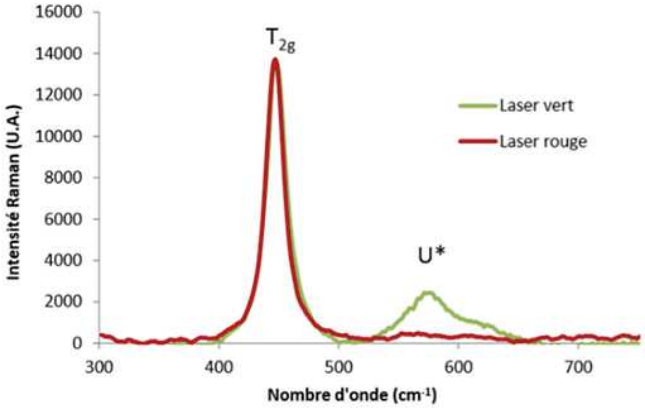


Figure 4. Spectres Raman de UO_2 polycristallin recuit à 1400 °C pendant 4 h obtenus avec des lasers vert (λ = 532 nm) et rouge (λ = 633 nm) [32].

En fonction de la longueur d'onde du laser utilisé pour les analyses de spectroscopies des échantillons polycristallins de UO_2, les spectres obtenus changent. Dans les deux cas, la bande associée aux phonons T_{2g}, correspondant à l'énergie de vibration symétrique de la liaison U-O, est présente [33] [34]. En outre, avec le laser vert, une bande de vibration supplémentaire est observée, correspondant à la présence de défauts intrinsèques de l'échantillon massif [35] et à la présence de joints de grain [36] [37]. Lors de l'irradiation de UO_2 par des ions lourds, une nouvelle bande large se forme sur le spectre obtenu avec le laser rouge. Cette dernière est caractéristique des modifications structurales induites par l'irradiation.

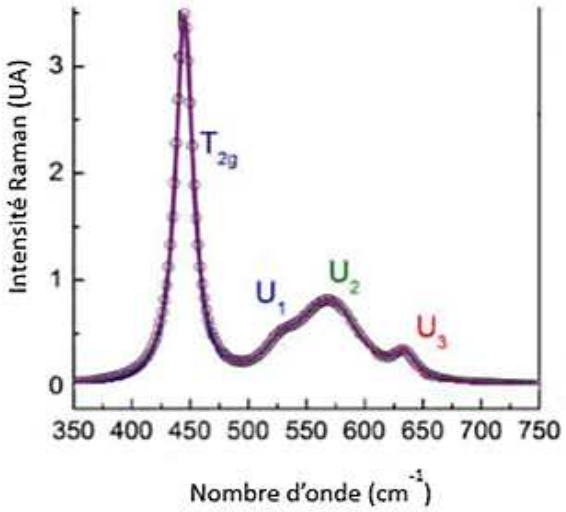


Figure 5. Spectre Raman de UO_2 irradié aux ions hélium 25 MeV, obtenu avec un laser rouge [37].

L'attribution du type de défauts responsable de la bande de défauts apparue est difficile à effectuer. Cependant grâce à l'utilisation de la spectroscopie d'annihilation de positons, il est possible d'affirmer que les défauts sont atomistiques, c'est-à-dire ponctuels, relatifs aux collisions élastiques entre les électrons incidents et les atomes d'uranium et d'oxygène, et plus particulièrement aux déplacement des atomes d'uranium vers des sites interstitiels [38].

Annexe 4. Spéciation du milieu nitrique et réactions de dissolution de UO_2 envisagées

L'ensemble des espèces azotées couvre un grand domaine de valence allant de +V pour l'acide nitrique (HNO_3) à **-** III pour l'ammoniaque (NH_3). Ces espèces peuvent être soit sous forme gazeuse comme le protoxyde d'azote (N_2O), soit sous forme dissoute comme les ions nitrates (NO_3^-) ou les ions nitrosoniums (NO^+). Au sein de cette large variété, seuls les degrés d'oxydation +V, 0 et –III sont thermodynamiquement stables : ainsi par la modélisation et grâce

aux travaux de Joshi *et al.* [39], Sicsic [40] parvient à décrire l'ensemble du milieu nitrique avec environ 13 espèces en phases gaz et liquide. Des équilibres sont alors décrits en **Figure 6**, en l'absence de réaction de dissolution.

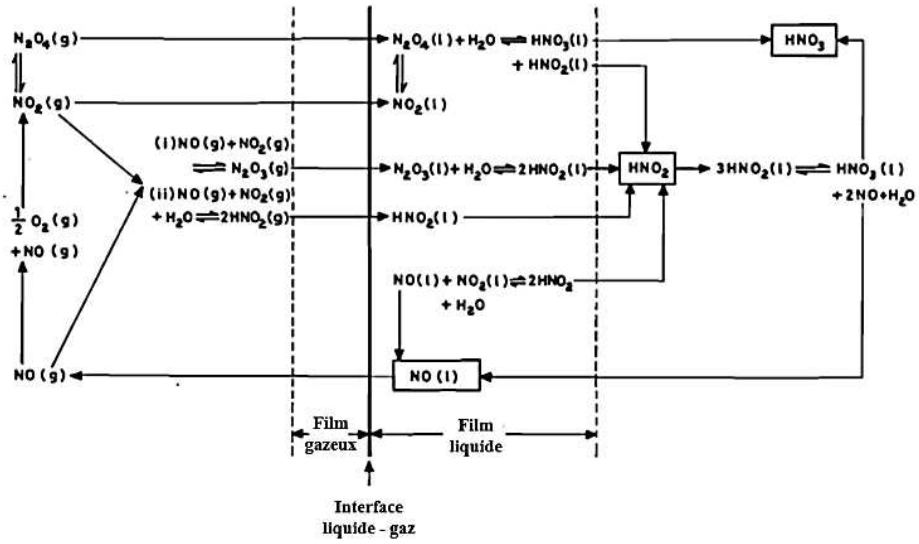


Figure 6. Mécanismes d'absorption des NO_X dans l'eau [39].

S'appuyant sur les équilibres entre les différentes espèces azotées, Herrmann *et al*. [41] ainsi que Fournier [42] ont récapitulé les équations-bilans **Eq. 2** à **Eq. 9** utilisées pour décrire la réaction de dissolution de UO_2 en milieu acide nitrique :

$$UO_{2(s)} + {}^{8}/_{3}\ HNO_{3(aq)} \rightarrow UO_2(NO_3)_{2(aq)} + {}^{2}/_{3}\ NO_{(aq)} + {}^{4}/_{3}\ H_2O \qquad \textbf{Eq. 2}$$

$$UO_{2(s)} + 4\ HNO_{3(aq)} \rightarrow UO_2(NO_3)_{2(aq)} + 2\ NO_{2(aq)} + 2\ H_2O \qquad \textbf{Eq. 3}$$

$$UO_{2(s)} + {}^{5}/_{2}\ HNO_{3(aq)} \rightarrow UO_2(NO_3)_{2(aq)} + {}^{1}/_{4}\ N_2O_{(aq)} + {}^{5}/_{4}\ H_2O \qquad \textbf{Eq. 4}$$

$$UO_{2(s)} + 3\ HNO_{3(aq)} \rightarrow UO_2(NO_3)_{2(aq)} + {}^{1}/_{2}\ NO_{2(aq)} + {}^{1}/_{2}\ NO_{(aq)} + {}^{3}/_{2}\ H_2O \qquad \textbf{Eq. 5}$$

$$UO_{2(s)} + {}^{12}/_{5}\ HNO_{3(aq)} \rightarrow UO_2(NO_3)_{2(aq)} + {}^{1}/_{5}\ N_{2(aq)} + {}^{6}/_{5}\ H_2O \qquad \textbf{Eq. 6}$$

$$UO_{2(s)} + {}^{9}/_{4}\ HNO_{3(aq)} \rightarrow UO_2(NO_3)_{2(aq)} + {}^{1}/_{4}\ NH_{3(aq)} + {}^{3}/_{4}\ H_2O \qquad \textbf{Eq. 7}$$

$$UO_{2(s)} + {}^{1}/_{2}\ O_{2(aq)} + 3\ HNO_{3(aq)} \rightarrow UO_2(NO_3)_{2(aq)} + H_2O \qquad \textbf{Eq. 8}$$

$$UO_{2(s)} + 3\ HNO_{3(aq)} \rightarrow UO_2(NO_3)_{2(aq)} + HNO_{2(aq)} + H_2O \qquad \textbf{Eq. 9}$$

Références bibliographiques

[1] E. J. Huber et C. E. Holley, « Enthalpies of formation of triuranium octaoxide and uranium dioxide », *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 1, n° 3, p. 267- 272, mai 1969, doi: 10.1016/0021-9614(69)90046-9.

[2] P. J. Kelly et M. S. S. Brooks, « Electronic structure and ground-state properties of the actinide dioxides », *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2*, vol. 83, n° 7, p. 1189, 1987, doi: 10.1039/f29878301189.

[3] T. Petit, B. Morel, C. Lemaignan, A. Pasturel, et B. Bigot, « Cohesive properties of UO_2 », *Philosophical Magazine B*, vol. 73, n° 6, p. 893- 904, juin 1996, doi: 10.1080/01418639608240321.

[4] S. L. Dudarev, D. N. Manh, et A. P. Sutton, « Effect of Mott-Hubbard correlations on the electronic structure and structural stability of uranium dioxide », *Philosophical Magazine B*, vol. 75, n° 5, p. 613- 628, mai 1997, doi: 10.1080/13642819708202343.

[5] Y. Yun, H. Kim, H. Kim, et K. Park, « AB INITIO calculations of stongly correlated electrons: antiferromagnetic ground state of UO_2 », *Nuclear Engineering and Technology*, p. 6, 2005.

[6] Y. Baer et J. Schoenes, « Electronic structure and Coulomb correlation energy in UO_2 single crystal », *Solid State Communications*, vol. 33, n° 8, p. 885- 888, févr. 1980, doi: 10.1016/0038-1098(80)91210-7.

[7] G. C. Allen, P. M. Tucker, et J. W. Tyler, « Electronic structure of some binary uranium and thorium oxides and halides », *Philosophical Magazine B*, vol. 48, n° 1, p. 63- 75, juill. 1983, doi: 10.1080/13642818308226432.

[8] C. R. A. Catlow, « Point defect and electronic properties of uranium dioxide », *Proc. R. Soc. Lond. A*, vol. 353, n° 1675, p. 533- 561, avr. 1977, doi: 10.1098/rspa.1977.0049.

[9] R. A. Jackson et C. R. A. Catlow, « Trapping and solution of fission Xe in UO_2: Part 1. Single gas atoms and solution from underpressurized bubbles », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 127, n° 2, p. 161- 166, janv. 1985, doi: 10.1016/0022-3115(85)90351-4.

[10] R. W. Grimes et C. R. A. Catlow, « The stability of fission products in uranium dioxide », *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Physical and Engineering Sciences*, vol. 335, n° 1639, p. 609- 634, juin 1991, doi: 10.1098/rsta.1991.0062.

[11] M. Abramowski, R. W. Grimes, et S. Owens, « Morphology of UO_2 », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 275, n° 1, p. 12- 18, oct. 1999, doi: 10.1016/S0022-3115(99)00110-5.

[12] M. I. Aroyo, « International tables for crystallography, space group symmetry. », *International tables for crystallography, space group symmetry.*, déc. 2006.

[13] R. D. Shannon, « Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides », *Acta. Cryst*, vol. 32, n° 5, p. 751- 767, 1976.

[14] G. Sattonnay et R. Tétot, « Bulk, surface and point defect properties in UO_2 from a tight-binding variable-charge model », *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 25, n° 12, p. 125403, févr. 2013, doi: 10.1088/0953-8984/25/12/125403.

[15] K. Govers, S. Lemehov, M. Hou, et M. Verwerft, « Comparison of interatomic potentials for UO_2. Part I: Static calculations », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 366, n° 1, p. 161- 177, juin 2007, doi: 10.1016/j.jnucmat.2006.12.070.

[16] J. P. Crocombette, F. Jollet, L. T. Nga, et T. Petit, « Plane-wave pseudopotential study of point defects in uranium dioxide », *Phys. Rev. B*, vol. 64, n° 10, p. 104107, août 2001, doi: 10.1103/PhysRevB.64.104107.

[17] J.-P. Crocombette, D. Torumba, et A. Chartier, « Charge states of point defects in uranium oxide calculated with a local hybrid functional for correlated electrons », *Phys. Rev. B*, vol. 83, n° 18, p. 184107, mai 2011, doi: 10.1103/PhysRevB.83.184107.

[18] J.-P. Crocombette, « Influence of charge states on energies of point defects and clusters in uranium dioxide », *Phys. Rev. B*, vol. 85, n° 14, p. 144101, avr. 2012, doi: 10.1103/PhysRevB.85.144101.

[19] M. Freyss, T. Petit, et J.-P. Crocombette, « Point defects in uranium dioxide: Ab initio pseudopotential approach in the generalized gradient approximation », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 347, n° 1, p. 44- 51, déc. 2005, doi: 10.1016/j.jnucmat.2005.07.003.

[20] H. Y. Geng, Y. Chen, Y. Kaneta, M. Iwasawa, T. Ohnuma, et M. Kinoshita, « Point defects and clustering in uranium dioxide by LSDA + U calculations », *Phys. Rev. B*, vol. 77, n° 10, p. 104120, mars 2008, doi: 10.1103/PhysRevB.77.104120.

[21] P. Nerikar, T. Watanabe, J. S. Tulenko, S. R. Phillpot, et S. B. Sinnott, « Energetics of intrinsic point defects in uranium dioxide from electronic-structure calculations », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 384, n° 1, p. 61- 69, janv. 2009, doi: 10.1016/j.jnucmat.2008.10.003.

[22] H. Matzke, « Atomic transport properties in UO_2 and mixed oxides (U, Pu)O_2 », *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, vol. 83, n° 7, p. 1121- 1142, 1987, doi: 10.1039/F29878301121.

[23] K. H. G. Ashbee et C. S. Yust, « A mechanism for the ease of slip in UO_{2+x} », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 110, n° 2, p. 246- 250, oct. 1982, doi: 10.1016/0022-3115(82)90152-0.

[24] R. J. Keller, T. E. Mitchell, et A. H. Heuer, « Plastic deformation in nonstoichiometric UO_{2+x} single crystals—II. Deformation at high temperatures », *Acta Metallurgica*, vol. 36, n° 4, p. 1073- 1083, avr. 1988, doi: 10.1016/0001-6160(88)90161-7.

[25] A. G. Evans et P. L. Pratt, « Dislocations in the fluorite structure », *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*, vol. 20, n° 168, p. 1213- 1237, déc. 1969, doi: 10.1080/14786436908228207.

[26] S. T. Murphy, M. J. D. Rushton, et R. W. Grimes, « A comparison of empirical potential models for the simulation of dislocations in uranium dioxide », *Progress in Nuclear Energy*, vol. 72, p. 27- 32, avr. 2014, doi: 10.1016/j.pnucene.2013.09.010.

[27] D. C. Parfitt, C. L. Bishop, M. R. Wenman, et R. W. Grimes, « Strain fields and line energies of dislocations in uranium dioxide », *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 22, n° 17, p. 175004, avr. 2010, doi: 10.1088/0953-8984/22/17/175004.

[28] C. Onofri *et al.*, « Evolution of extended defects in polycrystalline UO_2 under heavy ion irradiation: combined TEM, XRD and Raman study », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 374, p. 51- 57, mai 2016, doi: 10.1016/j.nimb.2015.08.091.

[29] C. Onofri, « Etude des défauts étendus induits par irradiation dans UO_2 par microscopie électronique en transmission », phd, Université de Toulouse, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2016.

[30] J. Rodríguez-Carvajal, « Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction », *Physica B: Condensed Matter*, vol. 192, n° 1, p. 55- 69, 1993.

[31] A. Richard *et al.*, « Multi-scale X-ray diffraction study of strains induced by He implantation in UO2 polycrystals », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 326, p. 251- 255, mai 2014, doi: 10.1016/j.nimb.2013.10.057.

[32] R. Mohun, « Raman spectroscopy for the charaterization of defective spent nuclear fuels during interim storage in pools. », *Thèse de l'Université d'Aix-Marseille*, p. 278, 2017.

[33] R. A. Cowley et G. Dolling, « Magnetic Excitations in Uranium Dioxide », *Phys. Rev.*, vol. 167, n° 2, p. 464- 477, mars 1968, doi: 10.1103/PhysRev.167.464.

[34] G. Dolling, R. A. Cowley, et A. D. B. Woods, « The Crystal Dynamics of Uranium Dioxide », *Can. J. Phys.*, vol. 43, n° 8, p. 1397- 1413, août 1965, doi: 10.1139/p65-135.

[35] S. D. Senanayake, R. Rousseau, D. Colegrave, et H. Idriss, « The reaction of water on polycrystalline UO2: Pathways to surface and bulk oxidation », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 342, n° 1, p. 179- 187, juin 2005, doi: 10.1016/j.jnucmat.2005.04.060.

[36] T. Livneh et E. Sterer, « Effect of pressure on the resonant multiphonon Raman scattering in ${\mathrm{UO}}_{2}$ », *Phys. Rev. B*, vol. 73, n° 8, p. 085118, févr. 2006, doi: 10.1103/PhysRevB.73.085118.

[37] G. Guimbretière *et al.*, « Determination of in-depth damaged profile by Raman line scan in a pre-cut He2+ irradiated UO2 », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, n° 25, p. 251914, juin 2012, doi: 10.1063/1.4729588.

[38] R. Mohun *et al.*, « Quantification of irradiation-induced defects in UO_2 using Raman and positron annihilation spectroscopies », *Acta Materialia*, vol. 164, p. 512- 519, févr. 2019, doi: 10.1016/j.actamat.2018.10.044.

[39] J. B. Joshi, V. V. Mahajani, et V. A. Juvekar, « Invited review absorption of NOX gases. », *Chemical Engineering Communications*, vol. 33, n° 1- 4, p. 1- 92, févr. 1985, doi: 10.1080/00986448508911161.

[40] D. Sicsic, « Modélisation thermodynamique et cinétique de la réduction de l'acide nitrique concentré. », PhD Thesis, Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), 2011.

[41] B. Herrmann, « Dissolution de pastilles d'UO_2 non irradiées dans l'acide nitrique », *Projet de retraitement et de traitement des déchets*, vol. Rèf. KfK 3673, 1984.

[42] S. Fournier, « Etude de la dissolution des oxydes mixtes (U,Pu)O_2 à forte teneur en plutonium », *Thèse de l'Université Montpellier 2*, 2001.

Résumé et Abstract

Résumé :

La dissolution des combustibles nucléaires en milieu nitrique constitue la première étape visant à leur retraitement. Après plusieurs années passées en réacteur, ces matériaux céramiques présentent de fortes hétérogénéités en termes de composition chimique, de distribution élémentaire et de microstructure. Ces propriétés engendrent des variations importantes de vitesses de dissolution. Actuellement, l'impact des nombreuses propriétés liées au solide sur la dissolution n'est pas pris en compte par les modèles macroscopiques existants. C'est notamment le cas de l'orientation cristalline. Dans ce contexte, la dissolution de monocristaux de UO_2 d'orientations (100), (110) et (111), présentant une géométrie et une microstructure simples a été étudiée.

L'étude, à plusieurs échelles d'observation, de la dissolution des monocristaux de UO_2, en milieu nitrique et à température ambiante, a permis d'améliorer la compréhension du rôle de la surface du solide sur les mécanismes de dissolution siégeant à l'interface solide/solution. A l'échelle macroscopique, deux régimes cinétiques successifs (non-catalysé puis catalysé) ont été observés quelle que soit l'orientation cristalline initiale considérée. Cette dernière ainsi que les défauts topographiques, tels que la rugosité, influencent peu les vitesses de dissolution des deux régimes cinétiques. Cependant, le développement de fissures au cours du premier régime en diminue la durée et accélère le passage au régime catalysé. Par la suite, l'étude à l'échelle microscopique, *via* l'imagerie électronique à balayage (MEB), a révélé le développement de topographies d'équilibre caractéristiques de chaque orientation. Ces topographies présentent majoritairement des surfaces d'orientation (110). Finalement, l'échelle nanoscopique a permis d'identifier que les défauts structuraux étaient à l'origine de la formation des premiers puits de corrosion triangulaires pour la surface orientation (111). Ainsi, leur développement contrôle la cinétique de dissolution de cette surface orientée au cours du régime non-catalysé.

Abstract :

The dissolution in concentrated nitric acid constitutes the head-end step of the reprocessing of the spent nuclear fuel (SNF). After their stay in the nuclear reactor, SNF develop high heterogeneities in terms of chemical composition, elementary distribution and microstructure, which lead to significant changes in SNF dissolution rates. Currently, the impact of the material properties on the dissolution is not well established and considered in the available macroscopic models. In this context, the dissolution of UO_2 single crystals with defined (100), (110) or (111) oriented surfaces, presenting simple geometry and microstructure was studied.

The multi scale observation of UO_2 single crystals during dissolution in nitric acid media at room temperature, allowed the improvement of our understanding regarding to the role of the oriented surface on the dissolution mechanism developed at the solid/liquid interface. First, at the macroscopic scale, two consecutive dissolution regimes (non-catalysed then catalysed) were highlighted regardless of the oriented surface. The oriented surface as well as the microstructural defects, such as roughness, had a slight impact on the dissolution rates for both dissolution regimes. However, the development of cracks spreading occurring during the non-catalysed step reduced its duration. Moreover, at the microscopic scale, followed *via* the Scanning Electron Microscopy (SEM), the development of balance topographies characteristic of each oriented surface was evidenced. The resulting topographies were mainly composed of (110) oriented surfaces. Finally, at the nanoscopic scale, structural defects were underlined and were responsible for the formation of triangular etch pits on the (111) oriented surface. Thus, their development controlled the dissolution kinetic of this oriented surface during the non-catalysed step.