THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR
DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En Chimie Séparative Matériaux et Procédés

École doctorale Sciences Chimiques Balard N°459

Unité de recherche Institut de Chimie séparative de Marcoule (ICSM)

Impact des éléments platinoïdes et du molybdène dans les mécanismes de dissolution du dioxyde d'uranium

Présentée par Thibault KACZMAREK
Le 12 Avril 2022

Sous la direction de Nicolas DACHEUX
et Stéphanie SZENKNECT

Devant le jury composé de

Michel VILASI, Professeur, Université Nancy-Lorraine, IJL	Rapporteur
Sylvie DELPECH, Directrice de recherche CNRS, Orsay, IN2P3	Rapporteure
Philippe MOISY, Directeur de Recherche, CEA Marcoule	Examinateur
Nathalie MONCOFFRE Directrice de recherche CNRS, Lyon, IN2P3	Examinatrice
Nicolas DACHEUX, Professeur, Université de Montpellier, ICSM	Directeur de thèse
Stéphanie SZENKNECT, Directrice de recherche, CEA Marcoule, ICSM	Co-Directrice de thèse
Laurent CLAPAREDE, Maître de Conférences, Université de Montpellier, ICSM	Encadrant
Murielle BERTRAND , Chef de projet, CEA Marcoule	Invitée

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

Remerciements

Je souhaite dans un premier temps remercier mes deux co-directeurs de thèse, Nicolas Dacheux et Stéphanie Szenknect. Je vous remercie pour votre confiance et de m'avoir donné cette opportunité de travailler avec vous. Nicolas, je vous remercie pour tout ce que vous avez fait pour moi, depuis le début avec le projet tutoré (Licence 3) jusqu'à la fin de cette thèse. Grâce à vous, j'ai pu approfondir mes connaissances d'un point de vue scientifique mais également personnel. Stéphanie, je te remercie également pour ton accompagnement durant ces 4 années (stage M2 et thèse) où tu m'as poussé à me dépasser dans chaque épreuve qui s'est présentée à moi ainsi que pour tes connaissances scientifiques avec nos nombreuses heures de discussions et surtout pour ton courage et ton sang-froid lors de la première relecture du manuscrit qui a dû être une grosse épreuve pour toi.

Ensuite, je souhaiterais remercier mes deux encadrants Laurent Claparede et Nathalie Reynier-Tronche pour leur accompagnement pendant cette thèse et pour leurs apports scientifiques, avec qui ce fut un plaisir de discuter de certains problèmes rencontrés pendant ces années.

Pour compléter cette liste, j'aurai également aimé remercier les personnes ayant travaillé à mes côtés dans mon laboratoire, le LIME, durant ces années. Pour commencer je remercie un autre permanent du labo, Nicolas Clavier, de m'avoir accueilli dans son bureau ainsi que pour sa bonne humeur même si les girondins n'ont pas brillé tout au long de la saison. De plus, je remercie Adel Mesbah pour son expertise lors de mes traitements DRX, mais aussi pour son avis clair net et précis sur les discussions concernant la dissolution et pour son coté chambreur.

Pour terminer la partie des remerciements professionnels, je remercie grandement Béatrice Baus-Lagarde pour son aide précieuse lors de toutes mes analyses ICP et pour la résolution d'un bon nombre de problèmes que j'ai pu rencontrer lors de mes analyses ICP-MS. De plus, je tenais également à remercier Renaud Podor et Joseph Lautru pour les heures passées ensemble devant le MEBE lors du *suivi operando* afin d'avoir de formidables clichés à introduire dans la thèse. Pour rester dans le domaine de la microscopie, je remercie Xavier Le Goff qui m'a permis d'avoir accès au MET et qui m'a grandement aidé pour l'analyse d'image. Pour finir, je remercie Martiane Cabié de l'université de Marseille pour la réalisation et l'analyse de lame FIB.

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

Lors de ces différentes années de thèse j'ai pu côtoyer plusieurs doctorants, ingénieurs et stagiaires que je voudrais remercier. Dans un premier temps, je remercie les deux stagiaires que j'ai eu la chance d'encadrer : Alison Roche ainsi que Kaythleen Torrent. Merci pour votre

aide apportée à ce sujet de thèse. Ensuite, je remercie l'ensemble des thésards et ingénieurs que j'ai pu côtoyer : Thomas (Tomate), Victor (Totor), Solène (la Team ICP), Jerem (le Président), David, Paul, Malvina, Thomas B (la Boiteuse), Sofian (la Vessie timide), Theo (le Bavard), Pierrot, Toni (Tonich), Ilyes, Elise, Morgane (Zuzu), Eddie (Petitou), Paul-Henri (Le Chairman), Lara (Laraclette), Thomas Colombo, un grand merci à vous tous pour ces bons moments passés dans le labo pour le meilleur et pour le pire.

Dans les remerciements de personnes rencontrées pendant cette thèse, je voudrais adresser un remerciement particulier à deux personnes qui m'ont accompagné du début à la fin : Justine et Asmae plus connus sont les pseudonymes de Juju et Asmouche la mouche. Un immense merci à toutes les deux ! notre gang du sang des C… m'a permis chaque jour de venir au travail avec bonne humeur car je savais qu'à 8h pétante nous nous retrouverons sur la terrasse afin de débriefer de nos week-end/soirées et d'organiser les prochaines. Je vous remercie de m'avoir remonté le moral après les réunions d'avancement, de m'avoir écouté lorsque je doutais le plus, de m'avoir poussé quand j'avais la flemme et de m'avoir redonné le sourire quand je voulais tout envoyer valser. Je pourrais écrire une thèse sur toutes nos aventures entre les soirées au beer, le Ventoux (BananaBob), les soirées appart, les retours de boites difficiles, les plans merguez et j'en passe encore. Mille merci les Sistas.

Enfin, sur une touche extra professionnelle, je voudrais remercier mes chatons sétois qui ont toujours été là pour moi et qui même eux se demandent comment je me suis retrouvé en thèse donc merci Julie, Chachou, Magou, Charlie et Tim. Mention spéciale pour ce dernier qui m'a fait le plus beau cadeau durant cette thèse : Gabinou mon filleul.

Pour finir ces remerciements, je voudrais adresser un grand MERCI à toute ma famille et en commençant par le Roche, Soo, Mathieu, Sophie ainsi qu'Enora et Loulou qui ne comprenaient rien à mon travail mais qui ont toujours fait au moins semblant de comprendre et avec qui j'ai passé de très bons moments. De plus, je voudrais remercier ma marraine et mon oncle qui ont eux aussi toujours cru en moi. Pour terminer, mes derniers mots iront à mon frère, ma grand-mère et mes parents, car sans eux toute cette histoire n'aurait jamais vu le jour et pour lesquels je voue une admiration sans faille, je vous aime.

Ainsi se termine cette partie très personnelle. Je vous souhaite une bonne lecture et un bon courage pour la suite du manuscrit.

Table des matières

Table des figures 9

Liste des tableaux..... 17

Introduction 19

CHAPITRE 1 : Etat de l'art 29

I. Les éléments platinoïdes (Ru, Rh, Pd) et le molybdène dans le combustible usé. 31

a) Les éléments platinoïdes 31

b) Le molybdène..... 32

II. Voies de synthèse des composés modèles 36

a) Synthèse de composés modèles de UO_2..... 36

b) Synthèse de composés modèles à base d'UO_2 incorporant des éléments platinoïdes 38

c) Synthèse de particules métalliques isolées..... 39

III. Dissolution de UO_2 en conditions de retraitement 41

a) Les étapes successives de la réaction hétérogène 41

b) Dissolution de UO_2 en milieu nitrique : réactions bilans 42

c) La dissolution de UO_2 : un mécanisme « auto-catalysé »..... 43

d) Paramètres influençant la vitesse de dissolution de UO_2..... 45

e) Allure générale de la courbe de dissolution de UO_2 dans HNO_3 49

f) Evolution microstructurale de pastilles à base de UO_2 en cours de dissolution en milieu acide nitrique..... 51

IV. Chimie des éléments platinoïdes et du Mo et leur comportement lors de la dissolution dans HNO_3..... 52

a) Cas du ruthénium..... 52

b) Cas du rhodium 55

c) Cas du palladium..... 57

d) Cas du molybdène..... 60

V. Dissolution de composés UO_2 incorporant des éléments platinoïdes ou du Mo .. 63

a) Impact de la présence des éléments platinoïdes sur la vitesse de dissolution de UO_2 en milieu nitrique 63
b) Les résidus de dissolution 70
VI. Conclusion 72

CHAPITRE 2 : Synthèse et caractérisations des composés modèles 73

I. Synthèse et caractérisations des composés modèles 75
a) Synthèse des poudres de UO_2 contenant ou non un élément platinoïde 75
b) Préparation des échantillons frittés 77
c) Caractérisations microstructurales et chimiques des pastilles préparées 80
II. Synthèse des particules métalliques 87
a) Synthèse hydroxyde 87
b) Synthèse par réduction chimique. 88
III. Discussion et conclusion 89

CHAPITRE 3 : Dissolution des composés modèles en conditions de retraitement (HNO_3 4 M 80°C) 93

I. Protocole de dissolution 95
a) Dissolution en conditions statiques 95
b) Dissolution en conditions dynamiques 96
II. Résultats des tests de dissolution 102
a) Dissolution en mode statique 102
b) Dissolution en mode dynamique 112
III. Suivi operando de la dissolution des composés modèles 124
a) Influence du protocole de suivi operando sur la cinétique de dissolution 124
b) Suivi de dissolution par microscopie optique 125
c) Suivi operando de la dissolution par MEBE 127
IV. Discussion et conclusion 136

CHAPITRE 4 : Etude du mécanisme de dissolution des composés modèles à base de UO_2 en présence de Ru 139

I. Expériences de dissolution en conditions « douces » : matériels et méthodes ...141
a) Mode opératoire de la dissolution 141

b) Analyses de l'uranium, du ruthénium et de l'acide nitreux en solution 142
c) Méthode de détermination de la vitesse de dissolution 142
d) Récupération des indissous 143
e) Suivi operando de la dissolution 143
II. Expériences de dissolution en conditions « douces » : principaux résultats 144
a) Dissolution du système de référence : UO_2 144
b) Dissolution du système UO_2/Ru 145
c) Dissolution du système UO_2 +Ru^0 147
d) Dissolution du système UO_2 + Ru^{III} 148
e) Evolution de la concentration en Ru dissous dans les différents systèmes 149
III. Suivi operando de la dissolution du système UO_2/Ru dans HNO_3 0,1 M à 60°C ..152
IV. Discussion et conclusion 154

CHAPITRE 5 : Dissolution des systèmes UO_2/Rh, UO_2/Pd et UO_2/Mo en conditions « douces » 159

I. Dissolution du système UO_2/Rh 161
II. Dissolution du système UO_2/Pd 165
III. Dissolution du système UO_2/Mo 168
IV. Discussion et conclusion 171

Conclusion générale 177

Annexe 197

Table des figures

Figure 1 : représentation schématique du cycle du combustible français [1]. 21

Figure 2: (a) Représentation schématique de la microstructure du combustible usé et de la distribution des produits de fission, (b) Micrographie MEB de grains de combustible incorporant des précipités métalliques, (c) Micrographie MEB d'un précipité d'oxyde dans un combustible irradié, (d) Micrographie MEB du combustible après son passage en réacteur, (e) Micrographie MEB de grains de combustible irradié localisés près du centre de la pastille[4]. 22

Figure 3 : représentation schématique du procédé de dissolution du combustible usé à l'usine de La Hague [18]. 24

Figure 4 : schéma regroupant les différentes étapes au cours desquelles les éléments platinoïdes posent problème dans le procédé PUREX (modifié à partir de[21]). 25

Figure 5 : diagramme de phases des précipités métalliques selon le type de réacteur à 1700°C [3]. 31

Figure 6 : diagramme d'Ellingham des espèces présentes dans le combustible [33]. 33

Figure 7 : diagramme de phases du molybdène et domaine de fonctionnement des réacteurs [38,39]. 34

Figure 8 : diagramme de phase Mo-O et Mo-U [29]. 35

Figure 9 : procédés industriels de fabrication de combustible MOx [49]. 37

Figure 10 : observations par MEB d'une pastille frittée de UO_2 dopé avec 3 % mol. d'éléments platinoïdes [8] (A) et d'un combustible réel usé de type UOx [60] (B). 39

Figure 11 : observation MET de nanoparticules de Pt déposées sur des billes de polystyrène [61] 40

Figure 12 : observation MEB de nanoparticules de Ni obtenues par réduction chimique [62]. 40

Figure 13 : schéma représentant les différentes étapes lors d'une réaction siégeant à l'interface solide/solution [67]. 42

Figure 14 : effet de l'agitation sur la vitesse de dissolution de pastilles de UO_2 pour différentes concentrations en HNO_3 et différentes températures (● HNO_3 6 M 50°C ; □ HNO_3 6 M 80°C ; × HNO_3 6 M 90°C ; ○ HNO_3 6 M 80°C + 2 M $UO_2(NO_3)_2$) [73]. 44

Figure 15 : dissolution de UO_2 en milieu nitrique à 95 °C (● 10 M ;□ 8 M ; Δ 6 M ; ▽ 4 M ; ○ 2 M ; ▪1 M ; ▲0,5 M) [71]. 46

Figure 16 : évolution de la vitesse de dissolution de poudre qualité céramique et de sphères de UO_2 obtenues par broyage giratoire en fonction de l'activité du proton (poudre de UO_2 à ● 95°C ; □ 75 °C ; Δ 50°C ; ▽ 30°C ; sphères de UO_2 à ○ 95°C ; ▪75°C ;▲50°C ; ▼ 30°C) [71] 48

Figure 17 : représentation schématique de l'allure générale de la courbe de dissolution de UO_2 en milieu nitrique pour les conditions de l'étude (0,1 à 2 M, 22 à 60°C) [8]. 50

Figure 18 : diagramme Eh-pH du système Ru-O-H calculé à 298K et 10^5 Pa pour $\sum Ru = 10^{-10}$ $mol.kg^{-1}$ [118]. 53

Figure 19 : représentation de la sphère de coordination du nitrosyle de ruthénium $RuNO^{3+}$. 53

Figure 20 : complexes du ruthénium reportés en milieu acide nitrique [124]. 54

Figure 21 : distribution des différents complexes de Ru-nitrosyle en fonction de la concentration en HNO_3 [125]. 55

Figure 22 : diagramme Eh- pH du système Rh-O-H calculé à 298 K et 10^5 Pa pour $\sum Rh = 10^{-10}$ $mol.kg^{-1}$ [118]. 56

Figure 23 : diagramme Eh-pH du système Pd-O-H calculé à 298 K et 10^5 Pa pour $\sum Pd = 10^{-10}$ $mol.kg^{-1}$ [118]. 58

Figure 24 : équilibres chimiques du palladium en milieu nitrique et gammes de valeurs des constantes de formation associées [137–141]. 59

Figure 25 : diagrammes de spéciation du palladium en fonction de la concentration de HNO_3 selon Fuji (A) ou Frias (B) [137]. 60

Figure 26 : diagramme Eh-pH du système Mo-O-H calculé à 298 K et 10^5 Pa pour $\sum Mo = 10^{-10}$ $mol.kg^{-1}$ [118]. 61

Figure 27 : différentes espèces de molybdène susceptibles d'exister en solution aqueuse en fonction de l'acidité et de la concentration en Mo [146]. 62

Figure 28 : dissolution de poudre de UO_2(●) et de poudre de UO_2 en présence de Ru, Rh et Pd (▲) dans HNO_3 8 M à 60°C [25]. 63

Figure 29 : variation de la vitesse de dissolution en fonction de l'inverse de la température pour des échantillons de UO_2 et de UO_2+3 % mol. en éléments platinoïdes lors de leur dissolution dans HNO_3 0,1 M (a). Evolutions des pertes de masse normalisées en uranium pour des composés de UO_2 (▪), UO_2 dopé à 3 % mol. en éléments platinoïdes (●), en Ru (◆), en Rh (▲), en Pd (▼) dans HNO_3 0,1M à 60°C [26] (b). 64

Figure 30 : suivi de dissolution d'un échantillon de UO_2+3 % mol. en élément platinoïdes dans HNO_3 0,1M et à 60°C [8]. 65

Figure 31 : hypothèse de mécanisme pouvant expliquer l'augmentation de la vitesse de dissolution de UO_2 en présence de particules métalliques à base d'éléments platinoïdes dans l'acide nitrique [8]. 66

Figure 32: évolutions des pertes de masse normalisées NL (U) relevées lors de la dissolution des échantillons frittés de UO_2 + 3 mol.% EP, de UO_2 + 3 mol.% Ru et de UO_2 + Ru poudre dans HNO_3 0,1 M à 60°C. [8]. 67

Figure 33 : évolutions des pertes de masse normalisées N_L (U) relevées lors de la dissolution des échantillons frittés de UO_2 + 3 mol.% EP, de UO_2 + 3 mol.% Rh et de UO_2 + Rh poudre dans HNO_3 0,1 M à 60°C. [8]. 68

Figure 34 : évolutions des pertes de masse normalisées N_L (U) relevées lors de la dissolution des échantillons frittés de UO_2 + 3 mol.% EP, de UO_2 + 3 mol.% Pd et de UO_2 + Pd poudre dans HNO_3 0,1 mol.L^{-1} à 60°C. [8]. 69

Figure 35 : évolutions des pertes de masse normalisées de UO_2 et de UO_2 + 3% mol. en Mo durant la dissolution dans HNO_3 0,1 M à 60°C [8]. 70

Figure 36 : image obtenue par MET d'un agglomérat de particules insolubles (a) et cliché de diffraction de la particule pointée par la flèche (b) [29]. 71

Figure 37 : diagrammes DRX des poudres de UO_2 (a), UO_2/Rh (b), UO_2/Pd (c), UO_2/Mo (d) et UO_2/Ru (e) calcinées à 800°C pendant 4 h (× : données expérimentales, — : diagramme calculé, — : différence exp. - calc., | : pics de Bragg caractéristiques de la structure fluorine, | : pics de Bragg liés au support). 76

Figure 38 : images obtenues par MEBE des poudres de UO_2 (a), de UO_2/Rh (b), de UO_2/Pd (c), de UO_2/Mo (d) et de UO_2/Ru 77

Figure 39 : Représentation schématique des différentes étapes du frittage en fonction de la durée du traitement thermique [155]. 78

Figure 40 : courbes dilatométriques des composés UO_2/Ru (a), UO/Rh (b), UO/Pd (c) et UO/Mo (d) au cours d'un traitement thermique jusqu'à 1600°C sous Ar/4 % H_2. 79

Figure 41 : micrographies MEBE enregistrées à différents grandissements d'un échantillon de UO_2, de UO_2/Ru, de UO_2/Rh, de UO_2/Pd et de UO_2/Mo en mode SE. 82

Figure 42 : micrographie MEBE d'une pastille de UO_2/Ru (A), image obtenue après segmentation de la micrographie MEBE (B) et distribution de la taille des particules de Ru calculée à partir de plusieurs images MEBE segmentées (c). 83

Figure 43 : image MEB de la lame FIB de UO_2/Ru (a) et spectre EDS d'une particule de Ru métal présente à la surface (b) 85

Figure 44 : image MEB de la lame FIB de UO_2/Rh (a) et spectre EDS d'une particule de Rh métal présente à la surface (b). 85

Figure 45 : image MEB de la lame FIB de UO_2/Pd (a) et spectre EDS d'une particule de Pd métal présente à l'intérieur de la pastille frittée (b). 86

Figure 46 : image MEB de la lame FIB de UO_2/Mo (a) et spectre EDS d'une particule de Mo présente à l'intérieur de la pastille frittée (b). 86

Figure 47 : image MEBE et diffractogramme RX des particules de ruthénium synthétisées par voie hydroxyde (× : données expérimentales, — : diagramme calculé, — : différence exp. - calc., | : pics de Bragg caractéristiques de la structure hexagonale, | : pics de Bragg liés au support). 87

Figure 48 : images MET des nanoparticules de Ru, Rh, Pd et Mo synthétisées par réduction chimique avec de l'hydrazine. 88

Figure 49 : : schéma du réacteur de dissolution utilisé en conditions statiques (HNO_3 4 M, T = 80°C) (a) et photo du montage utilisé en conditions de dissolution statique (b). 96

Figure 50 : schéma du réacteur de dissolution utilisé pour les tests de dissolution en conditions dynamiques (4 M HNO_3,T= 80°C) (a) et photo du montage expérimental complet (b). 97

Figure 51 : spectres UV-Visible de la gamme étalons des ions NO_2^- (a) et courbe d'étalonnage obtenue lors du dosage des ions NO_2^- (b). 98

Figure 52 : image globale de la demi-pastille de UO_2/Rh et série d'images de la zone 2 enregistrées par MEBE pour différents grandissements. 100

Figure 53 : évolutions de la perte de masse relative en uranium (a) et des concentrations en uranium [U] et en acide nitreux [HNO_2] (b) au cours de la dissolution de UO_2 dans HNO_3 4 M et à 80°C. 103

Figure 54 évolutions de la perte de masse relative en uranium lors de la dissolution de UO_2(●) et UO_2/Ru (●) (a) et des concentrations en uranium [U] et en acide nitreux [HNO_2] (b) lors de la dissolution de UO_2/Ru dans HNO_3 4 M et à 80°C. 104

Figure 55 : perte de masse relative en ruthénium obtenue lors de la dissolution de UO_2/Ru dans HNO_3 4 M à 80°C. 105

Figure 56 : évolutions de la perte de masse relative en uranium obtenues lors de la dissolution de UO_2(●) et de UO_2/Rh (●) dans HNO_3 4 M à 80°C (a) et évolutions de la concentration en uranium [U] et en acide nitreux [HNO_2] (b). 106

Figure 57 : évolution de la perte de masse relative en rhodium obtenue lors de la dissolution de UO_2/Rh dans HNO_3 4 M à 80°C. 106

Figure 58 : évolution de la perte de masse relative en uranium obtenue lors de la dissolution de UO_2(●) et de UO_2/Pd (●) dans HNO_3 4 M à 80°C (a) et de la concentration en uranium [U] et en acide nitreux [HNO_2] (b). 107

Figure 59 : évolution de la perte de masse relative en palladium obtenue lors de la dissolution de UO_2/Pd dans HNO_3 4 M à 80°C. 108

Figure 60 : évolution de la perte de masse relative en uranium obtenue lors de la dissolution de UO_2(●) et de UO_2/Mo (●) dans HNO_3 4 M à 80°C (a) et évolution de la concentration en uranium [U] et en acide nitreux [HNO_2] au cours de la dissolution de UO_2/Mo dans HNO_3 4 M et à 80°C (b). 109

Figure 61 : évolution de la perte de masse relative en molybdène lors de la dissolution de UO_2/Mo dans HNO_3 4 M à 80°C. 109

Figure 62 : évolution de la perte de masse relative en uranium obtenue lors de la dissolution de UO_2 dans HNO_3 4 M, à 80°C en conditions dynamiques (a) et des concentrations en U et en HNO_2 (b). 113

Figure 63 : micrographies obtenues par MEBE des échantillons de UO_2 dissous en conditions dynamiques (a) et statiques (b) dans HNO_3 4 M à 80°C. 114

Figure 64 : évolution de la perte de masse relative en uranium obtenue lors de la dissolution de UO_2 (●) et de UO_2/Ru (●) dans HNO_3 4 M, à 80°C en conditions dynamiques (a) et évolution des concentrations en uranium et en HNO_2 (b). 115

Figure 65 : évolution de la perte de masse relative en ruthénium obtenue lors de la dissolution de UO_2/Ru dans HNO_3 4 M à 80°C en conditions dynamiques. 116

Figure 66 : évolution des pertes de masse relatives en uranium obtenues lors de la dissolution de UO_2 (●) et de UO_2/Rh (●) dans HNO_3 4 M, à 80°C en conditions dynamiques (a) et évolution des concentrations en uranium et en HNO_2 correspondantes (b). 117

Figure 67 : évolution de la perte de masse relative en rhodium obtenue lors de la dissolution de UO_2/Rh dans HNO_3 4 M à 80°C en conditions dynamiques. 118

Figure 68 : évolution des pertes de masse relatives en uranium obtenues lors de la dissolution de UO_2 (●) et de UO_2/Pd (●) dans HNO_3 4 M, à 80°C en conditions dynamiques (a) et évolution des concentrations en uranium et en HNO_2 correspondantes (b). 119

Figure 69 : évolution de la perte de masse relative en palladium obtenue lors de la dissolution de UO_2/Pd dans HNO_3 4 M à 80°C en conditions dynamiques 119

Figure 70 : évolutions des pertes de masse relatives en uranium obtenues lors de la dissolution de UO_2 (●) et de UO_2/Mo (●) dans HNO_3 4 M, à 80°C en conditions dynamiques (a) et évolution des concentrations en uranium et en HNO_2 correspondantes(b). 120

Figure 71 : évolution de la perte de masse relative en molybdène obtenue lors de la dissolution de UO_2/Mo dans HNO_3 4 M à 80°C en conditions dynamiques. 121

Figure 72 : évolutions des pertes de masse relatives relevées pour les différents systèmes modèles avec (●) et sans (●) suivi operando de dissolution (HNO_3 4 M à 80°C). 124

Figure 73 : images des différents échantillons obtenues par microscopie optique (×32) lors de leur dissolution en mode statique dans HNO_3 4 M et 80°C. 126

Figure 74 : suivi operando par MEBE de la dissolution de l'échantillon UO_2 de référence dans HNO_3 4 M à 80°C réalisé avec un grandissement de x250 (A), x2500 (B) et x10000 (C). 128

Figure 75 : images de puits de corrosion obtenues par MEBE en fonction de l'orientation cristalline de UO_2 : forme carrée pour (100), losange pour (110) et triangulaire pour (111) [67]. 129

Figure 76 : suivi operando par MEBE de la dissolution du composé modèle UO_2/Pd dans HNO_3 4 M à 80°C réalisé avec un grandissement de x250 (A), x2500 (B) et x10000 (C). 130

Figure 77 : suivi operando par MEBE de la dissolution d'un échantillon de UO_2/Ru dans HNO_3 4 M à 80°C réalisé pour un grandissement de x250 (A), x2500 (B) et x10000 (C). 132

Figure 78: suivi operando par MEBE de la dissolution de l'échantillon UO_2/Rh dans HNO_3 4 M à 80°C réalisé pour un grandissement de x250 (A), x2500 (B) et x10000 (C). 133

Figure 79 : suivi operando par MEBE de la dissolution de l'échantillon UO_2/Mo dans HNO_3 4 M à 80°C réalisé pour un grandissement de x250 (A), x2500 (B) et x10000 (C). 134

Figure 80 : résumé des principaux résultats obtenus lors de l'étude de la dissolution en conditions dynamiques des différents composés modèles dans HNO_3 4 M à 80°C. 136

Figure 81 : évolution de la perte de masse relative de l'uranium pendant la dissolution de UO_2 dans HNO_3 0,1 M (●) et dans HCl 0,1 M (▲) à 60°C (a). Evolution de la concentration en uranium (○) et en HNO_2 (■) au cours de la dissolution de UO_2 dans HNO_3 0,1 M à 60°C (b). 144

Figure 82 : évolution de la perte de masse relative en uranium lors de la dissolution des pastilles de UO_2/Ru (●) et de UO_2 (●) dans HNO_3 0,1 M à 60°C (a). Evolution de la concentration en uranium (○) et en HNO_2 (□) lors de la dissolution de la pastille de UO_2/Ru dans HNO_3 0,1 M (b). Evolution de la perte de masse relative pendant la dissolution des pastilles de UO_2/Ru (▲) et de UO_2 (▲) dans HCl 0,1 M à 60°C (c). 146

Figure 83 : image obtenue par MET-HR des résidus obtenus après dissolution de la pastille UO_2/Ru dans 0,1 M HNO_3 à 60°C (a) Spectre EDS et cliché SAED des résidus (b). 147

Figure 84 : évolution de la perte de masse relative en uranium (●) (a), de la concentration en uranium (○) et en HNO_2 (▪) (b), pendant la dissolution du système UO_2+Ru^0 dans 0,1 M HNO_3 à 60°C. 148

Figure 85 : évolution de la perte de masse relative en uranium pendant la dissolution de UO_2 dans 0,1 M HNO_3 à 60°C en présence de Ru en solution introduit sous forme de $RuCl_3$ (●) et de $Ru(NO)(NO_3)_x(OH)_y$ (●) et comparaison avec le système UO_2 de référence (●) (a). Evolution de la concentration élémentaire en Ru dissous au cours des deux expériences de dissolution (b). 149

Figure 86 : évolution de la concentration élémentaire en ruthénium obtenue pendant la dissolution du système UO_2 + Ru^0 (a), de la pastille UO_2/Ru (b), des particules de Ru^0 seules (c) dans HNO_3 0,1 M à 60°C et de la pastille UO_2/Ru dans HCl 0,1 M à 60°C (d). 150

Figure 87 : micrographies MEBE de la surface de la pastille de UO_2/Ru en cours de dissolution dans HNO_3 0,1 M à 60°C enregistrées à différents instants et pour différents grandissements (a ×250, b ×5000 et c ×40000). 153

Figure 88 : potentiels redox de plusieurs couples d'intérêt à 25°C (extraits de [164], à l'exception de UO_2^{2+}/UO_2(s) calculés d'après [69]) (a). Mécanisme proposé pour expliquer l'effet catalytique des particules de Ru^0 incorporées dans la matrice d'UO_2 en milieu acide nitrique (b). 155

Figure 89 : évolution de la perte de masse relative en uranium lors de la dissolution de UO_2/Rh (●) et de UO_2 (●) dans HNO_3 0,1 M à 60°C (a). Evolution de la concentration en uranium (○)et en HNO_2 (▪) lors de la dissolution de UO_2/Rh dans HNO_3 0,1 M à 60°C (b) Evolution de la perte de masse relative pendant la dissolution de UO_2/Rh (▲) et de UO_2 (▲) dansHCl 0,1 M à 60°C (c). 162

Figure 90: évolution de la concentration élémentaire en Rh pendant la dissolution du système UO_2/Rh dans HNO_3 0,1 M à 60°C (a) et dans HCl 0,1 M à 60°C (b). 163

Figure 91 : évolution de la perte de masse relative en uranium lors de la dissolution de UO_2 dans HNO_3 0,1 M à 60°C (●) , en présence de $Rh(NO_3)_3$ (●) ou en présence de $RhCl_3$ (●).... 164

Figure 92: évolution de la perte de masse relative en uranium lors de la dissolution de UO_2 (●) et UO_2/Pd (●) dans HNO_3 0,1 M à 60°C (a) et de UO_2(▲) et UO_2/Pd (▲) dans HCl 0,1 M à 60°C (b). 166

Figure 93 : évolution de la concentration en Pd lors de la dissolution de UO_2/Pd dans HCl 0,1 M à 60°C. 167

Figure 94 : évolution de la perte de masse relative en uranium lors de la dissolution des pastilles de UO_2/Mo (●) et de UO_2 (●) dans HNO_3 0,1 M à 60°C (a). Evolution de la concentration en uranium (●) et en HNO_2 (▪) lors de la dissolution de la pastille de UO_2/Mo dans HNO_3 0,1 M à 60°C (b) Evolution de la perte de masse relative pendant la dissolution de UO_2/Mo (▲) et de UO_2 (▲) dans HCl 0,1 M à 60°C (c). 169

Figure 95 : évolution de la perte de masse relative en molybdène dans HNO_3 (a) et dans HCl (b) 0,1 M lors de la dissolution de UO_2/Mo à 60°C. 170

Figure 96 : récapitulatif des observations effectuées lors de la dissolution de UO_2 incorporant 3 % mol. de Rh, Pd ou Mo dans HNO_3 0,1 M à 60°C. 173

Figure 97: potentiels chimiques des couples HNO_2/NO, NO_3^-/HNO_2 , UO_2^{2+}/U^{4+} et UO_2^{2+}/UO_2 (a) et échelle de potentiels chimique des couples d'intérêts de notre étude. 174

Liste des tableaux

Tableau 1 : composition des particules métalliques dans le combustible usé de type UOx en fonction du taux de combustion, du type de réacteur et de la durée de refroidissement. 23

Tableau 2: vitesses de dissolution normalisées de UO_2 en fonction de la microstructure des échantillons 48

Tableau 3 : paramètres de maille déterminés pour les différents composés synthétisés déterminés par affinement Rietveld des diagrammes DRX sur poudre. 77

Tableau 4 : gammes de valeurs obtenues pour la masse, la surface géométrique, la masse volumique et la porosité des différentes pastilles préparées pour les systèmes modèles UO_2, UO_2/Ru, UO_2/Rh, UO_2/Pd et UO_2/Mo. 81

Tableau 5: taille moyenne des grains de UO_2, taille moyenne des particules d'élément platinoïde et fraction de la surface couverte par des particules pour les différents systèmes étudiés. 83

Tableau 6 : résumé des principaux résultats obtenus lors des expériences de dissolution en conditions statiques dans HNO_3 4 M et à 80°C pour les différents systèmes étudiés. 110

Tableau 7: proportions des éléments platinoïdes avant et après dissolution de différents combustibles usés [56, 60–63]. 111

Tableau 8 : récapitulatif des vitesses de dissolution déterminées en conditions statiques et dynamiques pour les différents composés modèles et comparaison avec le système UO_2 de référence. 122

Tableau 9 : vitesses de dissolution relevées pour les différents composés modèles en conditions statiques, avec ou sans suivi operando de la dissolution (HNO_3 4 M, 80°C)..... 125

Tableau 10 : récapitulatif des différentes expériences de dissolution de UO_2 menées en présence de ruthénium-. 141

Tableau 11 : récapitulatif des vitesses de dissolution pour l'uranium et le ruthénium dans les différents systèmes étudiés. 151

Tableau 12 : récapitulatif des vitesses de dissolution pour l'uranium et les éléments platinoïdes dans les différents systèmes étudiés. 171

Introduction

Actuellement, la part de l'électricité d'origine nucléaire représente environ 75 % de la production française. En effet, la France possède 56 réacteurs nucléaires de type REP, ce qui en fait un leader mondial dans le domaine. De plus, la France a opté pour un cycle du combustible dit « fermé » (Figure 1), c'est-à-dire un cycle dans lequel le combustible usé est retraité en vue de la récupération des matières nucléaires valorisables que sont l'uranium et le plutonium.

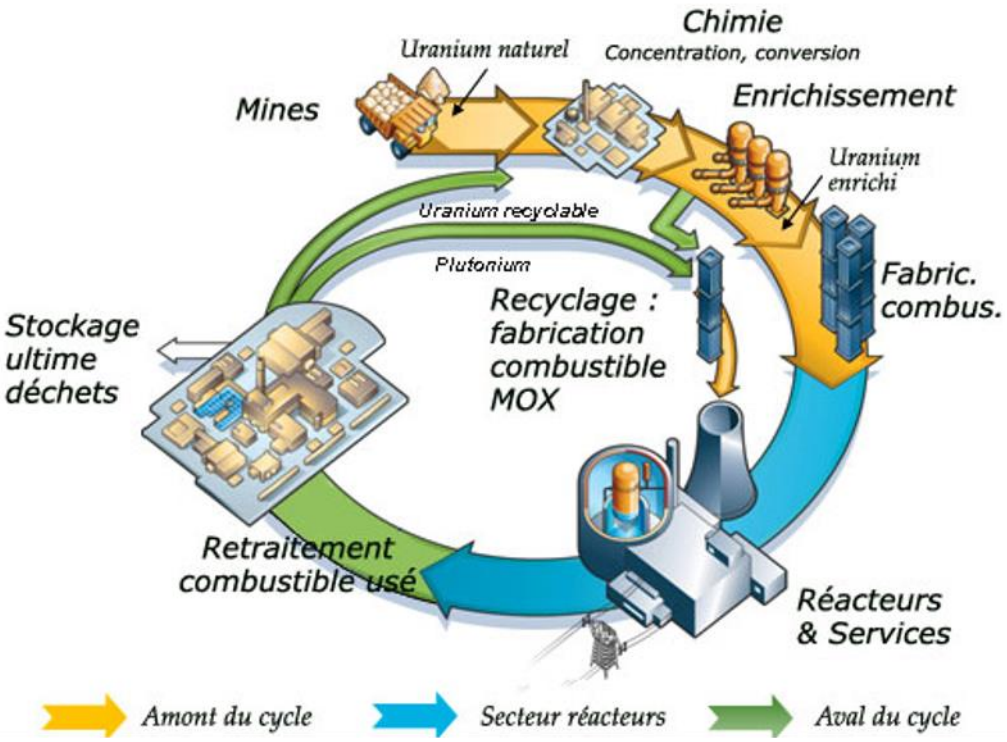


Figure 1 : représentation schématique du cycle du combustible français [1].

La fabrication du combustible usé se décompose en plusieurs étapes dans le but de recycler la matière fissile. La première étape de la fabrication du combustible est l'extraction de l'uranium à partir de ressources minérales naturelles. La deuxième étape correspond à la concentration puis à la purification de l'uranium extrait. Une fois purifié, l'uranium naturel sous forme de « yellow cake » est converti en tétrafluorure d'uranium (UF_4) sur le site de Malvési, pour être transformé ensuite en hexafluorure d'uranium (UF_6) sur le site de Pierrelatte, à l'usine COMURHEX 2. L'étape suivante est l'enrichissement de l'uranium. En effet, l'uranium fissile est l'isotope ^{235}U présent seulement à hauteur de 0,72 % à l'état naturel. Cette étape d'enrichissement permet d'augmenter la proportion de ^{235}U pour atteindre environ 3,5 à 4 % [2]. Depuis plusieurs années, ce procédé d'enrichissement est réalisé par ultracentrifugation de UF_6. L'UF_6 enrichi est ensuite converti en dioxyde d'uranium.

Une fois la poudre de UO_2 enrichi obtenue, celle-ci est mise en forme par pressage uniaxial à 350 MPa. Une étape de frittage intervient à 1750°C sous atmosphère réductrice (Ar/H_2), puis une étape de rectification permet d'obtenir des pastilles présentant les propriétés souhaitées en termes de dimensions, de densité, de porosité, de taille de grains,

etc… Une fois les pastilles de combustible obtenues, celles-ci sont empilées dans des gaines composées de Zircaloy. Ces crayons constituent les assemblages de combustibles introduits dans le cœur des réacteurs.

Dans le cœur du réacteur, ces assemblages sont soumis à un flux neutronique intense. Cette étape du cycle de vie du combustible met les pastilles sous fortes contraintes entrainant des modifications physico-chimiques importantes (Figure 2). A sa sortie du réacteur, le combustible usé est essentiellement composé d'uranium à hauteur de 95 % en masse. Le solde est constitué de plutonium (1 %), mais également de nombreux produits de fission (4 %). Kleykamp [3] a classé les produits de fission présents dans le combustible usé en 4 grandes familles selon leur comportement et leur localisation au sein du combustible :

- Les gaz et les éléments volatils tels que : le krypton, le xénon, l'iode et le brome ;

- Les éléments formant des précipités métalliques tels que le molybdène, le technétium, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'argent, le cadmium, l'indium, l'étain, l'antimoine et le tellure ;

- Les éléments formant des précipités d'oxyde, à savoir le rubidium, le césium, le baryum, le zirconium, le niobium, le molybdène et le tellure ;

- Les éléments dissous au sein du combustible, notamment le strontium, le zirconium, le niobium, l'yttrium, les lanthanides et le cérium.

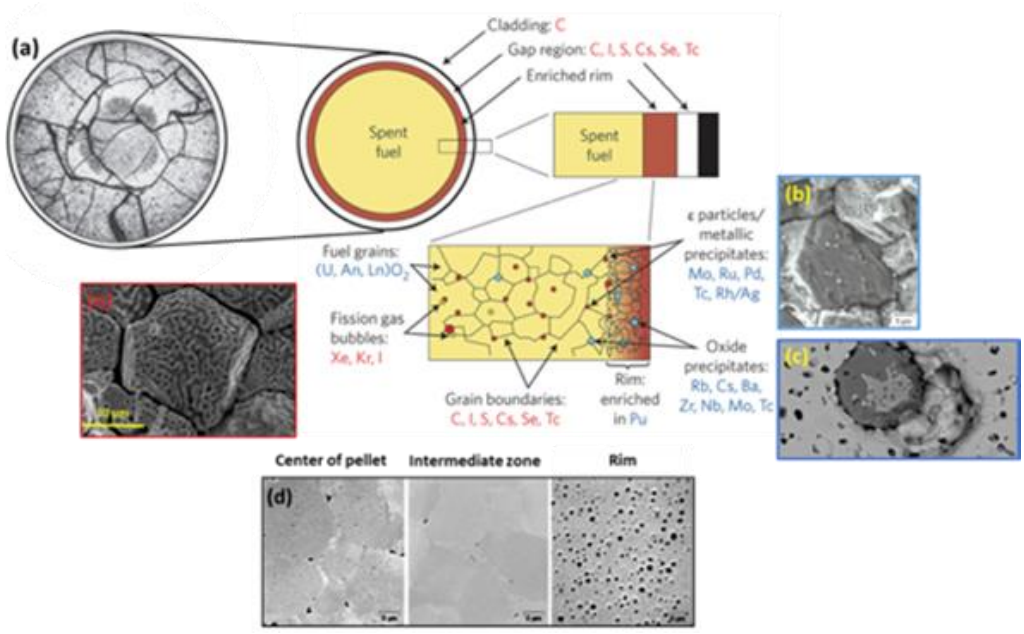


Figure 2: (a) Représentation schématique de la microstructure du combustible usé et de la distribution des produits de fission, (b) Micrographie MEB de grains de combustible incorporant des précipités métalliques, (c) Micrographie MEB d'un précipité d'oxyde dans un combustible irradié, (d) Micrographie MEB du combustible après son passage en réacteur, (e) Micrographie MEB de grains de combustible irradié localisés près du centre de la pastille[4].

Ainsi, les éléments platinoïdes (Ru, Rh et Pd) se retrouvent principalement sous forme de précipités métalliques au sein du combustible usé, associés au Mo et au Tc (Figure 2). En effet, lors de l'irradiation du combustible, ces éléments vont migrer vers l'extérieur des grains et se regrouper majoritairement aux joints de grains sous forme d'alliages métalliques. Dans la littérature, ces précipités sont nommés « white inclusions » [5], « phase epsilon »[6], « phase 5 métaux » [6] ou encore « phase métal-noble » [7]. Au sein d'un combustible de type UOx placé dans un réacteur à eau pressurisée (REP) à 60 GWj.t_U^{-1}, les éléments platinoïdes et le molybdène représentent 0,6 % en mole du combustible usé dans les proportions molaires suivantes : Rh = 5 %, Pd = 20 %, Ru = 30 %, Mo = 45 % [8]. Le Tableau 1 permet de comparer la composition des particules métalliques retrouvées au sein de combustibles nucléaires usés provenant de différents types de réacteurs et pour différents taux de combustion. L'analyse de ces données montre que les particules métalliques ont des compositions voisines quel que soit le type de réacteur, le taux de combustion et le temps de refroidissement (40 à 45 % de Mo, 30 à 32 % de Ru, 17 à 23 % de Pd et 5 à 9 % de Rh).

Tableau 1 : composition des particules métalliques dans le combustible usé de type UOx en fonction du taux de combustion, du type de réacteur et de la durée de refroidissement.

Réacteur	**Burn-up (GWj.t_U^{-1})**	**Refroidissement (ans)**	**% Mo**	**% Ru**	**% Pd**	**% Rh**
REP [9]	60	2	45	30	20	5
REP	50	5	41	31	23	5
CANDU [10]	7	1	41	32	18	9
REP [11]	33	3	46	30	17	7

Pour des combustibles de type MOx, la présence de plutonium va accroitre la teneur des produits de fission en éléments platinoïdes [12–17]. Kurosaki *et al.* [17] ont utilisé le code ORIGEN-2 pour calculer la quantité en produit de fission d'un combustible de type MOx avec une teneur de 6,1 % en masse de PuO_2. Ce combustible est utilisé dans un REP pour des taux de combustion de 55 et 100 GWj.t_U^{-1}. Pour un taux de combustion de 55 GWj.t_U^{-1}, les teneurs en éléments platinoïdes et en molybdène atteignent 2,36 et 1,17 % atomiques, respectivement. Pour un taux de combustion de 100 GWj.t_U^{-1}, celles-ci augmentent sensiblement jusqu'à atteindre 4,17 % atomiques en éléments platinoïdes et 2,04 % atomiques en molybdène. De plus, Imoto [16] a utilisé le code ORIGEN pour simuler la quantité de produits de fission obtenue pour un réacteur à neutrons rapides, un combustible contenant 22,3 % de plutonium et un taux de combustion allant de 3,63 à 48 GWj.t_U^{-1}. Les quantités d'éléments platinoïdes varient de 9,2 % à 15,4 % atomiques selon le taux de combustion et la quantité de molybdène est comprise entre 9,8 % et 11,6 % atomiques, là aussi selon le taux de combustion. Les résultats de ces calculs montrent que les quantités d'éléments platinoïdes et de molybdène au sein du combustible MOx usé sont supérieures à celles retrouvées dans un combustible de type UOx. La quantité supplémentaire d'éléments platinoïdes et de molybdène pour les combustibles usés de type MOx est très variable, augmente avec le taux de combustion et dépend de la teneur en plutonium du combustible et du type de réacteur.

Après son passage en réacteur, le combustible usé est placé dans de grandes piscines de refroidissement pendant 4 années puis transféré sur le site de La Hague. Une fois ce délai passé, le combustible va pouvoir être retraité. Cette étape de retraitement a pour but de récupérer de la matière valorisable (uranium et plutonium). L'étape de récupération de cette matière commence tout d'abord par une étape de cisaillage des assemblages, avant la dissolution dans l'acide nitrique bouillant, puis la séparation des gaines de la solution (Figure 3).

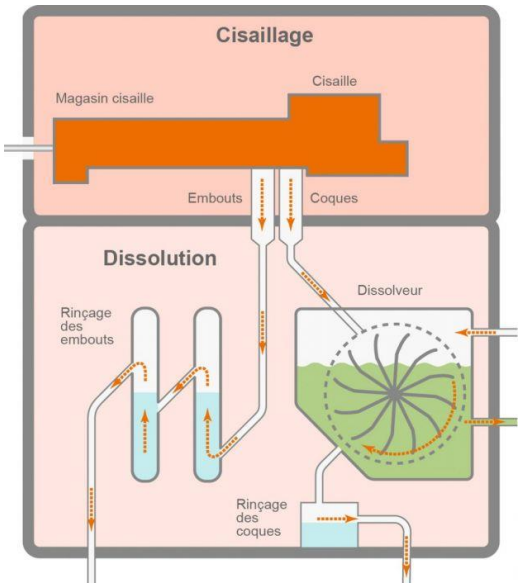


Figure 3 : représentation schématique du procédé de dissolution du combustible usé à l'usine de La Hague [18].

Une fois la dissolution du combustible réalisée, l'uranium et le plutonium sont séparés des autres éléments selon le procédé PUREX (Plutonium Uranium Refining Extraction) [19] afin de les recycler. Après mise en solution de l'uranium et du plutonium dans l'acide nitrique à chaud, vient l'étape d'extraction liquide-liquide qui est réalisée avec une molécule extractante (TBP : Tri-Butyl-Phosphate) diluée dans une solvant organique (TPH : Tétrapropylène hydrogéné). Le TBP possède une forte affinité avec l'uranium (VI) et le plutonium (IV) permettant leur passage en phase organique. La suite du procédé est une succession de lavages et de désextractions. Dans un premier temps, le plutonium est récupéré par réduction du plutonium (IV) en plutonium (III) par l'hydrazine. Dans un second temps, l'uranium est récupéré par desextraction de la phase organique. Une étape de purification est nécessaire avant une conversion en oxyde pour le plutonium et en nitrate pour l'uranium.

Au cours de ces différentes étapes, les éléments platinoïdes et le molybdène se répartissent dans différentes phases. En effet, environ 66 % massiques des éléments sont retrouvés en phase solide dans les résidus de dissolution, environ 33 % massiques sont solubilisés dans l'acide nitrique et une infime partie est libérée sous forme gazeuse [20]. Ces proportions peuvent être légèrement modifiées selon les éléments considérés.

La fraction dissoute des éléments platinoïdes et du molybdène est alors partiellement extraite par le TBP ce qui a pour conséquence de dégrader l'extractant [21]. De plus, la faible quantité libérée sous forme gazeuse, en particulier le ruthénium sous sa forme chimique $RuO_{4(g)}$, peut s'accumuler au niveau des structures d'évacuation des gaz [21,22]. Enfin, les particules métalliques présentes dans les résidus de dissolution sont vitrifiées lors de l'étape de conditionnement des déchets de haute activité à vie longue. Les éléments platinoïdes et le molybdène étant peu solubles dans la matrice vitreuse, ils peuvent conduire à une fragilisation de cette dernière et par conséquent à la non-conformité des colis. Ainsi, les éléments platinoïdes et le molybdène sont problématiques dans de nombreuses étapes du procédé PUREX (Figure 4). De nombreuses études focalisées plus particulièrement sur le comportement du ruthénium sont actuellement menées pour résoudre ces différents problèmes. A titre d'exemple, la spéciation du Ru en phase organique a été récemment étudiée [21–23] afin de proposer des méthodes permettant de l'éliminer par extraction sélective. D'autre part, la spéciation du ruthénium au sein de la matrice vitreuse a été étudiée par Laurin [24]. L'objectif principal de ces travaux était de mieux connaitre les mécanismes d'oxydo-réduction du ruthénium afin de l'incorporer dans la matrice vitreuse.

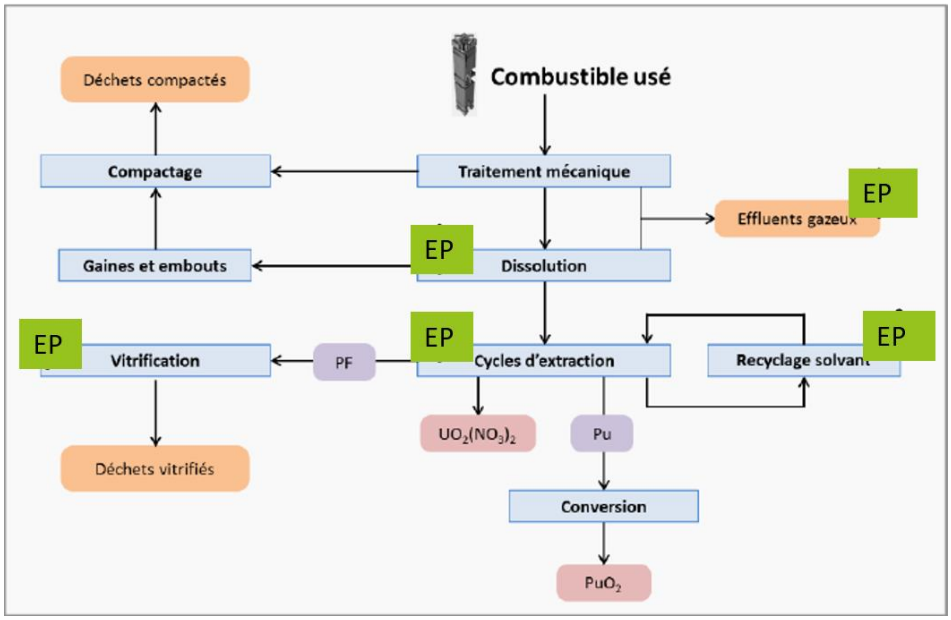


Figure 4 : schéma regroupant les différentes étapes au cours desquelles les éléments platinoïdes posent problème dans le procédé PUREX (modifié à partir de[21]).

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés au comportement des éléments platinoïdes et du molybdène dans la première étape du recyclage du combustible : la dissolution. Nous avons plus spécifiquement étudié l'impact de ces éléments sur la vitesse de dissolution de composés modèles à base de UO_2. En effet, de rares travaux ont été consacrés à l'effet de ces éléments sur la cinétique et les mécanismes de la dissolution de la matrice UO_2. Ikeda [25] a remarqué que la présence de poudre d'éléments platinoïdes (Ru, Rh, Pd) avait un effet catalytique sur la réaction de dissolution de poudre de UO_2 dans HNO_3 8 M à 60°C. Plus récemment, Cordara *et al.* [8,26] ont également mis en évidence l'influence des éléments platinoïdes sur la vitesse de dissolution de pastilles frittées de UO_2. Ces travaux ont été menés

dans des solutions de HNO_3 dont la concentration variait entre 0,1 M et 4 M pour une température comprise entre 22°C et 60°C. Dans ces conditions, Cordara *et al.* ont remarqué également une accélération de la dissolution de UO_2 en présence de particules métalliques à base d'éléments platinoïdes. Pour expliquer cet effet, Cordara a émis l'hypothèse que les particules métalliques d'éléments platinoïdes étaient à l'origine de la réduction de l'acide nitrique en acide nitreux qui possède un fort pouvoir oxydant vis-à-vis de l'uranium (IV). Toutefois, certaines questions demeurent à la suite de ces travaux. En effet, le mécanisme d'action des éléments platinoïdes sur la dissolution de UO_2 reste flou ainsi que leurs comportements lors de la dissolution dans les différentes acidités.

Pendant ce travail de thèse, nous avons tenté de quantifier l'impact individuel des éléments platinoïdes (Ru, Rh et Pd) et du molybdène sur la cinétique de dissolution de UO_2 dans différentes conditions et de comprendre les mécanismes responsables de l'effet observé. Pour réaliser cette étude, nous avons préparé des composés modèles incorporant 3 % molaires de chaque élément. Cette teneur est supérieure à celle relevée dans les combustibles usés actuellement retraités, mais pourrait être atteinte par des combustibles MOx en fonction de leur taux de combustion. Ces composés modèles simplifiés ont ensuite été caractérisés, puis dissous dans différentes conditions. Les résidus de dissolution ont eux aussi été analysés et caractérisés.

Ce manuscrit s'articule autour de 5 chapitres. Le premier chapitre est consacré à une revue bibliographique sur les connaissances actuelles concernant la dissolution de UO_2. Ce chapitre s'intéresse aussi à la spéciation des éléments platinoïdes et du molybdène dans UO_2 à la sortie du réacteur ainsi que leur spéciation et leurs comportements lors de l'étape de dissolution.

Le second chapitre est dédié à la synthèse et à la caractérisation des composés modèles à base de UO_2, dopé ou non en éléments platinoïdes et en molybdène. Ce chapitre s'intéresse aussi aux étapes de mise en forme et de frittage des composés afin de disposer d'échantillons semblables au combustible réel et de microstructure comparable.

Le troisième chapitre est centré sur la dissolution des composés modèles dans les conditions de retraitement des combustibles usés afin de quantifier l'effet de la présence des éléments platinoïdes et du molybdène sur la vitesse de dissolution de UO_2. Des expériences de dissolution à l'échelle macroscopique ont été réalisées ainsi que le suivi *operando* de l'évolution de l'interface solide/liquide à l'aide d'un microscope électronique à balayage en mode environnemental.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude de la dissolution de composés modèles dopés en ruthénium dans des conditions plus adaptées à la mise en évidence des mécanismes impliquant cet élément. En particulier, l'impact de la forme chimique du ruthénium et l'impact de la localisation des particules dans le système modèle ont été étudiés. Des expériences en milieu acide chlorhydrique ont également été réalisées afin de mettre en évidence le rôle éventuel des espèces azotées présentes en milieu nitrique.

Le dernier chapitre est dédié à l'étude de la dissolution de composés modèles de UO_2 incorporant du rhodium, du palladium ou du molybdène dans des conditions dites « douces », plus favorables à la mise en évidence des mécanismes impliquant ces éléments. Certaines de ces expériences sont semblables à celles décrites dans le chapitre précédent consacré à l'effet du Ru. L'objectif de ce chapitre est de comparer l'influence des différents éléments d'intérêt et de mettre en évidence leurs différents modes d'action au cours de la dissolution de la matrice UO_2.

Enfin, les principales conclusions de ce travail de thèse sont rappelées à la fin du manuscrit, associées aux perspectives de recherche issues de ces travaux de thèse.

CHAPITRE 1 : Etat de l’art

I. Les éléments platinoïdes (Ru, Rh, Pd) et le molybdène dans le combustible usé

A sa sortie du réacteur, le combustible usé demeure composé essentiellement d'uranium à hauteur de 95 % massiques. Le reste du combustible est composé de plutonium (1 %), mais également de nombreux produits de fission (4 %). Parmi ces produits de fission, nous rappelons que les éléments platinoïdes se retrouvent principalement sous forme de précipités métalliques, tandis que le Mo se retrouve à la fois sous forme de précipités métalliques et d'oxyde. Cette première partie est consacrée à la description de ces différentes phases.

a) Les éléments platinoïdes

Dans la plupart des études, les particules métalliques retrouvées au sein du combustible irradié en REP présentent une structure de type hexagonale (phase ε) [5], [6], [27]. Selon Kleykamp [27], les éléments Ru, Rh, Pd, Mo, et Tc forment un alliage quinaire qui, pour un faible potentiel en oxygène et une grande fraction en molybdène, devient un alliage à deux phases dans un combustible REP. Kleykamp [3] a étudié ces différentes phases pour différents types de réacteurs (Figure 5).

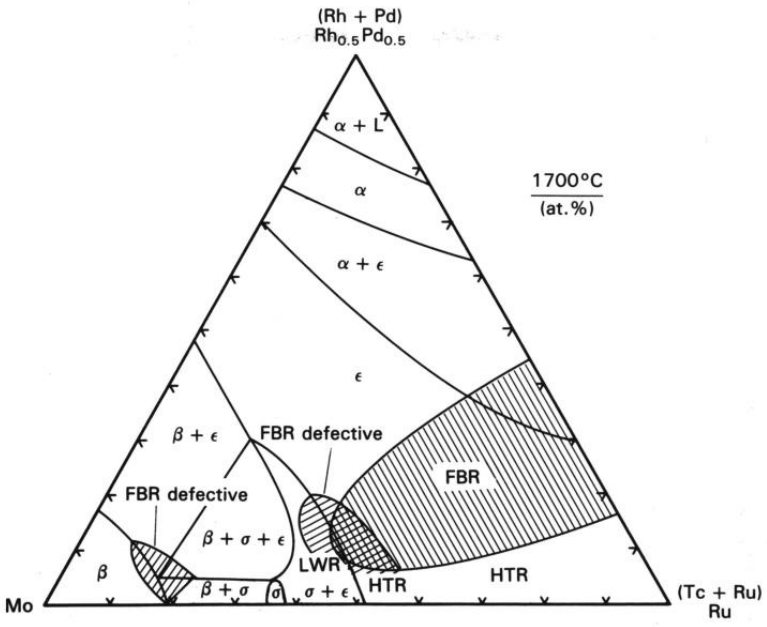


Figure 5 : diagramme de phases des précipités métalliques selon le type de réacteur à 1700°C [3].

Sur ce diagramme on peut observer qu'en fonction de la composition, de nombreuses phases existent. Quatre phases sont identifiées (α, β, ε, σ) avec des domaines de coexistence. Cependant, la phase ε est la phase présentant le plus large domaine de stabilité dans ce diagramme. C'est pourquoi, la phase ε est la plus souvent décrite dans la littérature.

Thomas *et al.* [9] ont observé ces particules métalliques à l'aide d'un Microscope Electronique à Transmission (MET), l'échantillon provenant d'un réacteur de type REP avec un taux de combustion de 48 GWj.t_U^{-1}. Les particules métalliques se présentent sous la forme de particules sphériques dont le diamètre est compris entre 10 et 200 nm. Selon leur localisation, le diamètre de ces particules peut varier. Thomas *et al.* ont pu observer des particules de taille comprise entre 3 et 10 µm pour une température de 1700°C exclusivement au centre de la pastille. Cette observation n'a pas lieu à plus faible température.

Finn *et al.* [28] se sont intéressés à la morphologie des particules métalliques dans des combustibles bien spécifiques : ATM-103 et ATM-106. Ces deux combustibles sont utilisés dans des REP avec des taux de combustion respectifs de 30 et 45 GWj.t_U^{-1}. Lors de cette étude, des particules d'un diamètre de l'ordre du nanomètre ont été observées. Plus récemment, Cui *et al*. [29] ont examiné par MET les résidus de dissolution d'un combustible REP dissous dans l'acide phosphorique. Cui *et al*. ont remarqué, tout comme Finn *et al.* et Thomas *et al.*, la présence de particules nanométriques dont la morphologie reste inchangée après dissolution. L'analyse par SAXS (Small Angle X-ray Scattering) de ce résidu de dissolution confirme que le solide est métallique et que l'environnement local de Mo, Tc, et Ru est constitué de liaisons métal-métal.

Dans la littérature, une phase epsilon en particulier est fréquemment décrite. Il s'agit de la phase 20Mo : 0,5-5Tc : 50-60Ru : 10Rh : 10Pd (ou $Mo_{0,2}Tc_{0,005\text{-}0,05}Ru_{0,5\text{-}0,6}Rh_{0,1}Pd_{0,1}$), identifiée notamment par Wronkiewicz *et al.* [30] par diffraction des rayons X. Cette phase est de structure hexagonale, de groupe d'espace $P6_3/mmc$ et possède les paramètres de maille suivants : a = 0,271 nm et c = 0,428 nm [30], [31], [6]. De plus Buck *et al.* [32] ont procédé à une étude de ces particules ε dans un combustible ATM (Approved Testing Materials) semblable à celui de Finn *et al.* [28]. Ces auteurs ont pu observer les particules par MET et ils ont remarqué que celles-ci étaient fortement facettées et étaient constituées de cristallites dont la taille est de l'ordre de 1 à 5 nm. Les auteurs de cette étude ont également remarqué la présence de nanoparticules isolées de l'ordre de 1 nm de diamètre. Cependant, Buck *et al.* [32] n'ont pas pu déterminer si ces particules étaient cristallisées ou amorphes. En outre, ces nanoparticules contiennent des éléments actinides en petite quantité. Bien que les actinides possèdent un rayon atomique nettement supérieur à celui des éléments platinoïdes, la structure du matériau est la même que pour la phase ε (hexagonale).

Dans ces phases ε, on remarque une présence importante du molybdène qui n'est pas un élément platinoïde. De plus, cet élément est aussi présent sous différentes formes dans le combustible usé (oxyde ou particules métalliques), ce qui fait de cet élément un cas tout à fait particulier.

b) Le molybdène

Dans l'industrie nucléaire, le molybdène est abondant et représente environ 6 % massiques de l'ensemble des produits de fission [33]. Le molybdène ne fait pas partie des éléments platinoïdes, mais il forme avec eux des alliages métalliques. Le molybdène est un produit de fission retrouvé au sein de deux types de phase : les précipités métalliques et les

oxydes [33]. Son comportement dans le combustible usé est donc différent des éléments platinoïdes. Lorsque la pression en oxygène est faible, le molybdène est présent majoritairement sous forme métallique et il est localisé dans les particules ε en alliage avec les autres éléments platinoïdes (Figure 6). Il est important aussi de noter que la présence de molybdène a une influence sur la taille des particules, car plus il y a de molybdène plus les particules métalliques sont grandes [34–36].

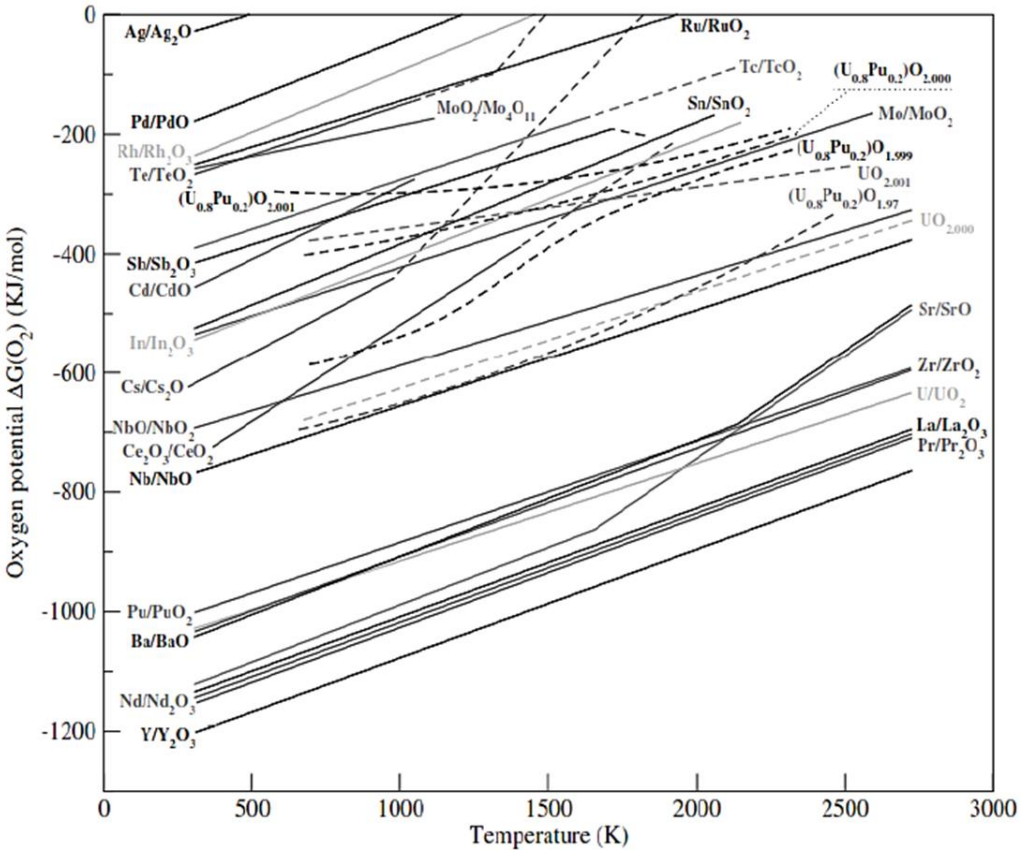


Figure 6 : diagramme d'Ellingham des espèces présentes dans le combustible [33].

Lors de l'irradiation du combustible, le potentiel oxygène augmente ce qui conduit à une oxydation d'une fraction importante du molybdène présent dans les particules [37]. Sous la forme oxyde, le molybdène possède deux degrés d'oxydations stables, le Mo (IV) qui forme du MoO_2 et le Mo(VI) qui forme du MoO_3. La Figure 7 présente le diagramme de phase du molybdène associé au domaine de fonctionnement du réacteur. On remarque que dans ce domaine de fonctionnement, le molybdène peut être présent sous deux formes solides : Mo^0 ou MoO_2.

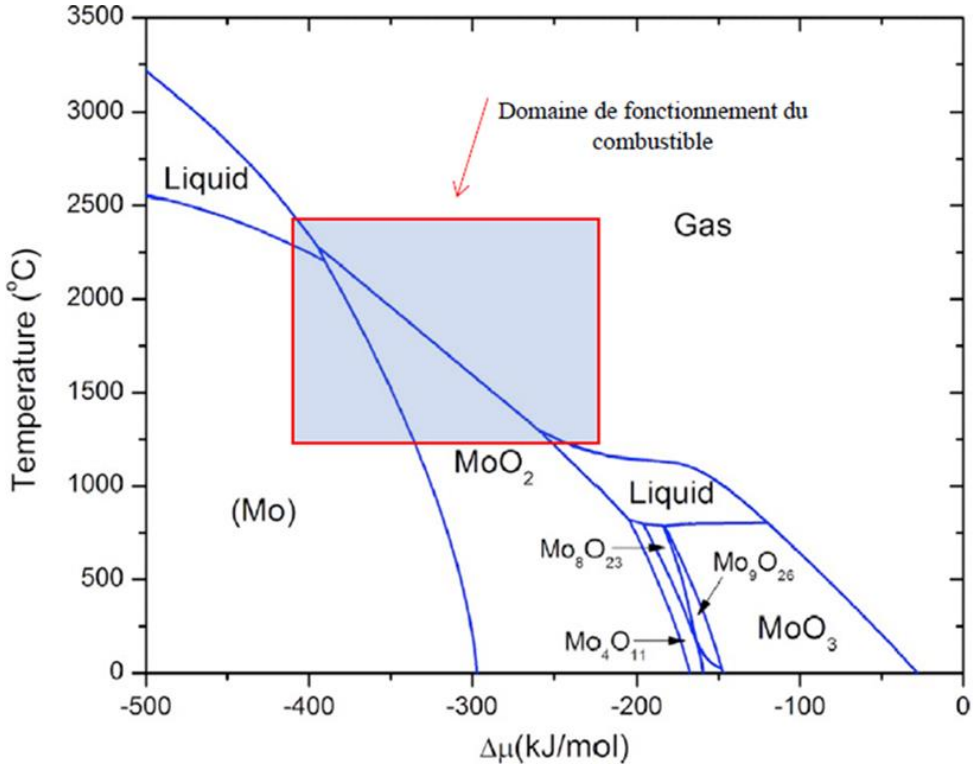


Figure 7 : diagramme de phases du molybdène et domaine de fonctionnement des réacteurs [38,39].

Le molybdène contrôle la spéciation des produits de fission et il est connu pour jouer le rôle de tampon redox pour UO_2 [40] [41]. Des études de spéciation du molybdène ont été menées par Martin *et al.* [41] sur un échantillon de UO_2 dans lequel 1 % atomique de Mo a été incorporé et qui a subi un recuit à 1000°C sous atmosphère réductrice. Les résultats montrent que le molybdène est présent uniquement sous sa forme métallique et au degré d'oxydation (IV). Ces résultats sont en accord avec une autre étude [42] qui montre que si UO_2 est stœchiométrique, le molybdène est présent uniquement au degré 0. Par contre, si UO_2 est sur-stœchiométrique alors le molybdène est oxydé.

Il est également possible que le Mo soit partiellement solubilisé dans la matrice UO_2. Plusieurs études [18, 24, 26–28] se sont penchées sur cette question, mais les résultats divergent. D'après Kleykamp [33], la solubilité du molybdène est faible dans UO_2 et de l'ordre de 0,006 % atomique. Ce résultats a été confirmé par Giacchetti [43] qui a mesuré directement le molybdène dissous dans UO_2 par microsonde électronique. D'après Ha *et al.* [44] ce taux pourrait atteindre les 4 % atomiques. Pour déterminer cette limite, les auteurs se sont basés sur la valeur du paramètre de maille de UO_2. En effet, ils ont observé une augmentation de ce dernier jusqu'à 4 % en Mo puis une diminution pour des taux supérieurs. Ces auteurs en ont déduit que le molybdène s'insérait dans la structure fluorine de UO_2. Plus récemment Khair [38] a étudié la solubilité de Mo dans UO_2. La conclusion de ces travaux est que la limite de solubilité de Mo dans UO_2 est de 0,01 % massique à 1100°C pour des échantillons contenant jusqu'à 1 % massique de Mo. De plus, Khair a conclu que plus la température d'étude augmente et plus le Mo s'oxyde mais sans jamais former d'oxyde mixte U-Mo.

Au cours de ce travail, nous avons synthétisé des composés à base de UO_2 en présence de molybdène. L'analyse des diagrammes d'Ellingham et des diagrammes de phases montre que dans les conditions de frittage employées (1600°C et sous atmosphère réductrice en absence d'oxygène), le molybdène doit se trouver uniquement sous la forme métallique (Figure 8) [29, 30].

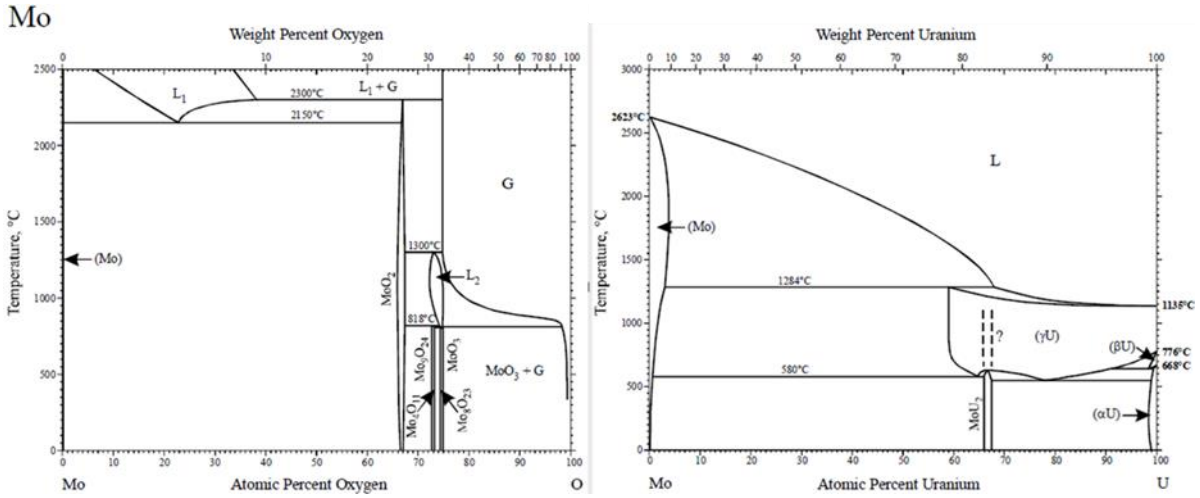


Figure 8 : diagramme de phase Mo-O et Mo-U [29].

II. Voies de synthèse des composés modèles

Durant notre étude, nous nous sommes intéressés à la fabrication de composés modèles de UO_2 et de UO_2 incorporant les éléments platinoïdes/molybdène afin de simuler de façon simplifié un combustible usé. Pour cela, nous avons dans un premier temps réalisé une revue bibliographique des différentes voies de synthèse existantes. D'autre part, nous avons étudié également les voies de synthèse de particules métalliques isolées.

a) Synthèse de composés modèles de UO_2

D'après la littérature, il existe plusieurs méthodes de synthèse des combustibles de type UOx ou MOx pouvant être classées en deux grandes familles : les synthèses dîtes par « voie sèche », basées sur la métallurgie des poudres (réactions en phase solide) et les synthèses dîtes par « voie humide » qui font intervenir des précurseurs en phase liquide.

1. Les voies sèches

Les synthèses par voie sèche sont essentiellement utilisées pour la fabrication du combustible de type MOx. En France, le procédé utilisé est le procédé MIMAS (MIcronized MASter blend). Il est basé sur un mélange de poudres de UO_2 et de PuO_2. Les poudres sont préparées en deux étapes. La première consiste à mélanger les poudres de UO_2 et de PuO_2 afin de constituer un mélange primaire présentant une teneur définie en plutonium (de 25 % à 30 % atomique). Le mélange est broyé pour aboutir à un mélange intime. La seconde étape est basée sur la dilution de ce mélange primaire avec de la poudre de UO_2 dans le but de réduire la teneur finale en plutonium qui varie de 5 % à 15 % atomique après dilution (Figure 9). Un autre procédé similaire est utilisé dans le monde, appelé procédé OCOM (Optimized COMilling)) [46,47] développé en Allemagne.

Par la suite, la poudre est mise en forme par pressage uniaxial à température ambiante afin d'obtenir des pastilles qui sont ensuite frittées pendant 4 heures à 1700°C sous une atmosphère réductrice (Ar/H_2) contrôlée afin d'obtenir des pastilles denses.

Le procédé MIMAS n'est pas le seul procédé de fabrication du combustible basé sur des mélanges de poudres. D'autres procédés, comme par exemple le procédé COCA (CObroyage CAdarache), ou encore le procédé SBR (Short Binderless Route) [48] utilisé au Royaume Uni, font aussi intervenir des mélanges de poudres d'oxyde d'uranium et de plutonium. Toutefois, pour ces deux procédés, les poudres de UO_2 et de PuO_2 sont mélangées dans les proportions correspondant à la teneur finale visée en plutonium. Elles sont ensuite co-broyées à l'aide d'un broyeur planétaire (COCA), ou d'un broyeur à attrition (SBR). Tout comme le procédé MIMAS, des ajouts de différents agents sont effectués (porogène et lubrifiant) (Figure 9). Le procédé SBR est quant à lui basé sur la mise en œuvre d'un traitement et inclut également une étape de sphéroïdisation afin d'améliorer la coulabilité de la poudre.

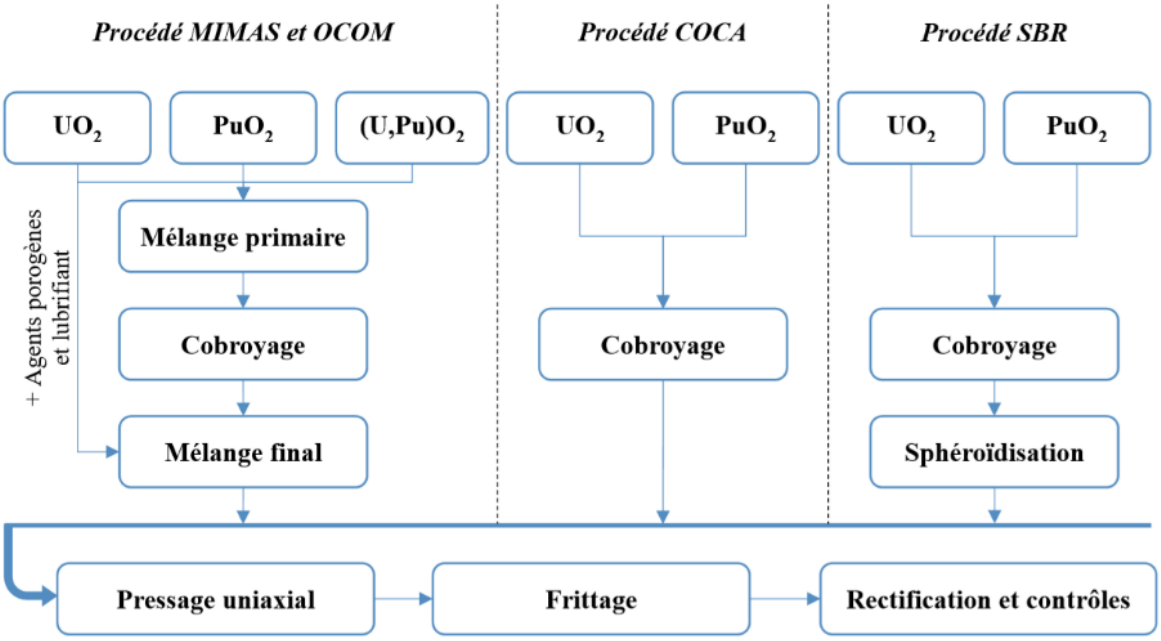


Figure 9 : procédés industriels de fabrication de combustible MOx [49].

2. Les voies humides

Les méthodes de synthèse par voie humide reposent sur la co-précipitation d'uranium ou de plutonium par l'ajout d'anions complexants tels que les ions carbonate [50], oxalate [50,51], ou encore hydroxyde [50,52]. Ces anions sont ajoutés en fort excès à une solution mère contenant les cations afin d'atteindre un état de sursaturation au sein de la solution. La précipitation par voie oxalique permet, après conversion thermique, l'obtention d'oxydes mixtes de composition plus homogène que celles obtenues par broyage (voies sèches). Cependant, pour réaliser ces différentes synthèses, il est nécessaire de s'assurer notamment que la vitesse de précipitation des cations et la solubilité des phases précipitées les impliquant sont proches. De plus, lors de ces synthèses, plusieurs paramètres expérimentaux doivent être contrôlés, notamment la concentration des éléments d'intérêt dans les différentes solutions mères, la manière dont est réalisé le mélange, ainsi que les conditions d'agitation, le pH, la température et le temps de séchage. En effet, tous ces paramètres peuvent avoir un effet sur la microstructure, la morphologie ou l'homogénéité du précipité final.

Dans la littérature, on remarque que les synthèses par voie humide sont elles-mêmes classées en deux catégories principales. Le premier type de synthèse correspond à la co-précipitation de deux éléments présentant le même degré d'oxydation, comme par exemple l'uranium (IV) et le thorium (IV) [53,54]. Toutefois l'uranium ne présente pas toujours le degré d'oxydation (IV). En effet, il peut également exister sous forme d'uranium (VI) selon les conditions du milieu. Dans ce cas, une étape de réduction préalable par ajout au mélange réactionnel d'agent réducteur de l'uranium est nécessaire [55]. Cette étape permet d'aboutir à une précipitation simultanée et homogène par « co-cristallisation » des deux éléments au sein du même réseau cristallin.

Le second type de synthèse correspond à la co-précipitation de deux éléments présentant des degrés d'oxydation différents, comme par exemple l'uranium (IV) et un actinide trivalent (Cm, Am, Pu) [56,57]. De nombreuses études ont été consacrées à cette méthode de synthèse qui a été envisagée pour la préparation de combustibles destinés aux réacteurs de génération IV. Cette méthode de co-précipitation est particulièrement intéressante car elle permet de préparer des matériaux dont la microstructure est optimisée pour un combustible réel après mise en forme, puis frittage.

Les synthèses par voie humide sont particulièrement intéressantes car elles permettent d'obtenir des composés bien cristallisés et de microstructure homogène comme l'ont souligné Hubert *et al.* [58] dans le cas de ThO_2 synthétisé par voie oxalique. Ces résultats ont été confirmés ultérieurement par d'autres auteurs [50,59] qui ont démontré que les précurseurs à base d'ions oxalate conduisaient à des oxydes d'uranium, de thorium ou encore de lanthanides (Ce, Nd, Gd,…) de morphologie et de granulométrie homogènes, ainsi qu'à l'obtention d'échantillons frittés de densités relatives élevées à l'issue du traitement à haute température.

b) Synthèse de composés modèles à base d'UO_2 incorporant des éléments platinoïdes

Dans la littérature, peu d'études décrivent la préparation de dioxyde d'uranium incorporant des éléments platinoïdes. Ikeda *et al.* [13] présentent une synthèse par voie sèche faisant intervenir un mélange de poudres. Dans cette étude, les auteurs [13] préparent un mélange d'oxydes de ruthénium, de rhodium et de palladium dilué par la suite avec de l'UO_2 pulvérulent afin d'obtenir un mélange final contenant 1 % massique d'éléments platinoïdes. Un fois le mélange des poudres effectué, ces auteurs procèdent à une étape de pastillage et de frittage à 1750°C sous atmosphère réductrice pendant 4 heures. A l'issue de l'étape de frittage, Ikeda *et al.* [13] observent la réduction des oxydes de platinoïdes en métal.

Plus récemment, Cordara *et al.* [14, 15] reportent une méthode de préparation de composés à base d'UO_2 et d'un mélange d'éléments platinoïdes par voie humide. Dans un premier temps, l'uranium et les éléments platinoïdes sont introduits en solution dans les proportions molaires visées sous forme de chlorures, puis sont précipités sous forme d'oxalates. Suivant cette méthode, Cordara [14] observe que la précipitation de l'uranium est quantitative, mais celle des éléments platinoïdes présente un faible rendement (< 20 %). Par conséquent, Cordara *et al.* [15] ont développé une autre voie par co-précipitation d'hydroxydes [5, 7, 16]. Pour cette synthèse, il est nécessaire de mélanger en solution les cations métalliques dans la proportion molaire visée au sein du solide (*i.e.* 97 % d'U et 3 % du mélange de platinoïdes). Les cations métalliques sont introduits sous forme de chlorures en solution. Ensuite, une base (NH_3) est ajoutée en large excès (environ 400 % molaire). Une fois les trois réactifs mis en présence, la précipitation d'hydroxydes intervient. Une étape de maturation est appliquée pour améliorer le rendement de précipitation. La solution est ensuite centrifugée afin de récupérer le solide précipité. Après deux étapes de lavage avec de l'eau distillée puis un lavage à l'éthanol, afin d'éliminer les impuretés, le produit en suspension

est séché sous vide sur un bain d'huile à 44°C. Le mélange d'hydroxydes obtenu est ensuite calciné dans un four tubulaire sous atmosphère réductrice (Ar – 5 % H_2) afin d'obtenir un oxyde d'uranium de type UO_2 cristallisé et contenant les éléments platinoïdes. A l'issue de cette étape de conversion thermique, la forme chimique des éléments platinoïdes n'a pas été identifiée. Enfin, cette poudre est pastillée puis frittée pendant 8 heures sous atmosphère réductrice (Ar – 5 % H_2) à 1550°C. La Figure 10 montre la microstructure des pastilles obtenues par cette voie ainsi que celle d'un combustible usé de type UOx. Sur la Figure 10, on peut remarquer que la taille des grains du combustible usé est comprise entre 10 et 15 µm, alors que celle des grains de UO_2 n'excède pas 3 à 4 µm pour l'échantillon modèle synthétisé. De plus, la taille des particules métalliques visibles à la surface des grains diffère. En effet, dans le combustible usé, leur taille varie de 1 à 3 µm alors qu'elle atteint entre 100 et 300 nm dans l'échantillon synthétisé. Malgré ces différences notables, on peut tout de même constater que la répartition des particules est similaire, avec une majorité de particules localisées aux joints de grains.

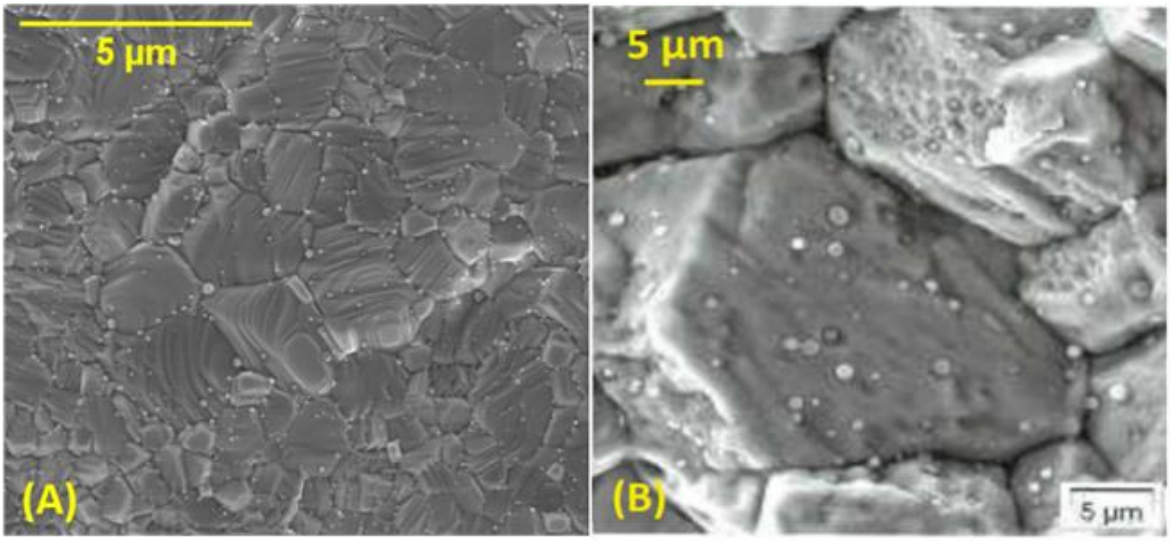


Figure 10 : observations par MEB d'une pastille frittée de UO_2 dopé avec 3 % mol. d'éléments platinoïdes [8] (A) et d'un combustible réel usé de type UOx [60] (B).

c) Synthèse de particules métalliques isolées

Au cours de ce travail de thèse, la synthèse des particules métalliques à base d'éléments platinoïdes a été également envisagée. Dans la littérature, plusieurs protocoles de synthèse sont reportés. Chave *et al.* [61] (Figure 11) ont effectué un dépôt de nanoparticules de platine à la surface de billes de polystyrène en utilisant une voie sonochimique qui consiste à réduire le platine (IV) en platine (0) dans l'acide méthanoïque 1 M pour former des sphères de diamètre compris entre 3 et 5 nm.

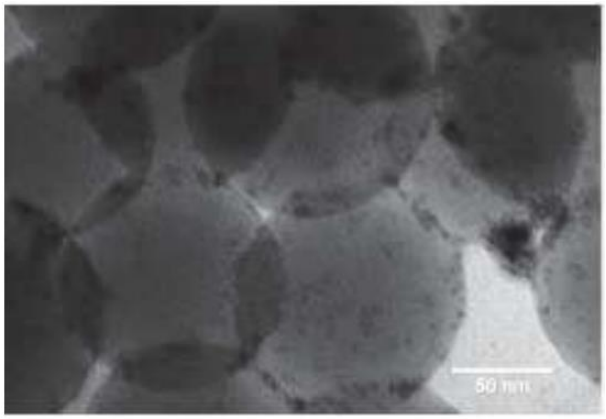


Figure 11 : observation MET de nanoparticules de Pt déposées sur des billes de polystyrène [61]

D'autres méthodes de synthèse par réduction chimique d'un cation sont reportées dans la littérature, par exemple dans le cas du nickel [62,63] (Figure 12). Ce type de synthèse consiste à mettre en solution un cation métallique et à procéder à sa réduction par l'ajout d'une solution composée d'hydroxyde de potassium et d'hydrazine (N_2H_4). Après un temps de maturation, les nanoparticules sont récupérées par centrifugation et elles sont conservées dans l'acétone. Cette méthode de synthèse ne faisant pas intervenir de conversion thermique, elle permet de maintenir les particules en suspension, évitant ainsi leur agglomération. Cette méthode permet donc de conserver une morphologie proche de celle observée pour les particules ε au sein du combustible usé. Les particules ainsi obtenues mesurent entre 100 et 150 nm de diamètre. Elles sont constituées de nickel pur d'après les analyses effectuées et présentent une structure cubique face centrée correspondant au nickel métallique.

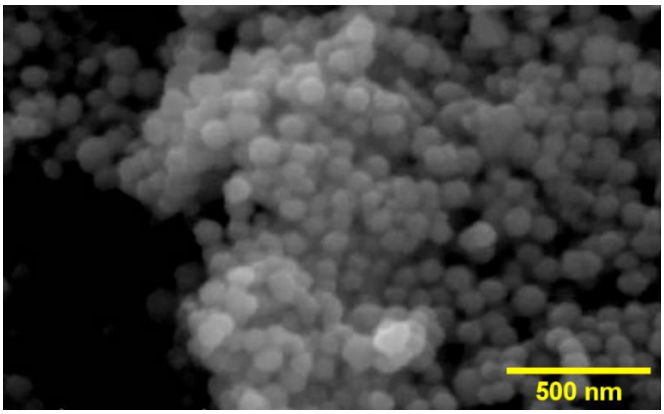


Figure 12 : observation MEB de nanoparticules de Ni obtenues par réduction chimique [62].

III. Dissolution de UO_2 en conditions de retraitement

A la sortie du réacteur, le combustible usé est entreposé en piscine de refroidissement pendant 3 à 4 ans. Cette étape permet de réduire sa radioactivité et sa température avant de procéder à son retraitement via le procédé PUREX, utilisé à l'échelle industrielle à l'usine Orano de la Hague. Après découpe des crayons, les pastilles de combustible usé sont dissoutes dans un dissolveur à roue dans l'acide nitrique concentré (3-4 M) et à chaud [64]. Après son passage en réacteur, la composition et les propriétés physico-chimiques du combustible usé diffèrent fortement de celles du combustible non irradié. Toutefois, ce dernier est encore composé à 95 % massiques de UO_2. Pour cette raison, de nombreuses études ont été consacrées à la cinétique et au mécanisme de dissolution de la matrice UO_2 en milieu acide nitrique. Dans ces conditions, la réaction de dissolution de UO_2 est hétérogène et oxydante. Elle permet en effet la transformation de l'uranium (IV) présent au sein de la phase solide en uranium (VI), solubilisé à l'interface solide/solution. Cette réaction s'accompagne de la production de diverses espèces azotées en phase aqueuse ainsi qu'en phase gazeuse. Dans toute cette première partie, nous nous intéresserons aux phénomènes siégeant à l'interface solide/solution, aux paramètres qui influencent la vitesse de dissolution de UO_2 ainsi qu'aux différents mécanismes agissant sur UO_2 en solution nitrique au cours de sa dissolution.

a) Les étapes successives de la réaction hétérogène

La dissolution de UO_2 en milieu acide nitrique résulte de l'enchainement de plusieurs étapes [65,66]. Dans un premier temps, les réactifs sont transportés vers la surface du solide à travers une fine couche de diffusion recouvrant la surface, puis au travers des pores généralement présents au sein d'un matériau céramique. Dans un second temps, les réactifs sont adsorbés au niveau de « sites actifs » à la surface du solide. L'étape suivante est celle de la réaction chimique d'oxydo-réduction. Au cours de cette étape interviennent les transferts électroniques entre les espèces réactives. Les produits de la réaction sont ensuite désorbés et solubilisés. Enfin, les espèces solubilisées sont transportées par diffusion à travers la couche limite qui entoure le solide vers la solution homogène. Toutes ces étapes sont représentées de manière schématique sur la Figure 13 [67].

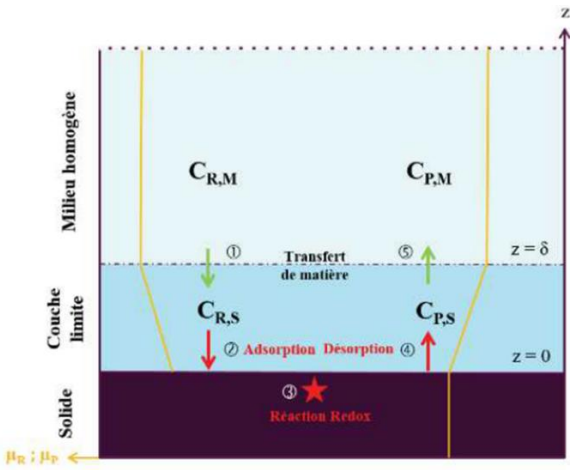


Figure 13 : schéma représentant les différentes étapes lors d'une réaction siégeant à l'interface solide/solution [67].

La cinétique globale de la dissolution est contrôlée par l'étape la plus lente, ou cinétiquement limitante. Ainsi, en fonction des conditions opératoires, la cinétique globale de dissolution peut être soit contrôlée par l'étape correspondant à la réaction chimique (on parle alors de contrôle réactionnel), soit par l'une ou l'autre des étapes de transport (on parle alors de contrôle diffusionnel). Pour que la vitesse globale de dissolution soit contrôlée par la réaction chimique d'oxydo-réduction, il est nécessaire que les étapes de transport des réactifs vers la surface du solide, puis des produits vers la solution homogène ne soient pas limitantes. L'un des leviers principaux pour assurer le contrôle réactionnel de la cinétique de dissolution globale consiste à limiter l'épaisseur de la couche diffuse en agissant sur l'hydrodynamique au sein du réacteur. Généralement, la vitesse locale de la solution peut être augmentée *via* une agitation vigoureuse ou *via* la circulation du fluide à l'aide d'une pompe. Ces dispositifs expérimentaux correspondent respectivement à des conditions dites « statiques agitées » ou « dynamiques » [67].

b) Dissolution de UO_2 en milieu nitrique : réactions bilans

La dissolution de UO_2 en milieu acide nitrique résulte d'une réaction d'oxydo-réduction intervenant à l'interface solide/solution et durant laquelle l'uranium (IV) est oxydé en uranium (VI). Cette conclusion résulte de l'étude menée notamment par Ikeda *et al.* [68] qui ont montré en utilisant la RMN de l'oxygène 17 qu'il n'y avait pas de rupture de liaison U=O lors de l'étape d'oxydation. Ainsi, l'uranium est oxydé à la surface du solide, puis passe en solution sous forme d'ion uranyle. D'autre études ont été menées sur les mécanismes d'oxydation de l'uranium [69–71] et elles ont conduit à la conclusion que cette oxydation faisait intervenir l'uranium (V) en tant qu'intermédiaire. Nicol *et al.* [72] considèrent que l'étape d'oxydation est cinétiquement limitante et contrôle la vitesse de la réaction globale de dissolution de UO_2.

Taylor *et al.* [73] ont montré que le rôle des ions nitrate était prépondérant dans la réaction de dissolution du fait de leur caractère oxydant vis à vis de l'uranium (IV). Cependant, d'après Ikeda *et al.* [74], la protonation des sites de surface de UO_2 constitue une étape

nécessaire dans la réaction de dissolution. Les protons interviennent également dans la formation de l'espèce HNO_3 qui présente également un fort caractère oxydant vis-à-vis de l'uranium (IV) [75]. Il n'y a donc pas de consensus concernant les étapes élémentaires du mécanisme réactionnel conduisant à la dissolution de UO_2 dans l'acide nitrique. Cela s'explique en partie par la spéciation complexe dans ce milieu, d'autant que certaines espèces ne sont pas thermodynamiquement stables. Par ailleurs, la formation de bulles a été observée lors de la dissolution de UO_2 en milieu fortement acide. Cette observation suggère que des espèces gazeuses sont formées au cours de la dissolution, sans que ces espèces n'aient été formellement identifiées. Plusieurs réactions-bilans sont ainsi possibles [6, 13, 14] :

$$UO_{2(s)} + 8/3\ HNO_{3\,(aq)} \rightarrow UO_2(NO_3)_{2(aq)} + 2/3\ NO_{(aq)} + 4/3\ H_2O \quad (1)$$

$$UO_{2(s)} + 4\ HNO_{3\,(aq)} \rightarrow UO_2(NO_3)_{2(aq)} + 2\ NO_{2(aq)} + 2\ H_2O \quad (2)$$

$$UO_{2(s)} + 3\ HNO_{3\,(aq)} \rightarrow UO_2(NO_3)_{2(aq)} + 1/2\ NO_{2(aq)} + 1/2\ NO_{(aq)} + 3/2\ H_2O \quad (3)$$

$$UO_{2(s)} + 3\ HNO_{3\,(aq)} \rightarrow UO_2(NO_3)_{2(aq)} + HNO_{2(aq)} + H_2O \quad (4)$$

Il est important de noter que les équations (3) et (4) sont liées par l'équilibre :

$$2HNO_{2\,(aq)} \leftrightarrows NO_{2\,(aq)} + NO_{\,(aq)} + H_2O \quad (5)$$

La formation d'acide nitreux a été mise en évidence lors de la dissolution de UO_2 dans l'acide nitrique [76–78]. Ce résultat paraît en accord avec l'équation (4). Dans ce schéma réactionnel, les NOx seraient finalement produits *via* l'équation (5). Toutefois, d'autres auteurs [79] soutiennent que la formation des bulles observées ne peut provenir uniquement de la décomposition de HNO_2 car celle-ci est trop lente [76]. Des études complémentaires [17, 18] ont démontré que la formation de l'acide nitreux par recombinaison des espèces azotées telles que NO ou NO_2 était favorisée d'un point de vue thermodynamique. Ainsi, l'acide nitreux serait un produit secondaire provenant de la recombinaison des NOx formés directement lors de la dissolution de UO_2.

c) La dissolution de UO_2 : un mécanisme « auto-catalysé »

Plusieurs études cinétiques ont mis en évidence une augmentation de la vitesse de dissolution de UO_2 au cours du temps [82–84]. Plus la quantité de UO_2 dissous est importante, plus la vitesse de dissolution augmente en milieu nitrique. Cette observation suggère que la dissolution de UO_2 produit des espèces capables de réagir avec la matrice et d'en accélérer la dissolution. D'autres études [10, 22–25] ont montré que l'agitation du système conduit à une diminution de la vitesse de dissolution, et que cette diminution est plus forte lorsque la vitesse d'agitation augmente (Figure 14).

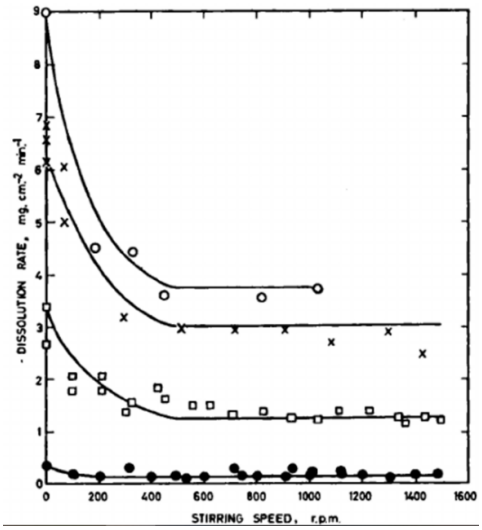


Figure 14 : effet de l'agitation sur la vitesse de dissolution de pastilles de UO_2 pour différentes concentrations en HNO_3 et différentes températures (● HNO_3 6 M 50°C ; □ HNO_3 6 M 80°C ; × HNO_3 6 M 90°C ; ○ HNO_3 6 M 80°C + 2 M $UO_2(NO_3)_2$) [73].

Une augmentation de la vitesse d'agitation conduit à une diminution de l'épaisseur de la couche de diffusion entourant le solide. Ce phénomène favorise le contrôle réactionnel de la cinétique globale de dissolution en limitant la durée de l'étape de transport des réactifs vers l'interface. Toutefois, si les réactifs ne sont pas apportés par la solution, mais sont eux-mêmes produits à l'interface solide/solution, l'augmentation de l'agitation va conduire à une diminution de la concentration locale en réactif. Cette observation va donc dans le sens d'un mécanisme réactionnel conduisant à la formation d'espèces catalysant la réaction de dissolution à l'interface solide/solution [24, 26].

De nombreuses études [8, 10, 11, 13, 26–30] associent la dissolution de UO_2 en milieu nitrique à un mécanisme autocatalysé décrit par les équations suivantes :

$$UO_{2(s)} + HNO_{3(aq)} + 2\,H^+ \rightarrow UO_2^{2+}{}_{(aq)} + HNO_{2(aq)} + H_2O \quad (6)$$

$$UO_{2(s)} + 2\,HNO_{2(aq)} + 2\,H^+ \rightarrow UO_2^{2+}{}_{(aq)} + 2\,NO_{(aq)} + 2\,H_2O \quad (7)$$

$$H^+ + NO_3^- + 2\,NO_{(g)} + H_2O \leftrightarrows 3\,HNO_{2(aq)} \quad (8)$$

Dans ce système d'équations, l'acide nitreux produit par la réaction (6) considérée comme lente, réagit avec UO_2 pour le dissoudre beaucoup plus rapidement selon l'équation (7). HNO_2 serait donc l'espèce catalysant la réaction de dissolution de UO_2 en milieu nitrique. Cette hypothèse a été récemment confirmée par Desigan *et al.* [92] qui ont même proposé l'ajout de sels de nitrite dans le dissolveur du procédé PUREX afin d'augmenter la vitesse de dissolution des combustibles usés. Toutefois, cette hypothèse demeure controversée. En effet, d'autres tests ont été effectués afin de vérifier si l'acide nitreux est le seul catalyseur de la dissolution en milieu nitrique. Les ions nitrosium [94], nitroacidium [95] ou encore le nitrate d'uranyle ne semblent pas jouer de rôle majeur lors de la dissolution de UO_2. Plusieurs autres études remettent en cause le rôle de l'acide nitreux [16, 27, 33]. En effet, dans ses travaux, Sicsic [90] a démontré que HNO_3 pourrait se réduire en HNO_2 mais aussi en ion nitrosium NO^+.

Toutefois, cette hypothèse demeure difficile à vérifier. De plus, Dalger *et al*. [96] ont étudié la production d'acide nitreux sur des oxydes mixtes d'uranium et de thorium. Ils ont conclu que HNO_2 n'était pas l'espèce responsable de la catalyse de la dissolution. En plus de son rôle de catalyseur, la formation de HNO_2 par la réaction (6) est également discutée dans la littérature [13, 29]. En effet, l'acide nitreux pourrait se former indirectement à partir d'équilibres entre NO(g), NO_2(g) et HNO_3 [97]. Charlier [84] a modélisé les différents scenarios possibles pour expliquer la formation des espèces gazeuses NO, NO_2 et du catalyseur de la dissolution, nommé Z. La conclusion de ses travaux est que le catalyseur Z résulte d'une recombinaison des NOx dissous au sein de la couche de diffusion. HNO_2 ne serait donc pas directement produit par la réaction entre UO_2 et HNO_3 à l'interface solide/solution. Il est toutefois admis que la présence de HNO_2 dans la solution constitue un bon indicateur de l'établissement du mécanisme autocatalytique de dissolution de UO_2 dans l'acide nitrique.

d) Paramètres influençant la vitesse de dissolution de UO_2

La discussion précédente indique que la succession de réactions élémentaires qui conduisent à la dissolution de UO_2 en milieu nitrique n'a pas été totalement identifiée. L'une des conséquences de cette méconnaissance est la grande divergence observée dans les résultats des études cinétiques de la dissolution de UO_2. En effet, si le mécanisme réactionnel considéré est erroné, certains facteurs d'influence sur la vitesse de dissolution peuvent être mal contrôlés lors de l'acquisition des vitesses de dissolution. Il en résulte une grande variabilité des vitesses mesurées dans des conditions opératoires qui paraissent similaires. Dans ce paragraphe, nous nous intéresserons à l'influence des deux paramètres principaux sur la vitesse de dissolution : la concentration en acide nitrique et la température.

1. Influence de la concentration en acide nitrique

Shabbir *et al.* [71] ont dissous des échantillons de UO_2 dans l'acide nitrique à différentes concentrations en fixant la température à 95°C (Figure 15). Comme attendu, la vitesse de dissolution augmente avec la concentration en acide nitrique.

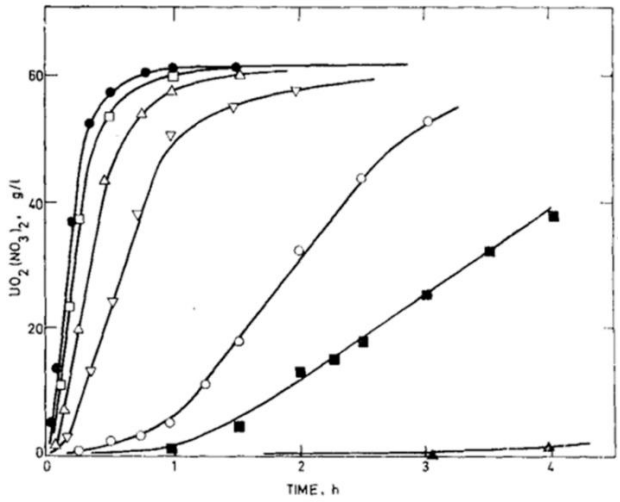


Figure 15 : dissolution de UO_2 en milieu nitrique à 95 °C (● 10 M ;□ 8 M ; Δ 6 M ; ▽4 M ; ○ 2 M ; ▪1 M ; ▲0,5 M) [71].

Généralement, la dépendance de la vitesse de dissolution ($r_{app,}$ en $mol.m^{-2}.s^{-1}$) vis à vis de la concentration totale en acide nitrique est exprimée selon l'équation suivante :

$$r_{app=k\times C_{HNO_3}^{n}} \quad (9)$$

où : k est la constante de vitesse de dissolution en $m.s^{-1}$; C_{HNO3} est la concentration en acide nitrique en $mol.m^{-3}$ et n, est l'ordre partiel de la réaction par rapport à la concentration en acide nitrique.

Plusieurs études [10, 11, 21, 27, 35–37] ont abouti à la détermination de la valeur de l'ordre partiel, n. Il en ressort que cet ordre partiel est compris entre 1 et 5. Cette forte variation de la valeur de n est en partie due à la variabilité des conditions de détermination des vitesses de dissolution.

La constante de vitesse, k, est l'élément de l'équation permettant d'estimer la vitesse de dissolution. D'après Cordara [8], les valeurs de k peuvent varier entre 0,65 et 8,3.

2. Influence de la température

L'influence de la température sur la vitesse de dissolution de UO_2 en milieu nitrique est également documentée dans la littérature [30, 33]. En dessous de 90-95°C, la vitesse de dissolution augmente de manière significative avec la température. Au-delà de 90-95°C, la cinétique de dissolution augmente de manière plus modérée. Une fois la température d'ébullition atteinte, la vitesse de dissolution de UO_2 diminue. L'origine de cette diminution peut provenir de plusieurs facteurs tels que l'agitation causée par l'ébullition ou encore la dégradation des ions nitrite.

La dépendance de la constante vitesse de dissolution avec la température suit la loi d'Arrhenius :

$$k = A \times e^{-Ea/RT} \quad (10)$$

où A représente le facteur pré-exponentiel (en $m.s^{-1}$) et Ea l'énergie d'activation du système (en $J.mol^{-1}$).

Différentes valeurs d'énergie d'activation sont reportées dans la littérature [10, 11, 32, 33, 36]. Cette valeur est généralement comprise entre 40 et 80 $kJ.mol^{-1}$. Il apparaît notamment que l'énergie d'activation varie en fonction de la gamme de températures explorées. Ce changement de valeur d'énergie d'activation traduit un changement de mécanisme. Dans certains cas, ce changement peut être attribué au passage d'un contrôle réactionnel à un contrôle diffusionnel de la cinétique de la réaction globale de dissolution. En règle générale, une énergie d'activation inférieure à 20 $kJ.mol^{-1}$ correspond à une réaction contrôlée par une étape de transport diffusif. De plus, si cette énergie est comprise entre 20 et 100 $kJ.mol^{-1}$, la cinétique de la réaction de dissolution est contrôlée par des réactions de surface. En revanche, si l'énergie d'activation est supérieure à 160 $kJ.mol^{-1}$,la cinétique de la réaction de dissolution est contrôlée par une réaction chimique impliquant la rupture de liaisons covalentes [101,102]

3. Influence de la microstructure

La microstructure du solide initial est un paramètre présentant un impact non négligeable sur la vitesse de dissolution. Par exemple, les résultats reportés sur la Figure 16 montrent que la poudre de UO_2 se dissout plus rapidement que des sphères de UO_2 quelle que soit la température de dissolution [4, 8, 21, 38]. La poudre et les sphères de UO_2 n'ont pas été synthétisées de la même façon. En effet, la poudre est de « qualité céramique » et les sphères ont été obtenues par broyage giratoire de poudre de UO_2 suivi d'un frittage à 1600°C sous atmosphère réductrice. Cette différence dans le protocole de préparation de l'échantillon conduit à la détermination de vitesses de dissolution extrêmement différentes, alors que les conditions physico-chimiques sont par ailleurs comparables. Ces résultats suggèrent que la poudre développe plus de surface de contact avec le milieu de dissolution ou bien présente une surface plus réactive que les sphères de UO_2. Ces observations montrent que le protocole d'élaboration de l'échantillon de UO_2 influence sa vitesse de dissolution par modification de la surface spécifique et de la réactivité de l'interface.

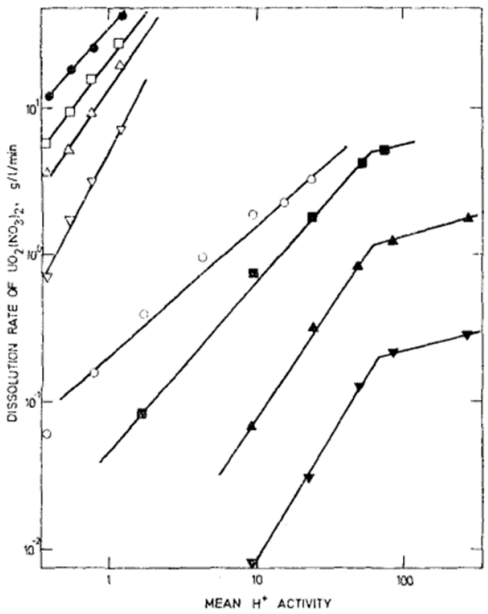


Figure 16 : évolution de la vitesse de dissolution de poudre qualité céramique et de sphères de UO_2 obtenues par broyage giratoire en fonction de l'activité du proton (poudre de UO_2 à ● 95°C ; □ 75 °C ; Δ 50°C ; ▽30°C ; sphères de UO_2 à ○ 95°C ; ▪75°C ;◢50°C ; ▼ 30°C) [71]

Des travaux récents ont permis d'évaluer la vitesse de dissolution d'échantillons de UO_2 présentant des microstructures très différentes en milieu nitrique. Cordara [8] a mené une étude de la cinétique de dissolution de pastilles frittées de UO_2 dans des solutions de HNO_3 de concentrations allant de 0,1 à 4 M. Charlier [84] a étudié la vitesse de dissolution de poudre de UO_2 dans HNO_3 5,3 M. Enfin, Bertolotto [67] a réalisé des expériences de dissolution de monocristaux de UO_2 massifs dans HNO_3 2 M. Toutes ces études ont été conduites à température ambiante. Les résultats obtenus par les différents auteurs sont regroupés dans le Tableau 2.

Tableau 2: vitesses de dissolution normalisées de UO_2 en fonction de la microstructure des échantillons

Référence	Nature du solide	Acidité (M)	Vitesse de dissolution ($g.m^{-2}.j^{-1}$)
Cordara [8]	Pastilles denses	2	6×10^{-2}
Bertolotto [67]	Monocristaux	2	$3,1 – 7,4 \times 10^{-2}$
Cordara [8]	Pastilles denses	4	2,9
Charlier [84]	Poudre	5,3	238

Les résultats présentés dans le Tableau 2 montrent qu'à une acidité de 2 M, la vitesse de dissolution normalisée d'échantillons polycristallins densifiés est similaire à celle d'échantillons monocristallins. Il convient de mentionner que la surface spécifique des pastilles denses considérées dans les travaux de Cordara n'est pas la surface géométrique des pastilles, mais prend en compte la surface développée par les pores. En revanche, dans le cas des travaux de Bertolotto, la surface géométrique des échantillons monocristallins a été utilisée pour normaliser les vitesses de dissolution. Les monocristaux de UO_2 dissous ont été

préparés afin de pouvoir utiliser cette hypothèse simplificatrice. A plus forte acidité, on peut remarquer que les vitesses de dissolution normalisées de la poudre et des pastilles denses diffèrent d'un facteur 80. Dans le cas des travaux de Charlier, la vitesse de dissolution des grains de UO_2 est déterminée par ombroscopie. Cette technique permet la mesure de l'évolution du périmètre des grains projetés sur la lentille d'un microscope optique. Dans ce cas, la surface externe des grains est considérée pour le calcul de l'aire interfaciale. Ces observations soulignent en premier lieu l'importance de la méthode d'estimation de l'aire de l'interface solide/solution pour comparer des vitesses de dissolution d'échantillons de microstructures différentes et en second lieu l'impact potentiel de la quantité de défauts cristallins sur la réactivité de cette interface UO_2/HNO_3.

e) Allure générale de la courbe de dissolution de UO_2 dans HNO_3

Parmi les travaux les plus complets portant sur la dissolution de UO_2, l'étude de Shabbir et Robins [10, 23] a permis d'identifier plusieurs régimes cinétiques en fonction de l'avancement de la réaction. Cette étude a été réalisée pour des concentrations d'acide nitrique comprises entre 0,3 et 10 M et pour des températures comprises entre 35 et 95°C. Les résultats obtenus montrent que pour des concentrations d'acide nitrique inférieures à 4 M, les courbes de dissolution présentent une période dite « d'induction » au cours de laquelle la dissolution demeure lente. Au cours de cette période, il est possible de déterminer une vitesse de dissolution que l'on appellera vitesse de dissolution initiale. La fin de la période d'induction coïncide avec une forte accélération de la vitesse de dissolution jusqu'à dissolution totale de l'échantillon.

La durée des différents régimes cinétiques observés varie selon les auteurs. En fonction des conditions d'acidité, de température et de la nature de la phase solide (i.e. poudres, pastilles denses, monocristaux), ces différents régimes ne sont pas systématiquement observables. Cordara [8,100] a étudié les différentes étapes de la dissolution de pastilles de UO_2 dans une large gamme de conditions allant de 0,1 à 2 M pour l'acidité et de 22 à 60°C pour la température. Les résultats obtenus ont permis de proposer une allure des courbes de dissolution de UO_2 en milieu acide nitrique qui paraît en accord avec les résultats antérieurs obtenus par Shabbir et Robins (Figure 17).

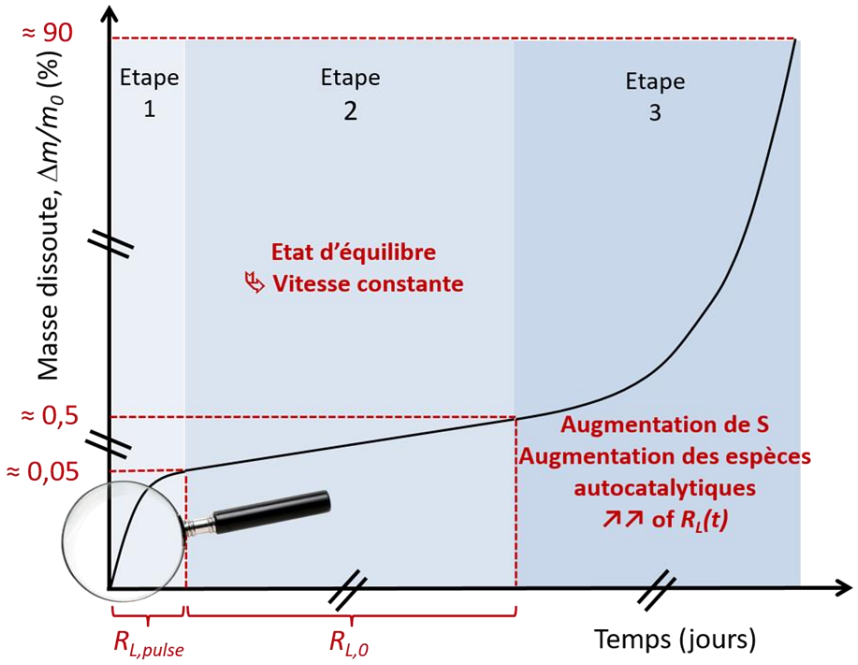


Figure 17 : représentation schématique de l'allure générale de la courbe de dissolution de UO_2 en milieu nitrique pour les conditions de l'étude (0,1 à 2 M, 22 à 60°C) [8].

Trois régimes cinétiques distincts apparaissent successivement sur cette représentation schématique de la dissolution de UO_2. La première étape correspond à un régime de dissolution appelé « pulse », qui correspond au relâchement en solution d'une faible quantité d'uranium sur une courte durée, conduisant à une augmentation significative de la concentration en uranium en solution. L'origine de ce pulse réside dans la dissolution préférentielle d'une fine couche de surface suroxydée plus réactive que UO_2. Ce pulse n'est pas visible pour les fortes concentrations en acide et pour les températures les plus élevées. Ce pulse a aussi été observé par Shabbir *et al.* [71] mais sans que ces derniers ne fournissent d'hypothèse sur son origine.

La seconde étape correspond à une période durant laquelle l'augmentation de la concentration en uranium en solution est linéaire et la vitesse de dissolution constante. Cette seconde période est appelée période d'induction. Son existence a été mentionnée à plusieurs reprises dans la littérature [76,104] pour la dissolution de UO_2 mais aussi pour la dissolution de carbure d'uranium dans l'acide nitrique concentré [105]. Cordara [100] a remarqué que la fin de ce régime intervenait systématiquement lorsque la concentration en uranium en solution était comprise entre 1×10^{-4} et $1{,}6\times10^{-4}$ M. Dans les conditions opératoires utilisées, cette concentration en uranium relâché en solution correspond à une perte de masse relative de la pastille de UO_2 de 0,5 % massique environ. Bertolotto [67] a étudié la cinétique de dissolution de monocristaux de UO_2 en milieu nitrique et situe la fin de cette période d'induction pour une concentration en uranium nettement plus faible, de l'ordre de 5×10^{-7} M.

Le troisième régime cinétique est caractérisé par une augmentation forte et continue de la perte de masse en uranium. Cordara attribue cette forte augmentation à la conjonction de deux phénomènes : le passage d'un mécanisme non-catalysé vers un mécanisme catalysé et

l'augmentation de la surface réactive du solide avec la durée de dissolution [73,79]. En effet, des études récentes [93,96] ont montré que la production d'acide nitreux intervenait pendant ce troisième régime. Bertolotto *et al.* [93] a dissous du cuivre dans de l'acide nitrique qui présente la propriété de former les mêmes espèces azotées que UO_2 en solution. Cette solution chargée en espèces catalytiques a par la suite été utilisée pour dissoudre des monocristaux de UO_2. Dans ce cas, Bertolotto a observé l'existence d'un unique régime de dissolution et l'absence de la période d'induction. Ce résultat indique que la présence de catalyseur dans la solution permet de s'affranchir de l'étape d'induction et que cette dernière serait donc caractéristique du mécanisme de dissolution non catalysé. D'autre part, l'aire de l'interface solide/solution peut être multipliée par un facteur 4 lorsque le taux de dissolution est compris entre 20 et 40 % massiques [10, 25, 41]. D'après la Figure 17, de tels taux d'avancement de la dissolution sont atteints au cours du troisième régime cinétique, caractéristique du mécanisme catalysé. Cette augmentation de la surface d'échange entre le solide et la solution contribue également à l'accélération de la vitesse de dissolution [34,107–109]

f) Evolution microstructurale de pastilles à base de UO_2 en cours de dissolution en milieu acide nitrique

L'étude de la dissolution à l'échelle microscopique permet de visualiser l'évolution de la surface réactive des échantillons en cours de dissolution. Cordara [100] a réalisé un suivi de l'évolution de l'interface solide/solution de pastilles frittées de UO_2 dans HNO_3 1 M. Bertolotto [67] a également observé l'évolution topographique de monocristaux orientés de UO_2 lors de leur dissolution dans l'acide nitrique. La dissolution engendre des modifications de la topographie de surface et entraîne une augmentation de l'aire interfaciale. Ces modifications peuvent être liées à l'augmentation de la rugosité des grains, au creusement et à l'élargissement des pores, des fissures et des joints de grains, ainsi qu'à la formation et au développement des puits de corrosion à la surface des grains. Ces sites paraissent donc plus réactifs et constituent des zones d'attaque préférentielle lors de la dissolution [43, 46–49]. Un joint de grain est formé par la jonction de deux grains présentant une orientation différente et mesure quelques nanomètres d'épaisseur. Au sein du joint de grain, le réseaux cristallin est perturbé ce qui a pour conséquence de diminuer localement l'énergie de cohésion du solide. En particulier, lorsque le composé présente une forte durabilité chimique, ces zones sont préférentiellement dissoutes [114]. D'autres points d'attaques préférentiels peuvent exister comme par exemple les défauts cristallins à la surface des grains. Au niveau de ces défauts, il est possible d'observer la formation de puits de corrosion [30, 50] dont la forme évolue. L'évolution de la géométrie de ces puits est liée à l'orientation cristalline du grain.

IV. Chimie des éléments platinoïdes et du Mo et leur comportement lors de la dissolution dans HNO_3

Cette partie est consacrée à la description de l'état des connaissances actuelles concernant la spéciation de chacun des éléments d'intérêt pour notre étude dans les conditions de la dissolution des combustibles nucléaires usés, afin d'évaluer leur comportement en milieu nitrique.

a) Cas du ruthénium

Le ruthénium à l'état naturel possède une masse atomique moyenne de 101,07 $g.mol^{-1}$. Il existe 7 isotopes stables de ruthénium dont le nombre de masse (A) est compris entre 96 et 104. Le ruthénium fait partie des éléments platinoïdes avec une configuration électronique $4d^7\ 5s^1$ qui lui donne accès à 9 degrés d'oxydation compris entre (–II) et (+VIII) [116]. Chacun des degrés d'oxydation possède un domaine de stabilité particulier. La chimie du ruthénium est donc exceptionnellement riche et complexe. Les degrés d'oxydation (+III), (+IV) et (+VI) sont les plus stables en solution aqueuse [117]. D'après le diagramme Eh-pH présenté Figure 18, on constate que dans les conditions de notre étude, pH ≈ 0 et Eh > 1,2 V/ENH, l'espèce dominante est $Ru(OH)_2^{2+}$. Ce diagramme nous montre également que le ruthénium possède une chimie complexe selon son environnement. Peu importe le pH, si le potentiel redox de la solution est inférieur à -0,2 V/ENH, le ruthénium est présent sous forme métallique. Cependant, si le potentiel devient plus oxydant, le pH détermine la spéciation du Ru. En conditions très alcalines, le ruthénium aura tendance à former des complexes anioniques (RuO_4^{2-}, RuO_4^-, $HRuO_5^-$, etc..). Par contre si le pH est acide, les espèces cationiques seront prédominantes (Ru^{3+}, $Ru(OH)_2^+$ ou $Ru(OH)_2^{2+}$). Dans un large domaine autour de pH 7, la phase $RuO_2(s)$ est stabilisée.

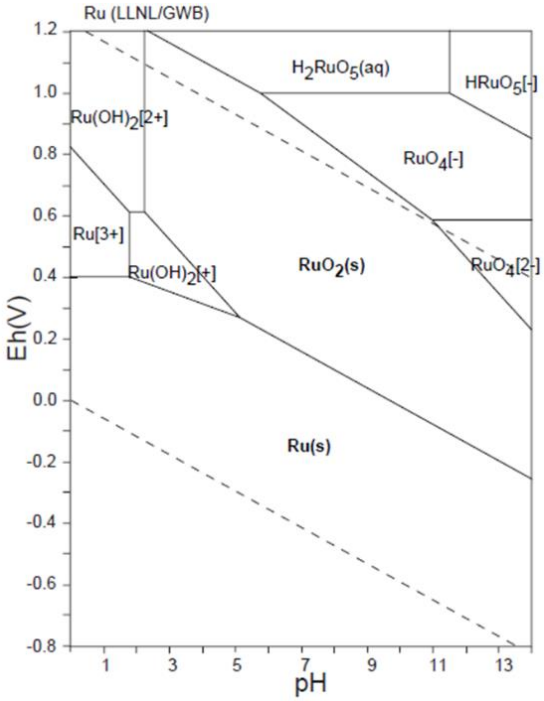


Figure 18 : diagramme Eh-pH du système Ru-O-H calculé à 298K et 10^5 Pa pour $\sum Ru = 10^{-10}$ mol.kg^{-1} [118].

Pour rappel, au sein du combustible usé, le ruthénium est présent au degré d'oxydation (0), il représente entre 7 et 9 % massiques des produits de fission et les particules ε sont composées de 30 à 32 % massiques de Ru (cf. Chapitre 3). Au cours de l'étape de dissolution en milieu HNO_3 concentré à chaud [20], les deux tiers environ du ruthénium métal se dissolvent pour se retrouver sous la forme de différents complexes. Dans cette partie, nous allons décrire plus spécifiquement la spéciation du ruthénium dans l'acide nitrique.

En milieu nitrique, la chimie du ruthénium se caractérise par l'existence d'une famille de composés stables que l'on appelle les nitrosyles. Cette famille de composés a été particulièrement étudiée car le composé $RuNO^{3+}$ a été identifié comme étant la forme prédominante du ruthénium lors de la dissolution du combustible usé [119]. Cette famille de composés comprend un grand nombre de complexes avec plusieurs types de ligands comme par exemple nitrato $–ONO_2$, nitrite NO_2^- ou encore nitro $–NO_2$. Au sein de cette famille, le ruthénium forme essentiellement un complexe hexacoordonné avec le ligand nitrosyle en position axiale [120] (Figure 19)

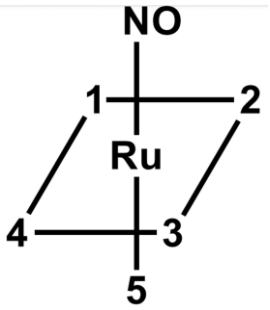
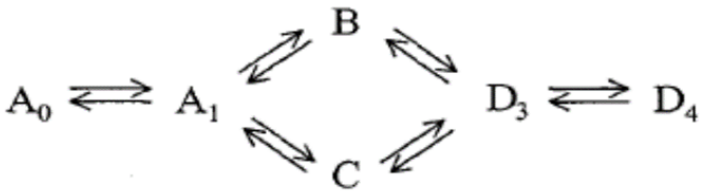


Figure 19 : représentation de la sphère de coordination du nitrosyle de ruthénium $RuNO^{3+}$.

Les complexes nitratés formés au cours du procédé PUREX sont, en partie, la cause de la mauvaise décontamination du solvant (TBP) lors de l'extraction de l'uranium et du plutonium[121,122]. Wallace [123] a pu identifier ces complexes et en donner une formule générale : $[RuNO(NO_3)_x(OH)_y(H_2O)_z]^{q+}$avec x+y+z = 5 et q = 3-x-y

Plusieurs complexes nitratés de Ru nitrosyle coexistent en milieu acide nitrique. Scargill *et al.* [124] ont identifié les complexes en équilibre (Figure 20) en milieu nitrique.



Avec :

A0 : complexe $_3^-$ $[RuNO(_2O_5]^3$A1 : 2-nitrato $[RuNO(NO_3)(H_2O)_4]^{2+}$

B : 2,3-cis dinitrato $[RuNO(NO_3)_2(H_2O)_3]^+$

C : 2,4-trans dinitrato $[RuNO(NO_3)_2(H_2O)_3]^+$

D3 : 2,3,4-trinitrato $[RuNO(NO_3)_3(H_2O)_2]$

D4 : 2,3,4,5-tetranitrato $[RuNO(NO_3)_4(H_2O)]^-$

Figure 20 : complexes du ruthénium reportés en milieu acide nitrique [124].

Les domaines de prédominance de chaque espèce varient en fonction de la concentration en acide nitrique dans la solution [120,125] (Figure 21). Sur cette figure, il apparaît que plus la concentration en acide nitrique est élevée, plus le nombre de ligands NO_3^- au sein de la sphère de coordination du nitrosyle de ruthénium augmente aux dépens des molécules d'eau. Par exemple, dans HNO_3 0,1 M, le complexe majoritaire est A_0, $[RuNO(H_2O)_5]^{3+}$ avec une faible quantité du complexe A_1, $[RuNO(NO_3)(H_2O)_4]^{2+}$. Dans les conditions du retraitement du combustible usé, le complexe majoritaire est A_1, $[RuNO(NO_3)(H_2O)_4]^{2+}$ (environ 48 % des complexes) ; puis A_0, $[RuNO(H_2O)_5]^{3+}$; les di-nitrato B et C, $[RuNO(NO_3)_2(H_2O)_3]^+$ représentant chacun 20 % des espèces et enfin le tri-nitrato D_3, $[RuNO(NO_3)_3(H_2O)_2]$ représentant environ 12 % des espèces.

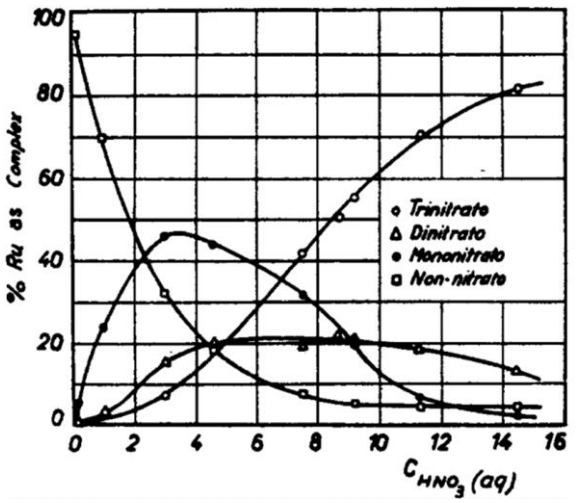


Figure 21 : distribution des différents complexes de Ru-nitrosyle en fonction de la concentration en HNO_3 [125].

Du fait des problèmes importants que pose le ruthénium dans différentes étapes du procédé PUREX, de nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de son comportement lors de la phase d'extraction liquide-liquide afin d'éviter ou de limiter la co-extraction des complexes à base de ruthénium avec les matières valorisables [21,23,126]. En particulier, l'ajout en phase aqueuse de différents complexants comme l'hydroquinone ou la bipyridine a été testé. L'utilisation de tels complexants a eu des résultats encourageants à l'échelle du laboratoire, mais dans des conditions particulières qui demeurent difficiles à mettre en place à l'échelle industrielle. Il est important de noter que la plupart de ces études sont consacrées au comportement du ruthénium dans des milieux acides nitriques concentrés afin de simuler les conditions dans lesquelles celui-ci a été solubilisé.

Cependant, la première étape de dissolution du ruthénium sous forme de particules métalliques au sein du combustible a été moins étudiée. Quelques études de la dissolution du ruthénium métallique ont tout de même été menées [127,128]. Mousset *et al*. [128] ont tenté de dissoudre du ruthénium métal dans HNO_3 jusqu'à 10 M et à des températures allant jusqu'à 117°C. La conclusion de ces travaux est que le ruthénium en milieu nitrique est très difficile à dissoudre et que pour en dissoudre une petite quantité, il est nécessaire d'ajouter une forte quantité d'acide nitreux au sein du milieu de dissolution (10^3 M). De plus, Shuto *et al.* [127], ont tenté de dissoudre le ruthénium métallique dans des sels fondus. Le résultat de leur étude montre que le ruthénium se dissout très faiblement.

b) Cas du rhodium

Le rhodium est un élément chimique de numéro 45 et de masse 103. Il possède 34 isotopes de masse allant de 89 à 122 dont un seul stable l'isotope ^{103}Rh [129]. Cet élément est majoritairement utilisé dans l'industrie automobile comme catalyseur, mais aussi dans des composés électroniques ou bien encore dans la joaillerie. Au fil des années, le rhodium est devenu un métal d'intérêt stratégique compte tenu de sa faible production (environ 20 tonnes par an) et de la flambée de son prix, multiplié par 12 en seulement 4 ans pour atteindre 8 000

$.once^{-1} [130]. Le rhodium est produit à 80 % en Afrique du Sud, le reste du marché étant partagé entre plusieurs pays comme la Russie, le Zimbabwe et le Canada.

Tout comme le ruthénium, le rhodium fait partie des éléments platinoïdes. Les radionucléides les plus stables sont ^{101}Rh avec une demi-vie de 3,3 ans, ^{102}Rh avec une demi-vie de 207 jours, et ^{99}Rh avec une demi-vie de 16,1 jours. Cet élément est retrouvé en très faible quantité dans le combustible usé (à hauteur de 0,08 % massiques). Cependant, le rhodium n'est pas présent de manière isolé, mais forme des alliages avec les autres éléments platinoïdes. En effet, dans nos condition d'étude où le pH est très faible (≈ 0) et le potentiel redox élevé (>1,2 V/ENH), l'espèce prédominante est Rh^{3+}(Figure 22). De plus, comme pour le ruthénium, en conditions réductrices et pour un potentiel inférieur à -0,2 V/ENH l'espèce prédominante est la forme métallique quel que soit le pH de la solution aqueuse. Contrairement au ruthénium, le rhodium en solution aqueuse est uniquement présent aux degrés d'oxydation +II ou +III.

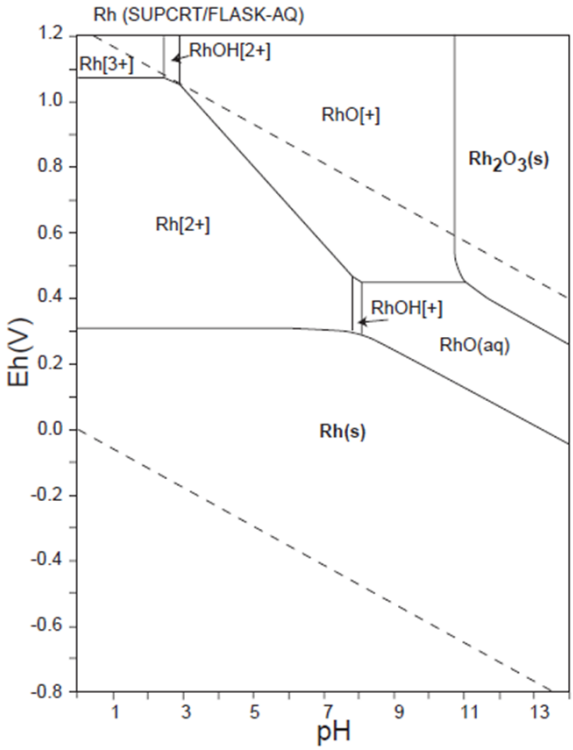


Figure 22 : diagramme Eh- pH du système Rh-O-H calculé à 298 K et 10^5 Pa pour ∑Rh= 10^{-10} mol.kg^{-1} [118].

Sous sa forme métallique, le rhodium est très difficile à dissoudre dans l'acide nitrique et par conséquent il se retrouve très souvent dans les résidus de dissolution. En revanche, il se dissout plus facilement dans l'acide chlorhydrique et forme le complexe $RhCl_3$. Toutefois, cette dissolution reste complexe. La plupart des études menées en vue de solubiliser le rhodium emploient des mélanges de sels alcalins [131] (Na_2O-SiO_2 ou CaO-SiO_2) à température élevée (dissolution alcaline) ou des mélanges d'acides très concentrés [132]. Les travaux portant sur la dissolution du rhodium métallique à faible acidité demeurent peu nombreux.

Quelques études ont été consacrées à la spéciation du rhodium en milieu acide nitrique [133,134]. En solution aqueuse, le rhodium est majoritairement présent au degré d'oxydation (+III). Vasilchenko [133] a conduit une étude de la spéciation du rhodium dans de l'acide nitrique concentré de 3 à 16 M et Watanabe [134] dans l'eau et dans l'acide nitrique jusqu'à 3 M. La formule générale des espèces identifiées en milieu nitrique est de la forme : $[Rh(NO_3)_n(H_2O)_{6-n}]^{3-n}$, où n est compris entre 0 et 3. En effet, dans l'eau, l'espèce présente est l'ion aquo $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$. Lorsque la concentration en ions nitrate augmente dans la solution, typiquement pour des concentrations d'acide nitrique comprises entre 1 et 6 M le complexe majoritaire est le mono-nitrate, $[Rh(NO_3)(H_2O)_5]^{2+}$; puis le di-nitrate, $[Rh(NO_3)_2(H_2O)_4]^{+}$. Une augmentation de la concentration en acide nitrique entre 7 et 11 M entraîne la formation en proportion équivalente des complexes mono-, di- et trinitrate $[Rh(NO_3)_3(H_2O)_3]$. Lorsque la concentration en acide nitrique dépasse 11 M, la disparition de l'espèce mono nitratée a été observée.

c) Cas du palladium

Le palladium est un élément chimique de numéro atomique 46 et de symbole Pd, possédant 38 isotopes dont seulement 6 stables : ^{102}Pd, ^{104}Pd, ^{105}Pd, ^{106}Pd, ^{108}Pd et ^{110}Pd. Parmi les isotopes radioactifs le ^{107}Pd et le ^{103}Pd sont les plus stables avec des périodes respectives de 6,5 millions d'années et de 17 jours. Le palladium est un élément d'intérêt stratégique car son utilisation dans diverses applications est importante. La production annuelle de palladium demeure stable depuis plusieurs années avec 210 tonnes par an. Les plus gros producteurs de palladium sont la Russie (43 %), l'Afrique du Sud (33 %) et le Canada (10 %) [135]. Ce métal est utilisé dans la fabrication des pots catalytiques ou encore dans les secteurs de l'électronique et de la santé car il possède une bonne résistance à la corrosion et des propriétés catalytiques. De ce fait, son prix a été multiplié par 5 en 10 ans pour atteindre environ 2000 €.once^{-1} en 2021. Cette augmentation est due à un contexte géopolitique particulier car la production mondiale est assurée en grande partie par 2 pays ce qui conduit les pays importateurs à s'intéresser au recyclage de cet élément.

La Figure 23 présente le diagramme potentiel – pH du Pd en solution aqueuse [118]. Dans les conditions acides et oxydantes d'intérêt pour ce travail ($pH \leq 0$ et $Eh \geq 1,2$ V/ENH), l'espèce prédominante du palladium en solution est Pd^{2+}. Quel que soit le pH, en conditions oxydantes le Pd est présent en solution aqueuse au degré d'oxydation (+II). Lorsque le pH est supérieur à 1, une seule espèce du palladium prédomine en solution : $PdO_{(aq)}$. Pour un potentiel redox inférieur à 0 V et quel que soit pH de la solution, le palladium est stabilisé sous forme métallique.

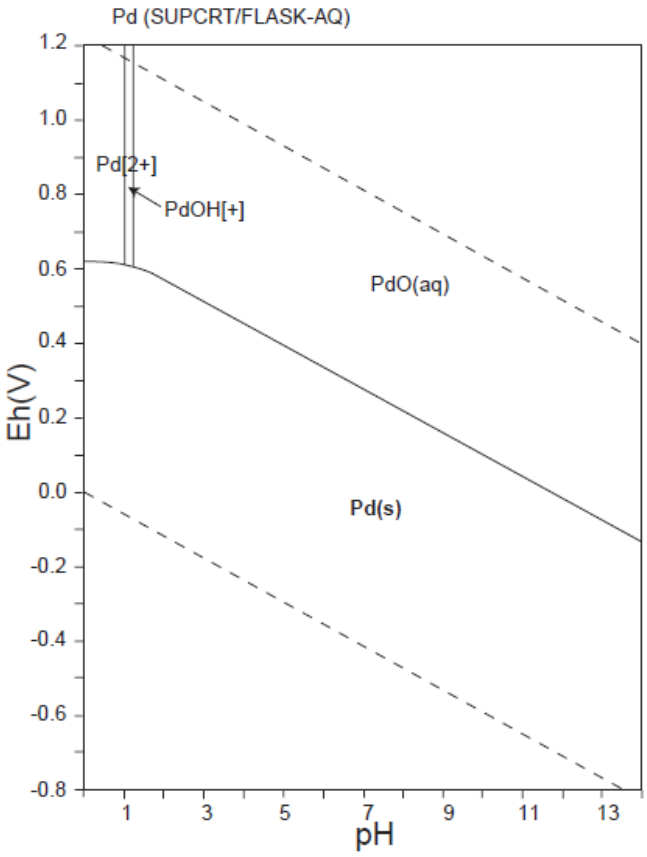


Figure 23 : diagramme Eh-pH du système Pd-O-H calculé à 298 K et 10^5 Pa pour $\sum Pd = 10^{-10}$ mol.kg^{-1} [118].

Dans la littérature, quelques études portent sur le comportement et la spéciation du palladium en milieu nitrique. Bien qu'il possède un seul degré d'oxydation stable en solution (+II), le palladium est dans une configuration plan carré qui lui permet d'avoir quatre ligands en première sphère de coordination [136]. Les réactions chimiques et les constantes d'équilibre connues du palladium en milieu nitrique sont les suivantes (Figure 24) :

		Constante de formation
$[Pd(H_2O)_4]^{2+} + NO_3^- \rightleftarrows [Pd(NO_3)(H_2O)_3]^+ + H_2O$	(1)	β(1)= 1,2 - 14
$[Pd(H_2O)_4]^{2+} + 2\ NO_3^- \rightleftarrows [Pd(NO_3)_2(H_2O)_2] + 2\ H_2O$	(2)	β(2)= 0,17 – 2,13
$[Pd(H_2O)_4]^{2+} + 3NO_3^- \rightleftarrows [Pd(NO_3)_3(H_2O)]^- + 3\ H_2O$	(3)	β(3)= 0,22 - 6
$[Pd(H_2O)_4]^{2+} \rightleftarrows [Pd(OH)(H_2O)_3]^+ + H_3O^+$	(4)	K(4)= 2,2x10^{-2}
$[Pd(H_2O)_4]^{2+} \rightleftarrows [Pd(OH)_2(H_2O)_2] + 2\ H_3O^+$	(5)	K(5)= 4,6x10^{-5}
$[Pd(H_2O)_4]^{2+} + NO_3^- \rightleftarrows [Pd(OH)(NO_3)(H_2O)_2] + H_3O^+$	(6)	K(6)= 0,224

Figure 24 : équilibres chimiques du palladium en milieu nitrique et gammes de valeurs des constantes de formation associées [137–141].

La spéciation du palladium en milieu nitrique est complexe [142] et les résultats divergent selon les auteurs. Pendant ses travaux de thèse, Poirot [137] a regroupé l'ensemble des résultats obtenus par Fujii [139] et Frias [138] pour construire deux diagrammes de spéciation du palladium en fonction de la concentration d'acide nitrique (Figure 25).

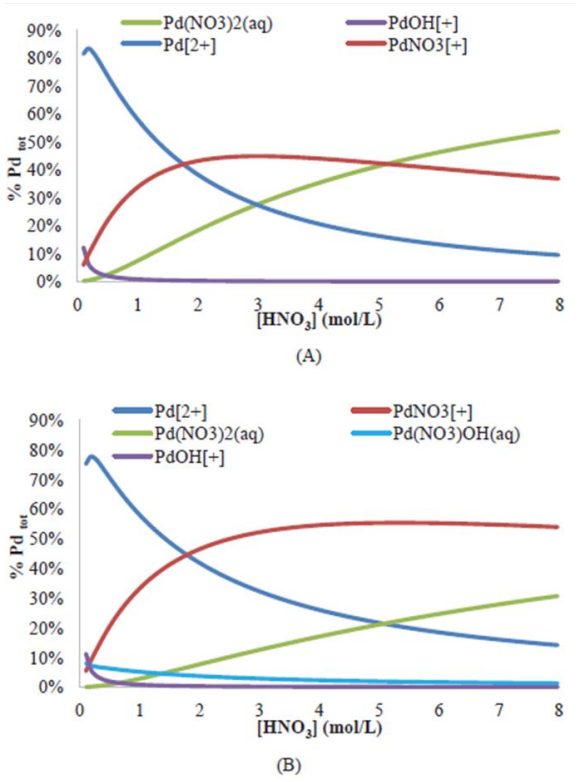


Figure 25 : diagrammes de spéciation du palladium en fonction de la concentration de HNO_3 selon Fuji (A) ou Frias (B) [137].

D'après ces graphiques, il y a coexistence de trois complexes de palladium dans les conditions de retraitement : $[PdNO_3]^+$ (50 %), $[Pd(NO_3)_2]$ (20 – 30 %) et $[Pd]^{2+}$ (20 - 30 %). En milieu acide nitrique moins concentré (typiquement pour $[HNO_3] < 0,5$ M), on constate que l'espèce majoritaire est l'ion palladium (II) non complexé par les ions nitrate.

Dans les conditions de retraitement industriel en milieu nitrique, de nombreuses études sur l'extraction du palladium ont été menées et plusieurs molécules extractantes testées. En effet, dans le mélange TBP/TPH utilisé dans le procédé PUREX, le coefficient d'extraction du palladium n'est que de 0,2 [141]. D'autres molécules étudiées ont fourni de meilleurs résultats comme par exemple la triphenylphosphine [143] ou encore la 2-tridécanone [144].Toutefois, aucune méthode n'est utilisée actuellement dans le procédé afin de récupérer le palladium.

d) Cas du molybdène

Le molybdène est un élément chimique de symbole Mo et de numéro atomique 42. Le molybdène fait partie des métaux de transition et possèdent 33 isotopes avec un nombre de masse variant de 83 à 115. Parmi ces isotopes, 7 sont stables et présents à l'état naturel : ^{92}Mo (14,84 %), ^{94}Mo (9,25 %), ^{95}Mo (15,92 %), ^{96}Mo (16,68 %), ^{97}Mo (9,55 %), ^{98}Mo (24,13 %), ^{100}Mo (9,63%).

Le diagramme Eh-pH du molybdène (Figure 26) montre que lorsque le pH de la solution est très faible (≈0) et que le potentiel redox de la solution aqueuse élevé (>1,2 V/ENH), le molybdène est stable sous la forme MoO_3(s). Pour un pH < 1, selon le potentiel redox de la

solution, le Mo est stabilisé au degré d'oxydation (+VI) dans MoO_3(s), (+IV) dans MoO_2(s) puis (0) dans Mo métallique en conditions réductrices (Eh < -0,25 V/ENH). Lorsque le pH augmente, et dans un très large domaine de potentiel, la forme anionique MoO_4^{2-} est prédominante en solution aqueuse.

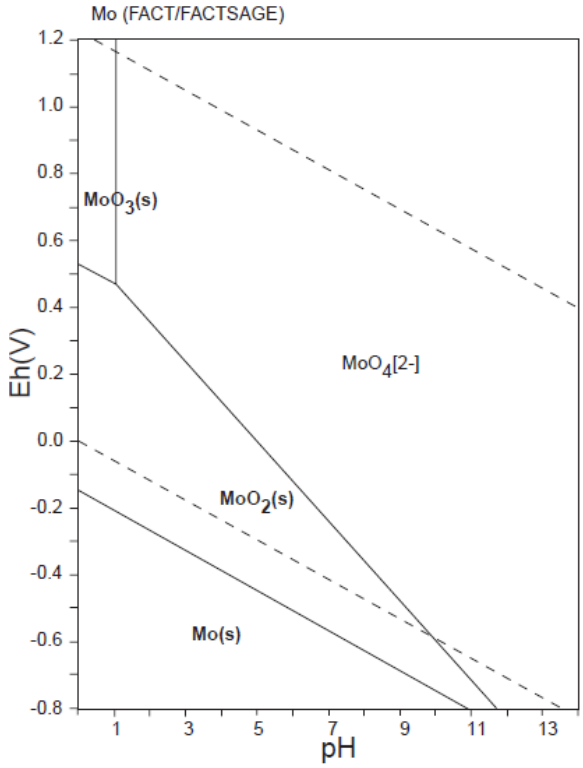


Figure 26 : diagramme Eh-pH du système Mo-O-H calculé à 298 K et 10^5 Pa pour ∑Mo= 10^{-10} mol.kg^{-1} [118].

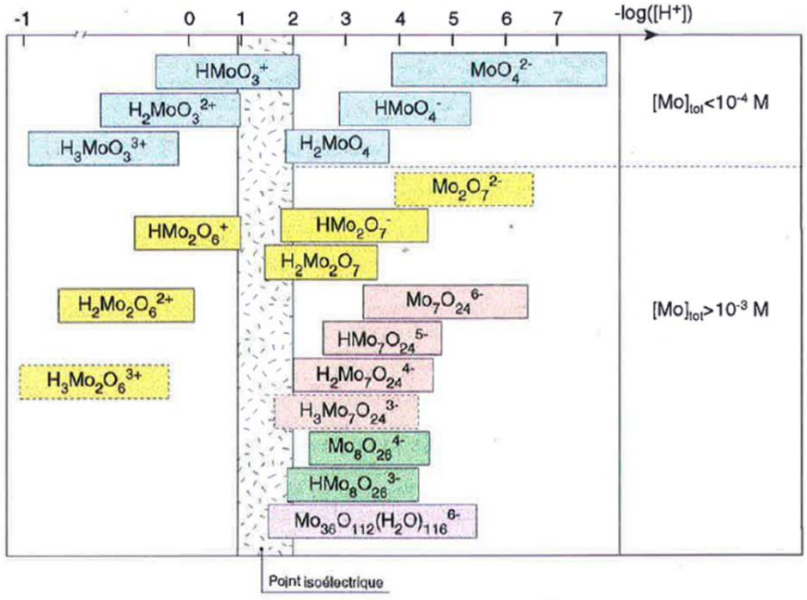
En milieu acide nitrique, la corrosion du molybdène métallique est décrite par l'équation-bilan suivante [145] :

$$Mo_{(S)} + 2\ HNO_3 \rightarrow MoO_{3\ (S)} + 2\ NO_{(g)} + H_2O \qquad (11)$$

La mise en contact de molybdène métallique avec l'acide nitrique conduit à la formation d'une couche d'oxyde MoO_3 à l'interface solide/solution. Dans cette étude, qui a été menée à différentes concentrations en acide, il a été remarqué que la quantité d'oxyde produite en surface est importante dans HNO_3 10M mais que la formation d'oxyde intervient également pour des concentrations plus faibles (1-2 M). L'oxyde de molybdène (VI) est réputé peu soluble. Pour parvenir à le dissoudre, des mélanges d'acides ou des additifs tels que $NaNO_2$ sont généralement employés.

D'autre part, la formation de dépôts solides a été observée dans les ateliers de dissolution des usines de la Hague. Le molybdène et le zirconium sont les deux constituants majoritaires du solide prélevé et identifié comme un molybdate de zirconium. Dans sa thèse, Esbelin [146]

précise que dans HNO_3 9 M et en présence d'uranium, le molybdène précipite sous forme d'oxyde lorsque sa concentration dépasse 1 $g.L^{-1}$, ce qui représente toutefois une quantité de molybdène solubilisé non négligeable. Esbelin ajoute que le molybdène passe rapidement en solution jusqu'à atteindre une concentration de 5 $g.L^{-1}$, puis commence à précipiter dès lors que l'uranium se dissout. De plus, Esbelin a regroupé toutes les formes que le molybdène peut prendre en solution aqueuse en fonction de l'acidité et de la concentration en molybdène au sein du milieu (Figure 27).



Note : les formes encadrées en pointillés sont certainement minoritaires dans le milieu

Figure 27 : différentes espèces de molybdène susceptibles d'exister en solution aqueuse en fonction de l'acidité et de la concentration en Mo [146].

La Figure 27 montre que de très nombreuses espèces de molybdène peuvent coexister en solution aqueuse. La spéciation du Mo se simplifie toutefois lorsque l'acidité augmente (typiquement pour $[H^+] > 0,1$ M). Les espèces attendues lorsque la concentration élémentaire en Mo est faible sont alors majoritairement : $HMoO_3^+$, $H_2MoO_3^{2+}$ et $H_3MoO_3^{3+}$.

V. Dissolution de composés UO_2 incorporant des éléments platinoïdes ou du Mo

Cette dernière partie de ce chapitre consacré à l'état de l'art, est dédiée à la description des études qui ont déjà été menées sur la dissolution de UO_2 en présence d'éléments platinoïdes ou de molybdène. Les connaissances concernant la solubilité des éléments sous forme métallique sont également résumées et nous fournissons également quelques éléments descriptifs des résidus présents à la fin de la dissolution du combustible.

a) Impact de la présence des éléments platinoïdes sur la vitesse de dissolution de UO_2 en milieu nitrique

1. Impact du mélange des éléments platinoïdes sur la dissolution de UO_2

Dans la littérature, peu d'études ont été consacrées à l'impact des éléments platinoïdes sur le mécanisme et la cinétique de dissolution de UO_2 en milieu nitrique. Les premiers résultats marquants ont été obtenus par Ikeda et al. [25] lors de l'étude de la dissolution d'échantillons de UO_2, seul ou en présence de 0,09 % massiques de ruthénium, de rhodium et de palladium dans HNO_3 8 M à 60°C (Figure 28). L'échantillon dissous a été préparé par métallurgie des poudres. Pour cela, les oxydes RuO_2, Rh_2O_3 et PdO ont été mélangés avec de la poudre de UO_2 dans les proportions visées. Puis, le mélange a été pastillé et enfin traité thermiquement à 1750°C sous atmosphère réductrice pendant 4 heures afin d'obtenir un échantillon fritté de UO_2 contenant les éléments platinoïdes sous forme métallique. Les pastilles obtenues ont ensuite été broyées et les poudres obtenues ont été tamisées afin d'obtenir 3 fractions présentant des granulométries différentes (90 – 150 ; 300 – 355 ; 850 – 1000 µm). La fraction 300 - 355 µm a été utilisée pour étudier la cinétique de dissolution du solide.

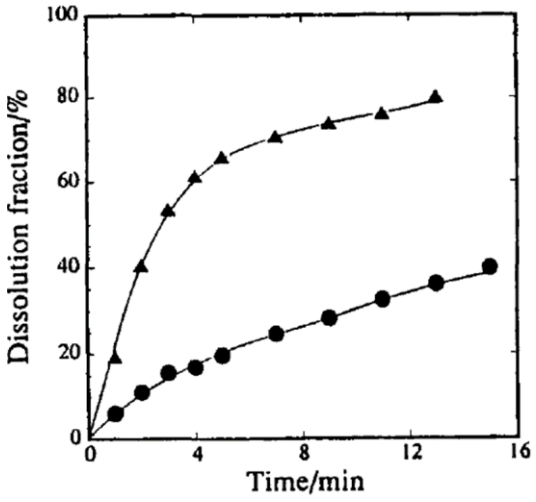


Figure 28 : dissolution de poudre de UO_2(●) et de poudre de UO_2 en présence de Ru, Rh et Pd (◢) dans HNO_3 8 M à 60°C [25].

Les résultats présentés sur la Figure 28 montrent que la vitesse de dissolution de UO_2 augmente fortement en présence d'éléments platinoïdes. En effet, après 5 minutes de dissolution, seulement 20 % massiques de la poudre de UO_2 sont dissous alors que la perte de masse relative atteint 65 % pour UO_2 en présence des éléments platinoïdes. On peut donc en conclure que la présence des éléments platinoïdes augmente fortement la vitesse de dissolution de UO_2.

Ikeda *et al.* [25] se sont également intéressés de manière plus spécifique à l'impact de la quantité de rhodium sur la vitesse de dissolution de UO_2. Pour cela, la poudre de UO_2 a été dissoute en présence de poudre de rhodium métallique introduite à des teneurs comprises entre 0,09 et 0,9 % massiques. Dans ce cas, les résultats obtenus ont démontré que la quantité de rhodium ajoutée au système n'avait pas d'effet sur la vitesse de dissolution de l'échantillon de UO_2.

Cordara *et al.* [38, 52] ont également quantifié l'impact des éléments platinoïdes sur la dissolution de UO_2. Les auteurs ont synthétisé des échantillons de UO_2 dopé à 3 % molaires en éléments platinoïdes. Les éléments platinoïdes (Ru, Rh et Pd) ont été introduits séparément ou en mélange dans les proportions suivantes : Ru (54 %), Pd (36 %) et Rh (10 %). Les échantillons ont été préparés par voie humide à partir d'un mélange de UCl_4, $RuCl_3$, $RhCl_3$ et $PdCl_2$. Les pastilles frittées ont été dissoutes dans une solution d'acide nitrique dont la concentration est comprise entre 0,1 et 4 M et dont la température varie entre 22 et 60°C. Quelles que soient les conditions employées, Cordara a observé que la présence d'éléments platinoïdes augmente fortement la vitesse de dissolution. Toutefois, l'effet des éléments platinoïdes est beaucoup plus marqué à faible acidité et à température élevée. La Figure 29a représente le logarithme de la vitesse de dissolution en fonction de l'inverse de la température tandis que la Figure 29b représente l'évolution de la perte de masse normalisée de différentes pastilles dans HNO_3 0,1 M à 60°C.

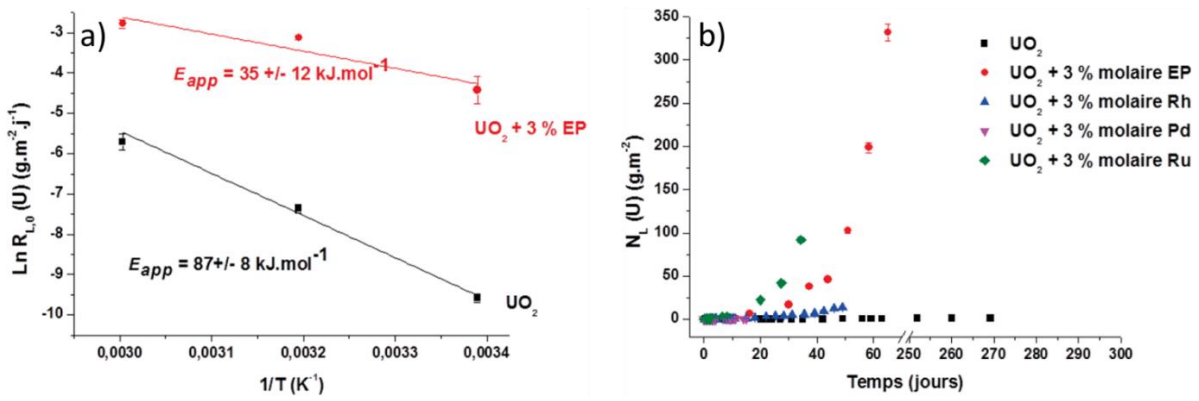


Figure 29 : variation de la vitesse de dissolution en fonction de l'inverse de la température pour des échantillons de UO_2 et de UO_2+3 % mol. en éléments platinoïdes lors de leur dissolution dans HNO_3 0,1 M (a). Evolutions des pertes de masse normalisées en uranium pour des composés de UO_2 (▪), UO_2 dopé à 3 % mol. en éléments platinoïdes (●), en Ru (◆), en Rh (◢), en Pd (▼) dans HNO_3 0,1M à 60°C [26] (b).

D'après la Figure 29a, on peut remarquer que plus la température augmente, plus la vitesse de dissolution augmente. De plus, l'énergie d'activation apparente de la réaction de dissolution est nettement plus faible en présence d'éléments platinoïdes. En effet, elle s'établit à 87 $kJ.mol^{-1}$ pour UO_2 et à 35 $kJ.mol^{-1}$ en présence du mélange des éléments platinoïdes. Cette diminution de l'énergie d'activation permet d'évoquer un effet catalytique des particules métalliques d'éléments platinoïdes et un changement de mécanisme de dissolution.

Les résultats présentés sur la Figure 29b montrent que l'impact des éléments platinoïdes sur la dissolution de UO_2 diffère. La présence de ruthénium augmente significativement la vitesse de dissolution (d'un facteur 50) tandis que les effets du rhodium et du palladium sont moins importants. L'introduction du mélange d'éléments platinoïdes entraine également une forte augmentation de la vitesse de dissolution. Dans ce cas, l'évolution de la perte de masse normalisée se rapproche de celle observée pour le système contenant du ruthénium. De plus, Cordara *et al*. [8,26] ont réalisé un *suivi operando* par MEBE de l'évolution de la topographie de surface de leurs échantillons modèles lors de tests de dissolutions menés à 60°C pour des concentrations en acide nitrique de 0,1 M et 1 M (Figure 30).

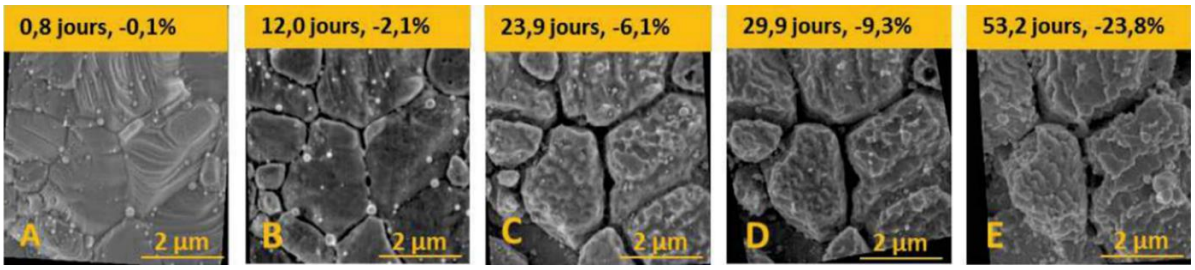


Figure 30 : suivi de dissolution d'un échantillon de UO_2+3 % mol. en élément platinoïdes dans HNO_3 0,1M et à 60°C [8].

Il apparaît, d'après la Figure 30, que les particules métalliques sont localisées en grande majorité au niveau des joints de grains. De plus, on observe clairement sur cette série d'images que la dissolution intervient préférentiellement au niveau des joints de grains et à proximité des particules. Cordara [8,26] s'est basé sur les potentiels standards des couples rédox en présence pour expliquer l'effet catalytique des particules. Le mécanisme proposé est schématisé sur la Figure 31. Ce mécanisme se déroule en trois étapes. La première étape est la réduction de l'acide nitrique en NOx (g), laquelle s'accompagne de l'oxydation des particules métalliques. La deuxième étape est la recombinaison des gaz de type NOx en acide nitreux (HNO_2). L'acide nitreux provoque ensuite l'oxydation rapide de l'uranium (IV) en uranium (VI) puis son relâchement en solution.

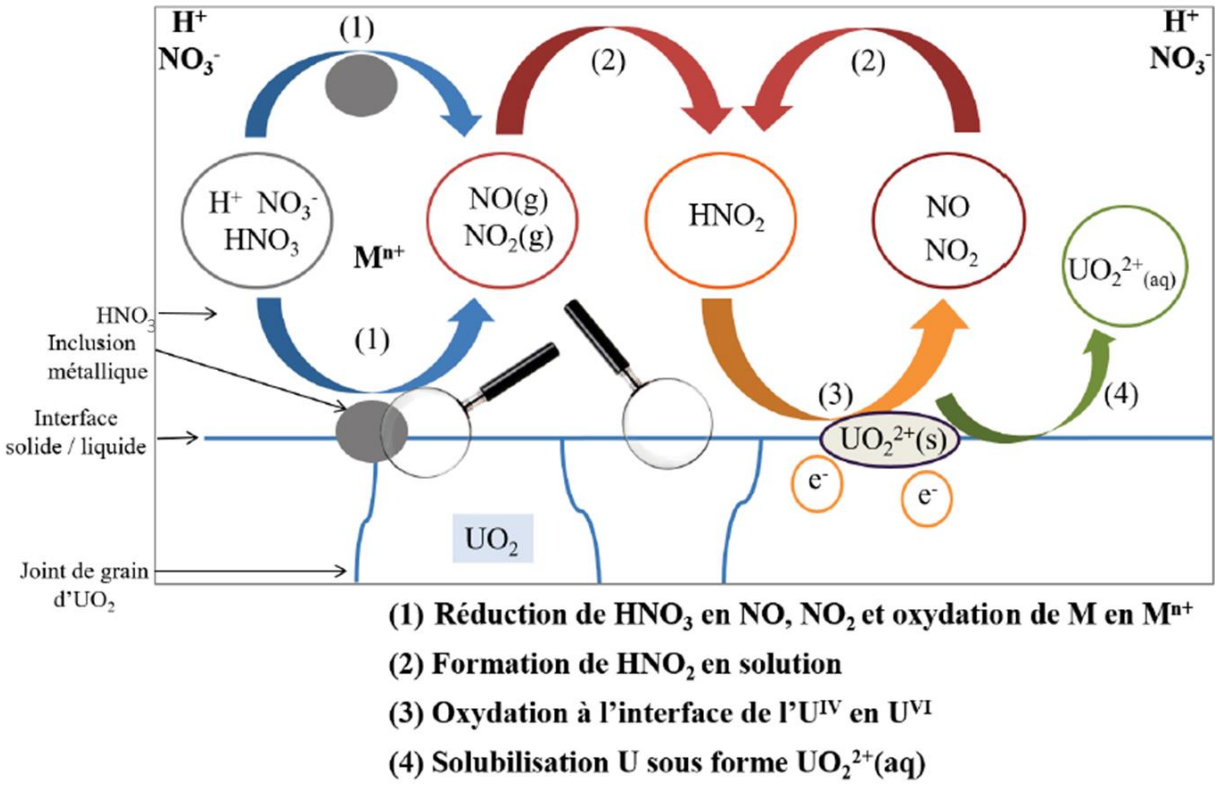


Figure 31 : hypothèse de mécanisme pouvant expliquer l'augmentation de la vitesse de dissolution de UO_2 en présence de particules métalliques à base d'éléments platinoïdes dans l'acide nitrique [8].

Le mécanisme proposé par les auteurs repose sur les valeurs des potentiels rédox des couples présents dans le système. Néanmoins, plusieurs points restent à vérifier. En effet, si la réduction des ions nitrate par les éléments platinoïdes est thermodynamiquement possible, la formation d'acide nitreux qui en résulte n'a pas été démontrée expérimentalement à partir d'analyses de la solution. D'autre part, ce mécanisme implique aussi la dissolution des particules métalliques ou la formation d'oxydes. Les éléments platinoïdes n'ont pas pu être analysés en solution au cours de ce travail en raison de la limite de détection trop élevée de la technique employée. L'analyse de la littérature suggère que la dissolution des particules métalliques dans les conditions douces employées par Cordara doit être limitée. En effet, même dans les conditions bien plus aggressives du retraitement des combustibles usés, les particules métalliques ne se dissolvent pas totalement. Les éléments platinoïdes se retrouvent en partie sous forme de composés insolubles au sein des résidus de dissolution.

2. Impact du ruthénium sur la dissolution de UO_2

L'influence du ruthénium sur la cinétique de dissolution de UO_2 est très peu étudiée dans la littérature. En effet, seul Cordara [8] a évalué l'impact de cet élément isolé dans des conditions « douces » (HNO_3 0,1M à 60°C). Pour réaliser cette étude, il a synthétisé des composés de UO_2 incorporant 3 % mol. de ruthénium sous forme de particules métalliques. Cordara a également synthétisé des composés de UO_2 qu'il a mis en contact avec de la poudre de ruthénium commerciale. Ces résultats sont présentés Figure 32 associés à ceux obtenus pour le mélange des éléments platinoïdes évoqués auparavant.

.

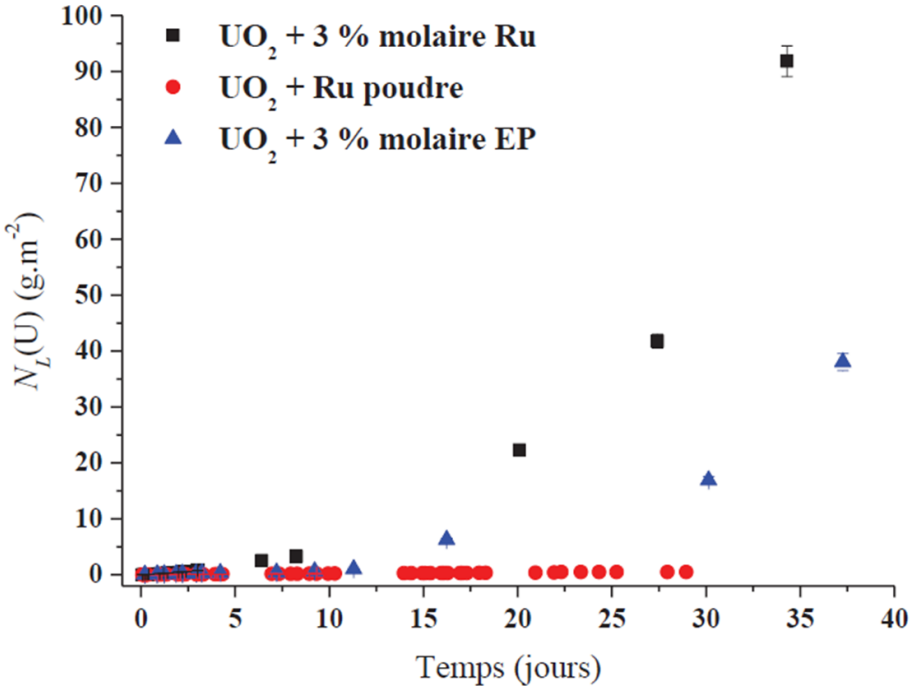


Figure 32: évolutions des pertes de masse normalisées NL (U) relevées lors de la dissolution des échantillons frittés de UO_2 + 3 mol.% EP, de UO_2 + 3 mol.% Ru et de UO_2 + Ru poudre dans HNO_3 0,1 M à 60°C. [8].

Sur ces résultats, la première remarque que l'auteur a pu faire est que la durée du régime permanent est inférieur à 1 jour pour le système dopé en ruthénium contre 7 à 9 jours pour le système comprenant les 3 éléments platinoïdes. De plus, le fait de mettre du ruthénium en poudre ne semble pas avoir d'influence sur la dissolution de UO_2. Par la suite, l'auteur a comparé les vitesses de dissolution des 3 systèmes et il a remarqué que pour le système dopé à 3 % mol. en ruthénium, la vitesse de dissolution est de 1,7 ± 0,1 $x10^{-1}$ $g.m^{-2}$. j^{-1} soit 3,7 fois plus élevée que le composé incorporant le mélange des 3 éléments platinoïdes (i.e. (6,3 ± 0,2) $\times 10^{-1}$ $g.m^{-2}.j^{-1}$). Pour conclure son étude, Cordara a montré que la présence de ruthénium avait un effet catalytique sur la dissolution de UO_2 dans des conditions douces.

3. Impact du rhodium sur la dissolution de UO_2

Cordara [8] a étudié l'effet du rhodium sur la dissolution de UO_2 dans des conditions douces (0,1 M en HNO_3 à 60°C). Il a synthétisé des composés de UO_2 incorporant 3 % molaires de Rh dans un premier temps, puis par la suite, il a placé de la poudre métallique commerciale de rhodium dans la solution d'acide nitrique en contact avec UO_2. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 33 comparés à ceux obtenus pour le mélange des éléments platinoïdes évoqués auparavant.

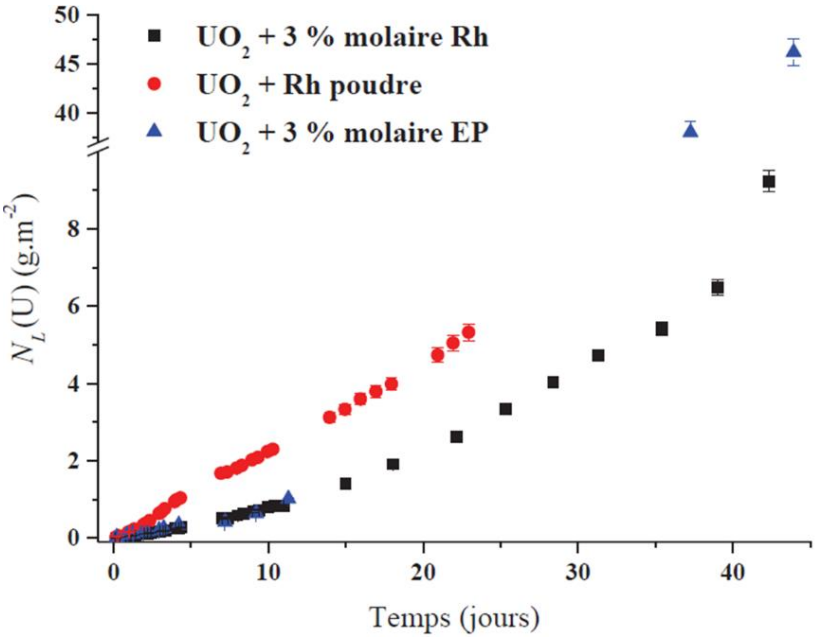


Figure 33 : évolutions des pertes de masse normalisées N_L (U) relevées lors de la dissolution des échantillons frittés de UO_2 + 3 mol.% EP, de UO_2 + 3 mol.% Rh et de UO_2 + Rh poudre dans HNO_3 0,1 M à 60°C. [8].

Ces résultats montrent que la vitesse de dissolution de UO_2 est plus importante lorsque le rhodium est introduit sous forme métallique dans la solution. En effet, la vitesse de dissolution de UO_2 en présence de rhodium métallique pulvérulent est de $(2,3 \pm 0,1)\times10^{-1}$ $g.m^{-2}.j^{-1}$ contre $(6,1 \pm 0,1)\times10^{-2}$ $g.m^{-2}.j^{-1}$ pour UO_2 dopé à 3 % molaires en Rh. De plus, l'effet du rhodium incorporé de façon isolée dans la pastille est similaire à l'effet induit par le mélange des éléments platinoïdes. Dans son étude, Cordara explique cette augmentation de vitesse par le fait que le rhodium métallique en suspension développe une plus grande surface de contact avec la solution que les particules incorporées au sein de la matrice UO_2, ce qui conduirait à une production plus importante d'espèces réactives de type NO_x ou encore HNO_2 catalysant la dissolution. Cependant cette hypothèse n'a pas été vérifiée par l'auteur à partir du suivi de la concentration en acide nitreux au cours de l'expérience de dissolution.

4. Impact du palladium sur la dissolution de UO_2

Très peu d'études ont été menées concernant l'impact du palladium sur la cinétique de dissolution de UO_2. Récemment, Cordara [8] a évalué l'impact du palladium sur la vitesse de dissolution de UO_2 dans HNO_3 0,1 M à 60°C et l'a comparé à ceux relevés pour les éléments platinoïdes (Ru, Rh, Pd) introduits en mélange dans UO_2 (Figure 34).

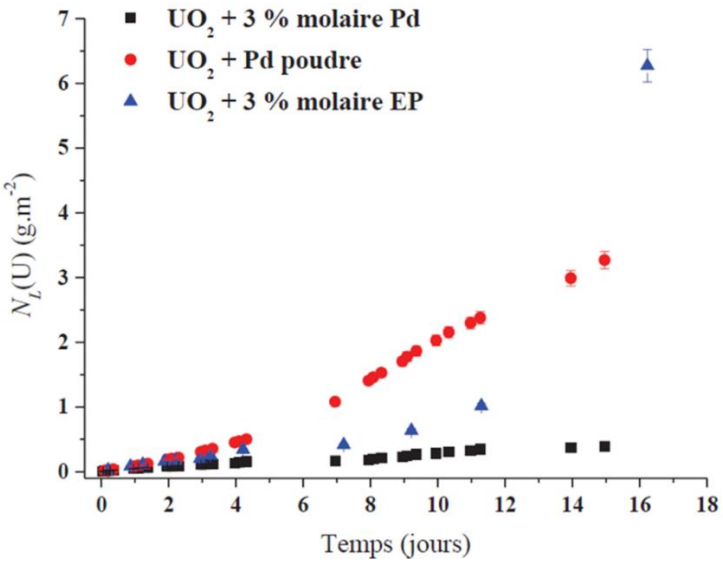


Figure 34 : évolutions des pertes de masse normalisées N_L (U) relevées lors de la dissolution des échantillons frittés de UO_2 + 3 mol.% EP, de UO_2 + 3 mol.% Pd et de UO_2 + Pd poudre dans HNO_3 0,1 mol.L^{-1} à 60°C. [8].

Ces résultats montrent que la vitesse de dissolution de UO_2 est plus importante lorsque le palladium est introduit sous forme de poudre métallique dans la solution que lorsqu'il est incorporé au sein de la matrice UO_2. De plus, la vitesse de dissolution du composé incorporant des particules de palladium métallique est inférieure à la vitesse obtenue lorsque celui-ci est introduit en mélange avec les autres éléments platinoïdes. L'effet catalytique du palladium sur la vitesse de dissolution serait donc moins prononcé que celui du rhodium ou du ruthénium.

5. Impact du molybdène sur la dissolution de UO_2

Plus récemment, Cordara [8] a étudié l'influence du molybdène pendant la dissolution de composés modèles de UO_2 dans HNO_3 0,1 M et à 60°C. La Figure 35 représente les pertes de masse normalisées obtenues au cours de ces expériences. La conclusion de cette étude est que le molybdène, contrairement aux autres éléments étudiés (Ru, Rh, Pd), présente un effet inhibiteur de la dissolution de UO_2. En effet, la vitesse de dissolution normalisée du composé UO_2 incorporant 3 % mol. de Mo est $(1,3 \pm 0,1) \times 10^{-3}$ g.m^{-2}.j^{-1}, valeur environ 3 fois plus faible que celle relevée pour UO_2. La durée de l'expérience est toutefois limitée à 30 jours ce qui correspond à une perte de masse relative n'excédant pas 0,16 %. Dans ces conditions, des différences de microstructure entre les échantillons peuvent aussi induire un effet de cette amplitude sur la vitesse de dissolution [147,148].

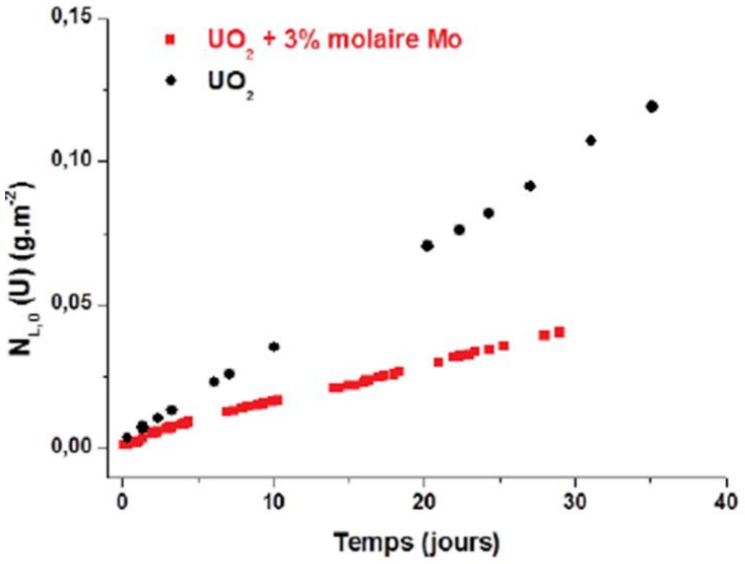


Figure 35 : évolutions des pertes de masse normalisées de UO_2 et de UO_2 + 3% mol. en Mo durant la dissolution dans HNO_3 0,1 M à 60°C [8].

b) Les résidus de dissolution

Les résidus de dissolution correspondent aux particules solides collectées à l'issue de la dissolution du combustible usé. De nombreuses études ont été menées sur ces résidus de dissolution afin d'identifier leur morphologie et leur composition et d'évaluer la variation de ces propriétés avec le type de réacteur et de combustible employé, le taux de combustion, la durée et les conditions de la dissolution [6,28,29,149–151]. Kleykamp [6] est l'un des premiers auteurs à avoir analysé de manière poussée ces résidus. Il a pu observer qu'ils sont essentiellement constitués des élements platinoïdes et du molybdene mais qu'ils contiennent aussi du zirconium, du technetium et du tellure. D'après ces analyses, Kleykamp a conclu que ces éléments forment des alliages métalliques qui représentent environ 82 % des résidus de dissolution. De plus, Lausch *et al.* [150] ont analysé des résidus provenant de combustibles irradiés pendant 1200 jours au sein de réacteur REP avec un taux de combustion variant de 31,7 à 35,1 $MWj.kg_U^{-1}$ puis refroidis pendant environ 1100 jours. Pour cela, les auteurs ont dissout les solides dans un mélange d'acide nitrique et d'acide chlorydrique avant d'analyser les solutions par ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry). Il en ressort que la quantité de résidus diffère selon le taux de combustion appliqué. Toutefois, la proportion des éléments au sein des résidus demeure semblable avec une majorité de ruthénium, de molybdène et de palladium. En complément de ces mesures macroscopiques, Cui *et al.* [29] ont réalisé des analyses par microscopie électronique à transmission des résidus de dissolution de combustible provenant de réacteurs de type REP présentant un taux de combustion de 23 $MWj.kg_U^{-1}$ et refroidis pendant 5 ans. La Figure 36 représente une image obtenue par MET d'un agglomérat de particules à l'issue de la dissolution (a) et un cliché de diffraction d'une particule isolée (b). Il apparaît que ces résidus sont formés d'aggrégats de particules submicrométriques. Des analyses par EDX [56, 58] ont également permis de connaître la composition de plusieurs aggrégats de particules. Ces résultats ont révélé que la

composition des aggrégats diffère, certains aggrégats de particules peuvent par exemple être plus riches en ruthénium et moins riches en molybdène [151]. De plus, ces alliages présentent une structure hexagonale dont les paramètres de maille sont a = 2,749 Å et c = 4,386 Å. Ces valeurs sont très proches de celles obtenues dans le cas du technétium et du ruthénium métallique, tous deux de structure hexagonale.

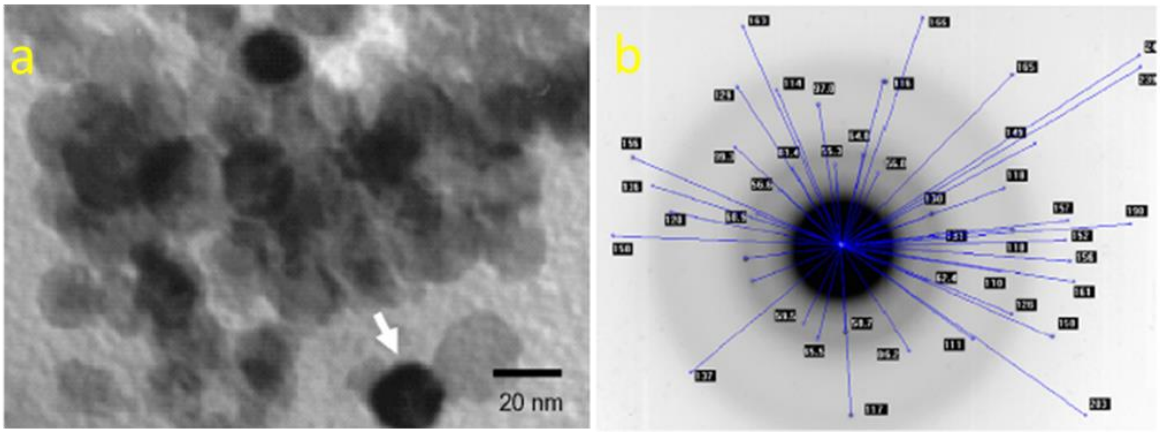


Figure 36 : image obtenue par MET d'un agglomérat de particules insolubles (a) et cliché de diffraction de la particule pointée par la flèche (b) [29].

VI. Conclusion

Cette revue bibliographique nous a permis de poser les bases du travail de thèse qui a été effectué. En effet, plusieurs point clefs ont été identifiés dans ce chapitre bibliographique.

Dans un premier temps, un inventaire des éléments platinoïdes et du molybdène présent au sein du combustible usé a été réalisé. Il est apparu que leur quantité est variable selon le type de combustible, le type de réacteur et le taux de combustion.

De plus, les différentes voies de synthèses de UO_2 ont été décrites, de manière à sélectionner le mode de synthèse le plus adapté pour notre étude. Dans le chapitre suivant, la synthèse des composés modèls sera exposée ainsi que les résultats de leur caractérisation poussée.

Dans cette revue bibliographique, nous nous sommes attardés sur la description du mécanisme et de la cinétique de dissolution de UO_2 en milieu acide nitrique. Cette revue nous a permis d'améliorer notre compréhension des phénomènes mis en jeu, notamment la production d'espèce autocatalytique au cours d'un premier régime cinétique lent. En outre, l'analyse de la littérature nous a permis de mettre en évidence le rôle important de la microstructure des échantillons et des conditions opératoires lors de l'étape de dissolution des composés à base de UO_2. Malgré le faible nombre de publications traitant de ce sujet, l'impact des éléments platinoïdes sur la vitesse de dissolution de UO_2 a également été appréhendé.

Enfin, la spéciation à la fois dans la matrice UO_2 et dans le milieu nitrique des éléments platinoïdes et du Mo a été abordée. Ces informations nous aideront à interpréter leur comportement au cours des expériences de dissolution réalisées dans des conditions variées et à mieux comprendre les mécanismes dans lesquels ces éléments sont impliqués.

CHAPITRE 2 : Synthèse et caractérisations des composés modèles

Au cours de ce travail de thèse, nous nous sommes d'abord intéressé à la synthèse de composés modèles de type UOx afin de simuler au mieux le combustible usé. Cette étape de synthèse des composés modèles a, dans un premier temps, concerné la préparation de pastilles frittées de UO_2 , puis de UO_2 incorporant chaque élément platinoïde ou le molybdène. La synthèse de particules métalliques isolées d'élément platinoïde a aussi été réalisée. La caractérisation microstructurale de chaque composé a été entreprise afin de quantifier certains paramètres liés au solide susceptibles d'influencer la dissolution des échantillons. Ce chapitre présente les méthodes employées pour préparer les composés modèles et les principaux résultats obtenus.

I. Synthèse et caractérisations des composés modèles

Cette partie décrit les protocoles employés au cours de ce travail afin de préparer les composés modèles à base d'oxyde d'uranium ainsi que les particules métalliques isolées contenant des éléments platinoïdes ou du molybdène.

a) Synthèse des poudres de UO_2 contenant ou non un élément platinoïde

Durant ce travail de thèse, la méthode retenue pour préparer des composés modèles est la voie hydroxyde. En effet, les résultats antérieurs obtenus par Cordara [8] indiquent que cette voie permet la préparation de poudre de UO_2 incorporant des éléments platinoïdes dans les proportions visées.

Le dioxyde d'uranium a été préparé par précipitation d'hydroxyde selon un protocole inspiré de celui initialement développé par Martinez *et al*. [152]. La voie de synthèse utilisée consiste à introduire 3,4179 g d'une solution mère d'uranium (IV) en milieu HCl 6 M à $4{,}78\times10^{-4}$ mol(U).g^{-1} dans 16,34 mL d'une solution d'hydroxyde d'ammonium à 2 M et à température ambiante. La précipitation s'est avérée instantanée. Le mélange réactionnel a toutefois été laissé sous agitation pendant 30 minutes. Ensuite, le précipité a été séparé du surnageant par centrifugation à 4500 rpm. La poudre obtenue a finalement été lavée plusieurs fois avec de l'eau désionisée et une fois avec de l'éthanol. Après cette étape de lavage, la poudre a été dispersée dans 50 mL d'éthanol. Cette suspension a ensuite été placée dans une étuve à 90°C. Le précurseur hydroxyde a finalement été converti en oxyde par une seule étape de calcination réalisée à 800°C pendant 4 heures sous atmosphère réductrice (Ar-4 % H_2).

La synthèse de la poudre de UO_2 incorporant un des éléments platinoïdes a été réalisée en suivant la même voie. La solution mère d'uranium (IV) a toutefois été d'abord mélangée à une solution contenant l'un des éléments platinoïdes ([Ru]= 0,120 M ,[Rh]= 0,077 M, [Pd] = 0,097 M ou [Mo]= 0,049 M). Cette dernière a été préparée par dissolution de $RuCl_3$ (Sigma Aldrich, 99,99 %), $RhCl_3$ (Sigma Aldrich, 99,98 %), $PdCl_2$ (Sigma Aldrich, 99,99 %), ou $MoCl_3$ (Sigma Aldrich, 99,95 %) dans de l'acide chlorhydrique 1 M. Les volumes de chacune des solutions d'uranium et d'élément platinoïde ont été calculés au préalable pour atteindre la

stœchiométrie visée au sein du mélange, soit EP/U = 3 %. mol. Le protocole est ensuite rigoureusement identique à celui employé pour la préparation de la poudre de UO_2. Les diagrammes ont été enregistrés entre 20° et 100° avec un pas de 0,01° et un temps de comptage de 0,46 s par pas sur un appareil Bruker D8 Advance X-Ray (Cu($K_{\alpha 1,2}$) λ= 1.5418Å) (Figure 37) en configuration de faisceau parallèle. Les affinements par la méthode de Rietveld des diagrammes DRX obtenus ont été réalisés à l'ICSM par Dr. Adel Mesbah et le Dr. Paul-Henri Imbert à l'aide de la suite logiciel Fullprof.

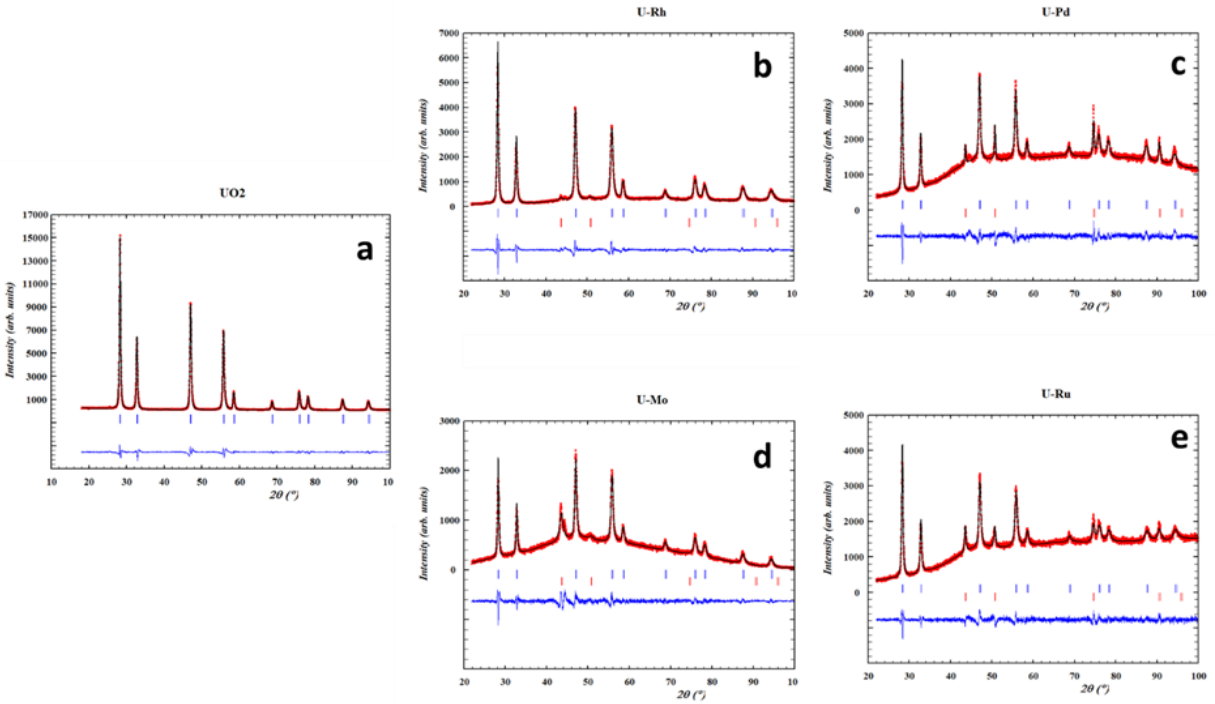


Figure 37 : diagrammes DRX des poudres de UO_2 (a), UO_2/Rh (b), UO_2/Pd (c), UO_2/Mo (d) et UO_2/Ru (e) calcinées à 800°C pendant 4 h (× : données expérimentales, — : diagramme calculé, — : différence exp. - calc., | : pics de Bragg caractéristiques de la structure fluorine, | : pics de Bragg liés au support).

Les diagrammes regroupés sur la Figure 37 présentent tous uniquement les pics caractéristiques de la structure fluorine de UO_2 ($Fm\bar{3}m$). La présence d'élément platinoïde à 3 % molaires dans le système ne se traduit donc pas par l'apparition de pic DRX supplémentaire. De plus, la position des pics caractéristiques de UO_2 n'est pas nettement modifiée. Cette observation indique que la présence des éléments platinoïdes conduit à un effet négligeable sur le paramètre de maille de UO_2. Le paramètre de maille obtenu pour la phase UO_2, déterminé par affinement des diagrammes DRX obtenus est reporté dans le Tableau 3 pour chaque système. Les valeurs obtenues sont toujours très proches puisqu'un écart maximum de 0,0117 Å est relevé. Cette faible différence par rapport à UO_2 suggère qu'aucun des éléments platinoïdes n'est incorporé au sein de la structure fluorine. Toutefois, les valeurs des paramètres de mailles des matériaux préparés dans ce travail sont toutes significativement plus basses que celle estimée par Leinders et al. [153] pour du UO_2 stœchiométrique (a = 5,47127(8) Å). On peut donc conclure de cette observation que nos composés sont probablement légèrement oxydés, donc de formule UO_{2+x} [154].

Tableau 3 : paramètres de maille déterminés pour les différents composés synthétisés déterminés par affinement Rietveld des diagrammes DRX sur poudre.

Composé	Paramètre de maille (Å)
UO_2	5,4625(1)
UO_2/Ru	5,4538(2)
UO_2/Rh	5,4508(5)
UO_2/Pd	5,4619(5)
UO_2/Mo	5,4601(5)

La surface spécifique des poudres de UO_2 incorporant ou non un élément platinoïde a été déterminée par adsorption de N_2(g) ou de Kr(g) et la méthode BET (ASAP, Micromeritics). La poudre obtenue présente une surface spécifique de 16,4 ± 0,8 $m^2.g^{-1}$. Les surfaces spécifiques des poudres de UO_2 contenant un élément platinoïde varient, quant à elles, entre 14 et 16 $m^2.g^{-1}$. La présence d'élément platinoïde n'induit pas un net effet sur la surface spécifique de la poudre avant frittage. D'autre part, les observations par MEBE (Microscope Electronique à Balayage en mode Environnemental) (Figure 38) des poudres synthétisées ne révèlent pas la présence de particules métalliques à ce stade. En outre, la morphologie des poudres est relativement semblable pour tous les systèmes.

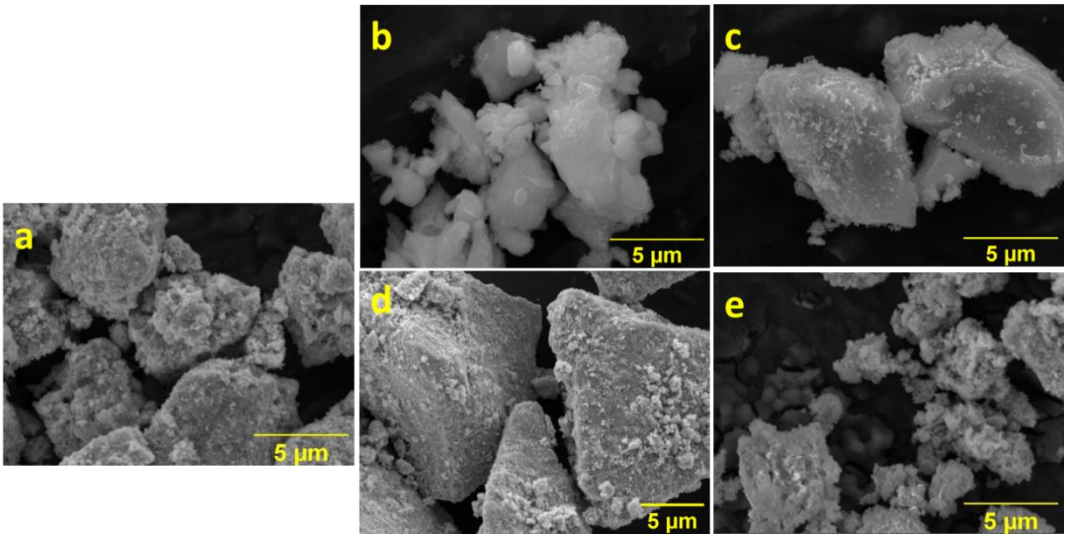


Figure 38 : images obtenues par MEBE des poudres de UO_2 (a), de UO_2/Rh (b), de UO_2/Pd (c), de UO_2/Mo (d) et de UO_2/Ru

b) Préparation des échantillons frittés

L'étape de frittage inclut une étape de mise en forme des échantillons utilisés dans le cadre de ce travail en vue de la préparation de pastilles denses. Le frittage consiste à effectuer un traitement thermique sur un comprimé en dessous de sa température de fusion afin de créer des ponts entre les grains. La création de ces ponts conduit à la consolidation de

l'échantillon, à sa densification ainsi qu'à une réduction de son volume. Dans la littérature [155], le frittage est un processus décrit en 3 étapes (Figure 39).

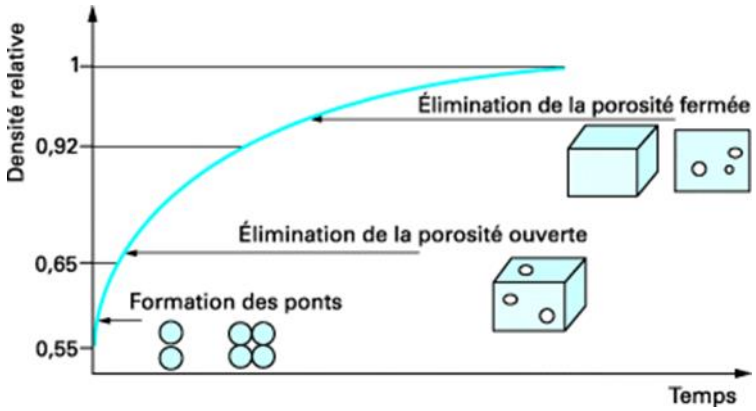


Figure 39 : Représentation schématique des différentes étapes du frittage en fonction de la durée du traitement thermique [155].

La première étape correspond à la formation des ponts (ou joints) entre les grains de la poudre permettant ainsi d'obtenir un squelette solide présentant une faible tenue mécanique. A ce stade, la densité du matériau n'excède pas 65 %. Lors de la deuxième étape, une réduction progressive de la porosité ouverte et une augmentation de la densité sont observées. A ce stade, le grossissement granulaire est encore limité, la porosité étant alors répartie sous forme d'un réseau interconnecté au sein du matériau. A partir d'une densité de 92 %, la troisième étape débute. Le réseau de pores initial s'est transformé en pores isolés les uns des autres, générant de la porosité fermée. De ce fait, la densification ralentit et le grossissement des grains s'accélère conduisant à une diminution progressive de la quantité de pores isolés au sein de la matrice. Dans le cas des céramiques oxydes $(U,Pu)O_2$, de nombreuses études [156,157] ont montré qu'à basse température, un mécanisme de diffusion inter-granulaire contrôlait la densification, alors qu'à plus haute température (typiquement au-delà de 1500°C), la diffusion en volume était généralement responsable du dernier stade de frittage. En effet, les faibles tensions de vapeur des céramiques oxydes et leurs coefficients de déformation plastique importants rendent les phénomènes de transport en phase gazeuse et de déformation viscoplastique négligeables par rapport aux phénomènes de diffusion au sein du solide.

Des pastilles denses ont ainsi été préparées par frittage de la poudre calcinée de UO_2 contenant ou non un élément platinoïde. La poudre a tout d'abord été désagglomérée dans un mortier en agate. Ensuite, une matrice tri-coque d'un diamètre de 5 mm a été utilisée pour opérer au pressage uniaxial à 500 MPa pendant une durée de 30 secondes de 180 à 200 mg de poudre. Des comprimés de 1 à 2 mm d'épaisseur ont ainsi été produits. Des mesures géométriques réalisées à l'aide d'un pied à coulisse ont permis de déterminer la masse volumique apparente des comprimés. Seuls les comprimés ayant une densité supérieure à 50 % par rapport à UO_2 (ρ_{calc} = 10,97 g.cm^{-3}) ont été conservés.

Une fois les comprimés préparés, une série de tests dilatométriques a été effectuée. L'étude par dilatométrie a permis de connaitre la température optimale pour le frittage. Dans notre étude, nous avons placé tour à tour les pastilles dans le four du dilatomètre, puis nous avons effectué une montée en température jusqu'à 1600°C. La montée en température s'est faite à 120°C.h^{-1} jusqu'à 1600°C et aucun plateau n'a été effectué. Les résultats sont regroupés sur la Figure 40.

Les résultats présentés sur cette figure montrent que le frittage des composés incorporant du ruthénium, du rhodium et du molybdène est achevé à 1600°C. Ce n'est pas le cas du composé incorporant du palladium. Le palladium ayant une température de fusion de 1554°C, nous avons conclu que la fusion des particules de Pd pouvait être la cause de la faible densification de la pastille. Par conséquent, une température inférieure a été appliquée pour le frittage du composé UO_2/Pd afin de pouvoir former les particules attendues.

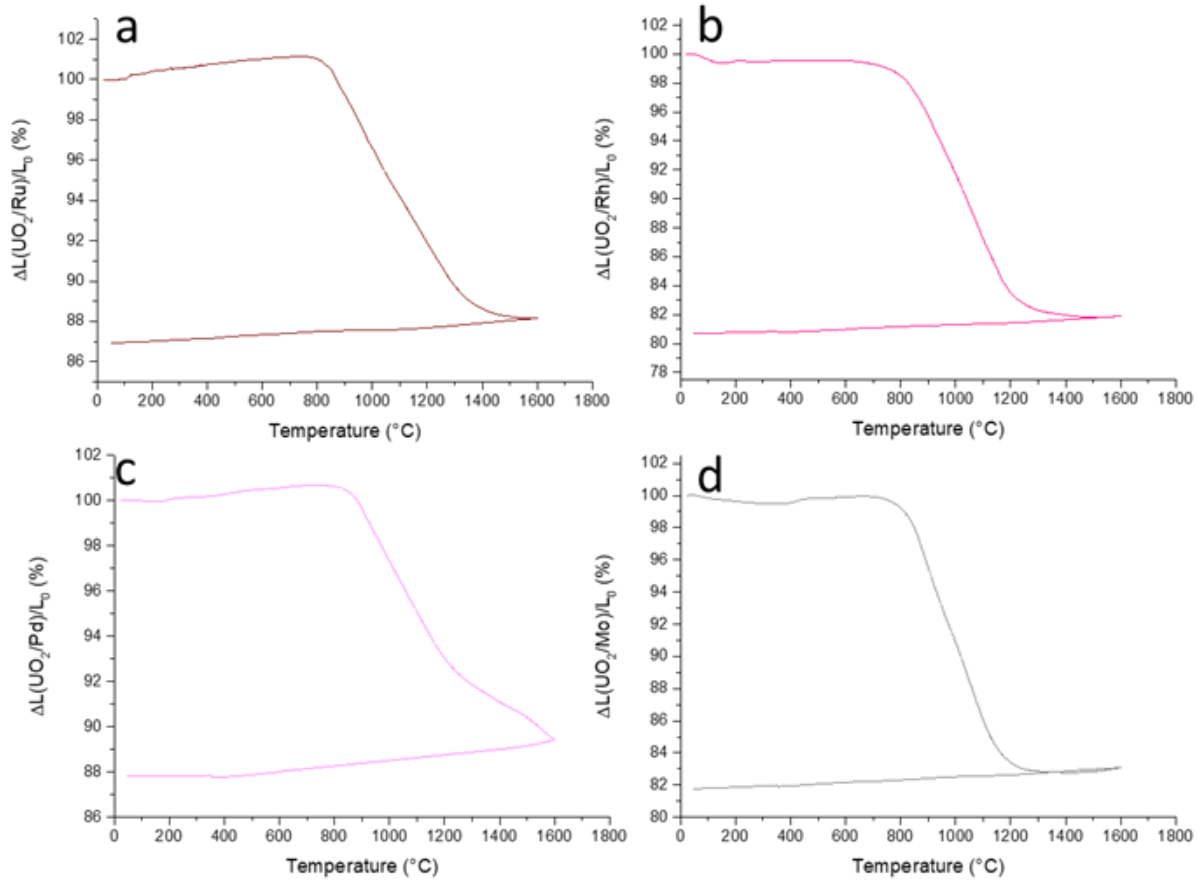


Figure 40 : courbes dilatométriques des composés UO_2/Ru (a), UO/Rh (b), UO/Pd (c) et UO/Mo (d) au cours d'un traitement thermique jusqu'à 1600°C sous Ar/4 % H_2.

Les comprimés ainsi préparés ont ensuite été frittés dans un four tubulaire sous atmosphère réductrice (Ar/4% H_2) en 3 étapes :

- Une montée en température avec une rampe de chauffage de 120°C par heure jusqu'à une température de 1500°C pour le composé UO_2/Pd et 1600°C pour les autres composés ;
- Un palier isotherme de 4 h ;
- Une descente en température avec une rampe de 360°C par heure jusqu'à température ambiante.

A l'issue du frittage, des mesures géométriques de la pastille ont été réalisées à nouveau afin de déterminer leur masse volumique apparente. Seules les pastilles présentant une densité géométrique supérieure à 90 % par rapport à la densité calculée de UO_2 ont été conservées.

c) Caractérisations microstructurales et chimiques des pastilles préparées

La masse volumique géométrique de chaque pastille (ρ_{geo}, exprimée en g.cm^{-3}) a été comparée à la masse volumique (ρ_{calc}, exprimée en g.cm^{-3}) de UO_2 afin d'évaluer la porosité totale (P_{tot}). Les mesures géométriques réalisées ont été complétées par des mesures par pycnométrie à hélium (Micromeritics-Accupyc II 1340). Les mesures réalisées par pycnométrie à hélium (ρ_{pycno} en g.cm^{-3}) ont permis d'accéder à la valeur de porosité fermée ($P_{fermée}$). Les porosités totale, fermée et ouverte (en %) ont été calculées en considérant les équations suivantes :

$$P_{tot} = \left(1 - \frac{\rho_{géo}}{\rho_{théo}}\right) \times 100 \quad (12)$$

$$P_{fermée} = \left(1 - \frac{\rho_{pycno}}{\rho_{théo}}\right) \times 100 \quad (13)$$

$$P_{ouverte} = P_{tot} - P_{fermée} \quad (14)$$

Les résultats des mesures géométriques et pycnométriques réalisées sur les différentes pastilles frittées sont rassemblés dans le Tableau 4.

Tableau 4 : gammes de valeurs obtenues pour la masse, la surface géométrique, la masse volumique et la porosité des différentes pastilles préparées pour les systèmes modèles UO_2, UO_2/Ru, UO_2/Rh, UO_2/Pd et UO_2/Mo.

	Incertitude	**UO_2**	**UO_2/Ru**	**UO_2/Rh**	**UO_2/Pd**	**UO_2/Mo**
m_0 (mg)	± 1	170 - 200	195 – 202	190 - 197	192 – 206	174 – 200
S_{geo} (cm^2)	± 0,005	0,016 - 0,019				
$\rho_{géo}$ ($g.cm^{-3}$)	± 0,2	9,8 – 10,5	9,2 – 10,4	10,1 – 10,8	9,8 – 10,0	10,5 – 10,7
Taux de densification (%)	± 1	89 - 96	88 - 95	92 - 98	90 - 92	96 - 97
ρ_{pycno} ($g.cm^{-3}$)	± 0,1	10,6 – 10,9	10,6 – 11,1	10,7 – 11,0	10,7 – 11,0	10,6 – 10,7
$P_{fermée}$ (%)	± 1	1 - 2	1 - 4	1 - 2	1 - 2	2 - 3
$P_{ouverte}$ (%)	± 1	2 - 7	6 - 8	1 - 6	7 - 10	1 – 2

Le Tableau 4 montre que les différentes pastilles préparées au cours de ce travail ont une masse proche de 190 mg et présentent des taux de densification variant de 88 à 98 %. Les mesures réalisées montrent également la présence de porosité majoritairement ouverte.

Les pastilles sélectionnées ont été également observées par MEBE à l'aide d'un appareil FEI Quanta 200 équipé soit d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés (BSE), soit d'un détecteur d'électrons secondaires (SE) dans des conditions de vide et sous une tension d'accélération comprise entre 5 kV et 25 kV. Les échantillons ont été observés à différents grandissements sans aucune étape préalable de métallisation ou de polissage (Figure 41).

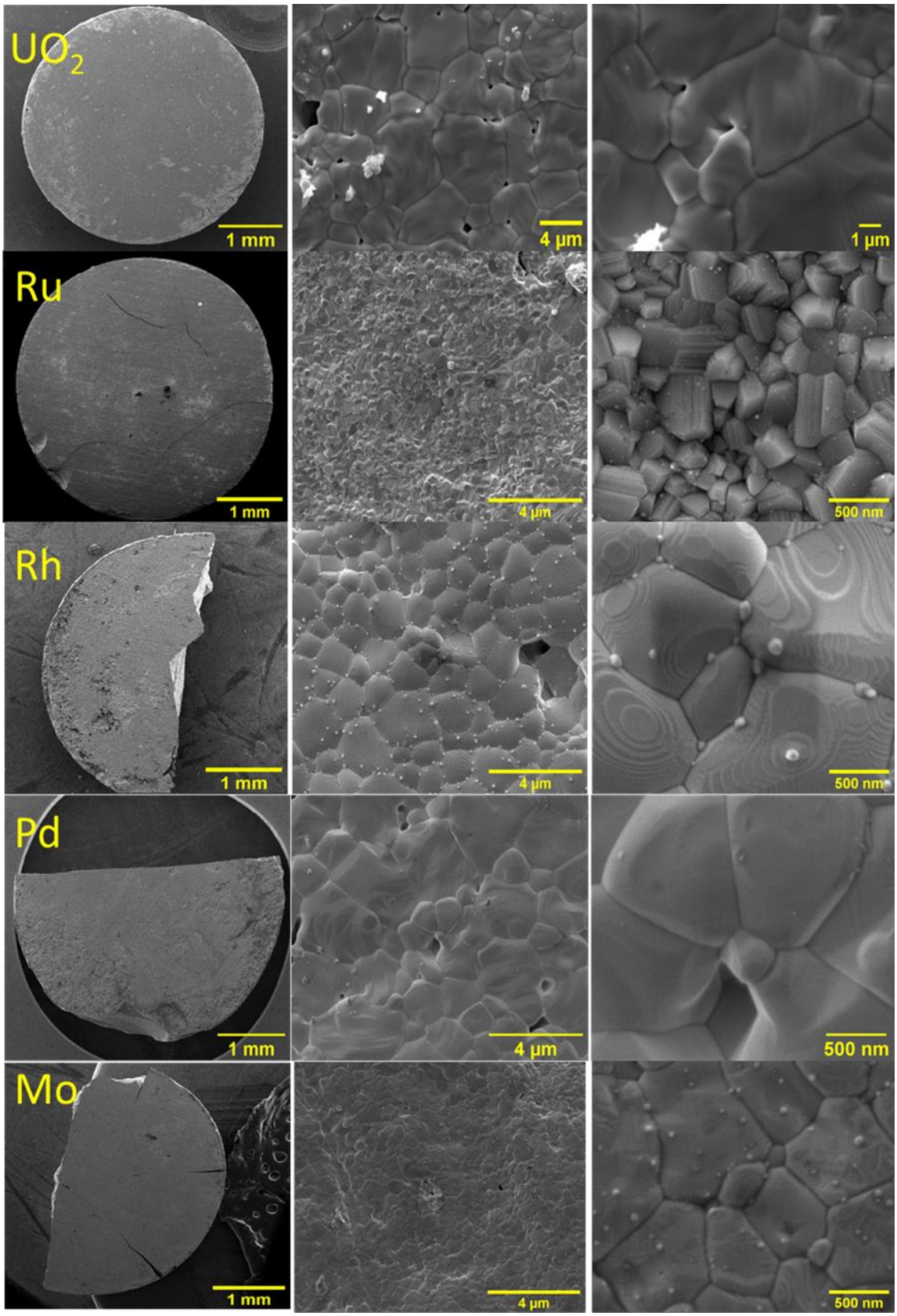


Figure 41 : micrographies MEBE enregistrées à différents grandissements d'un échantillon de UO_2, de UO_2/Ru, de UO_2/Rh, de UO_2/Pd et de UO_2/Mo en mode SE.

Dans un second temps, les images MEB enregistrées ont été analysées afin de déterminer la distribution de taille des grains de UO_2, la distribution de tailles des particules et la fraction de l'image couverte par ces particules. La taille des images sélectionnées est de 5,11 µm × 4,70 µm ou 2,55 µm × 2,35 µm, ce qui correspond aux grandissements permettant l'observation des particules. Le nombre d'images traitées varie entre 4 et 6 par système. Pour atteindre ces objectifs, le logiciel Fiji a été utilisé afin d'identifier les limites des grains de UO_2 puis de binariser les images MEBE. Ensuite, la distribution de taille des grains de UO_2 a été déterminée à l'aide du plugin "analyze particle". Dans un deuxième temps, le plugin "trainable weka segmentation" [158] a été appliqué pour isoler les particules et déterminer leur distribution de taille (Figure 42). Les distributions de taille des particules sont obtenues pour 200 particules pour le système UO_2/Pd qui présente le moins de particules visibles et jusqu'à 3200 particules pour le système UO_2/Ru qui est le système qui présente le plus de particules. Les autres résultats sont présentés en annexe (Annexe 1)

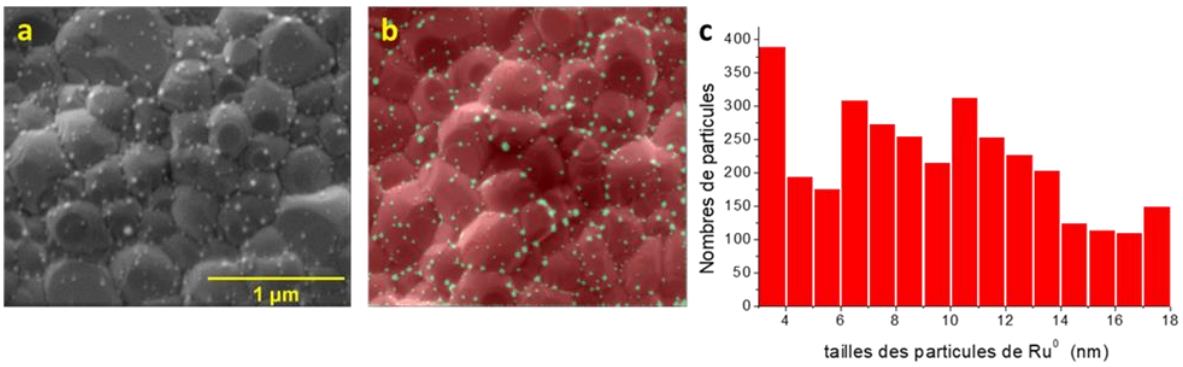


Figure 42 : micrographie MEBE d'une pastille de UO_2/Ru (A), image obtenue après segmentation de la micrographie MEBE (B) et distribution de la taille des particules de Ru calculée à partir de plusieurs images MEBE segmentées (c).

A l'issue de cette séquence d'analyses d'images, la taille moyenne des particules et des grains de UO_2 (et l'écart type associé), ainsi que la proportion de la surface d'image couverte par les particules peuvent être calculées. Les résultats obtenus pour les différents systèmes sont regroupés dans le Tableau 5

Tableau 5: taille moyenne des grains de UO_2, taille moyenne des particules d'élément platinoïde et fraction de la surface couverte par des particules pour les différents systèmes étudiés.

Système	Taille moyenne des grains (µm)	Taille moyenne des particules (nm)	% de surface couverte (%)	Nombres de particules identifiées
UO_2	3,0 ± 0,5			
UO_2/Ru	0,13 ± 0,06	9 ± 4	3 ± 1	3290
UO_2/Rh	1,4 ±0,6	45 ± 20	3 ± 1	1918
UO_2/Pd	1,4 ±0,7	203 ± 50	3 ± 1	200
UO_2/Mo	0,6±0,2	45 ± 19	2 ± 1	250

Ces résultats montrent que certains paramètres microstructuraux des composés modèles diffèrent. Globalement, la présence des éléments platinoïdes et de Mo semble avoir un impact sur le processus de grossissement des grains de UO_2. En particulier, la taille des grains de UO_2 dans le composé UO_2/Ru, et dans une moindre mesure pour le composé UO_2/Mo, est nettement plus faible que pour les autres systèmes. Si le taux de recouvrement de la surface de la pastille par les particules est proche, leur taille diffère notablement, ce qui implique que le nombre de particules observables à la surface de l'échantillon varie. Il convient de rappeler que ces différents paramètres ont potentiellement un impact sur la vitesse de dissolution des composés modèles, indépendamment de la nature chimique de l'élément incorporé à la matrice UO_2.

A ce stade, la nature chimique des particules observées en MEBE demeure inconnue. Compte tenu de leur taille, seule une analyse en microscopie électronique à transmission (MET) présente une résolution suffisante pour l'identifier. Avec cet objectif, des sections transversales ultra-minces ont été découpées dans une pastille de chaque système à l'aide d'un faisceau d'ions focalisé (FIB) de type double faisceau (FEI Helios 600 Nanolab). La préparation des lames a été réalisée par Dr. Martiane Cabié (CP2M, Université d'Aix-Marseille). La procédure employée consiste à déposer une bande de platine à l'endroit souhaité à la surface de l'échantillon, puis à meuler autour de cette zone avec un faisceau d'ions Ga sous une tension d'accélération de 30 kV et un courant de faisceau de 6 nA, qui a été progressivement réduit à 1 nA. Le meulage a été utilisé pour creuser des tranchées et ainsi libérer les côtés et le fond de la lame. En utilisant une technique de transfert *in situ*, la lame a ensuite été fixée en un seul point sur une grille MET, où elle a été amincie davantage à l'aide d'un faisceau de Ga de 30 kV et 90 pA. Lorsque l'épaisseur finale a été atteinte, la tension du faisceau a été réduite à 5 kV. Enfin, un nettoyage ultime a été effectué à basse tension pour réduire autant que possible la fine couche d'amorphisation induite par les ions sur chaque côté de la lame. Les dimensions brutes des lames FIB ainsi préparées étaient d'environ 10 µm (longueur) × 5 µm (hauteur) × 150 nm (épaisseur).

Les lames FIB ont été analysées par MET et spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (STEM-EDS) à l'aide d'un microscope FEI Tecnaï G2 équipé d'une source LaB_6 fonctionnant à 200 kV. Les détecteurs employés sont une caméra CCD Tietz, un détecteur STEM BF-DF et un détecteur SDD (X-Max80, Oxford Instruments) pour les analyses EDS. Les analyses STEM-EDS ont été obtenues avec une taille de spot de 2 nm, un angle d'inclinaison de 20° et un temps d'acquisition de 120 s. Les spectres ont été enregistrés de préférence pour des particules localisées à la surface de la lame afin de s'affranchir de la présence de la matrice UO_2.

Le premier échantillon analysé par cette méthode a été l'échantillon de UO_2/Ru (Figure 43). L'observation par MEB de la lame FIB a permis de mettre en évidence la présence de particules en surface, mais aussi à l'intérieur du composé (Figure 43 a). La taille des particules est apparue homogène et compatible avec la distribution de taille déterminée par analyse des images MEBE enregistrées à l'ICSM (i.e. de l'ordre de 10 nm). L'analyse EDS de la particule sélectionnée (Figure 43 b) a révélé la présence de ruthénium et d'une faible quantité

d'uranium et d'oxygène. La présence de ces éléments a été attribuée à l'influence de l'environnement local de la particule. La conclusion de cette analyse est que les particules observées sont composées de ruthénium métal.

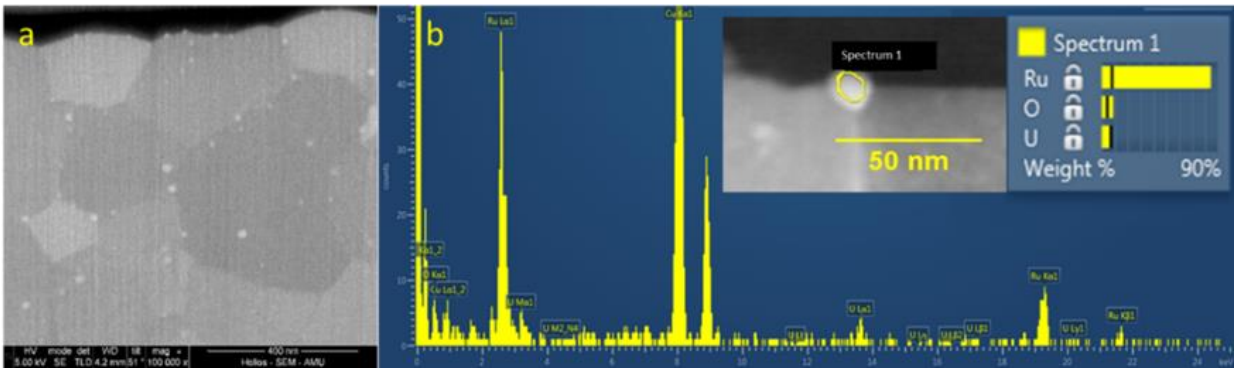


Figure 43 : image MEB de la lame FIB de UO_2/Ru (a) et spectre EDS d'une particule de Ru métal présente à la surface (b)

Le deuxième système étudié a été l'échantillon de UO_2/Rh (Figure 44). Les particules observées (Figure 44a) sont présentes en surface et à l'intérieur du composé. Elles présentent une taille de l'ordre de 50 nm, compatible avec la distribution de taille déterminée par analyse des images MEBE enregistrées à l'ICSM (Tableau 5). L'analyse EDS de la particule sélectionnée (Figure 44 b) a révélé la présence majoritaire de rhodium. Au sein de certaines particules, la présence de silicium a pu être détectée, sans que l'origine de cette impureté n'ait été identifiée. Là encore, la conclusion de cette analyse est que les particules observées sont composées de rhodium métal.

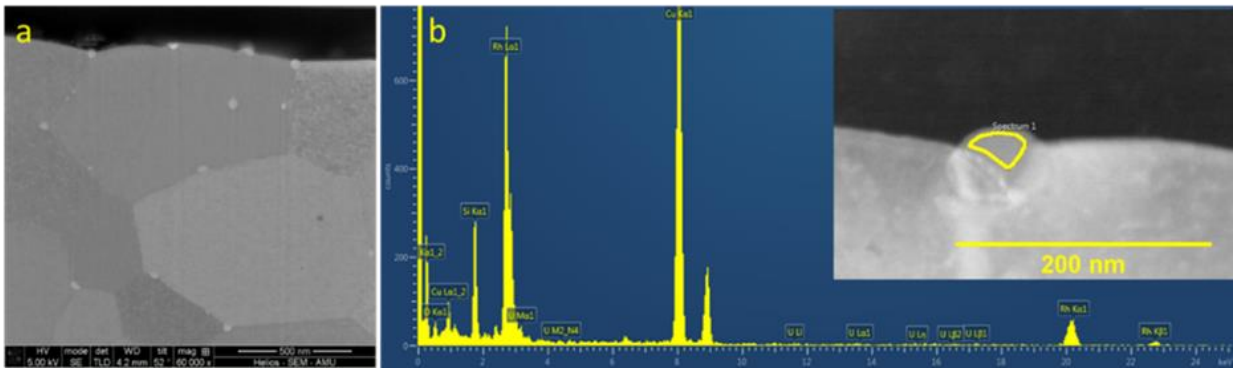


Figure 44 : image MEB de la lame FIB de UO_2/Rh (a) et spectre EDS d'une particule de Rh métal présente à la surface (b).

Les mêmes analyses ont été effectuées pour le système UO_2/Pd (Figure 45). L'observation de l'image MEB de la lame FIB (Figure 45a) montre que les particules sont très peu présentes en surface et beaucoup plus nombreuses à l'intérieur de la pastille frittée. Une fois de plus, la taille des particules est de l'ordre de 200 nm. Elle est compatible avec la distribution de taille déterminée par analyse des images MEBE enregistrées à l'ICSM (Tableau 5). Du fait de leur diamètre élevé, si les particules de palladium recouvrent 3 % de la surface de la pastille, elles sont très peu nombreuses. Le fait de pouvoir les observer dans la lame FIB

est donc très aléatoire. Ces particules sont toutefois visibles au sein de la lame FIB préparée. Le spectre EDS d'une particule présente à l'intérieur du composé est illustré sur la Figure 45 b. Le spectre EDS révèle la présence majoritaire de palladium et d'une faible quantité d'uranium et d'oxygène. La présence de ces derniers éléments a été attribuée à l'influence de l'environnement local de la particule située dans ce cas au cœur de la matrice UO_2. La conclusion de cette analyse est que les particules observées sont composées de palladium sous forme métallique.

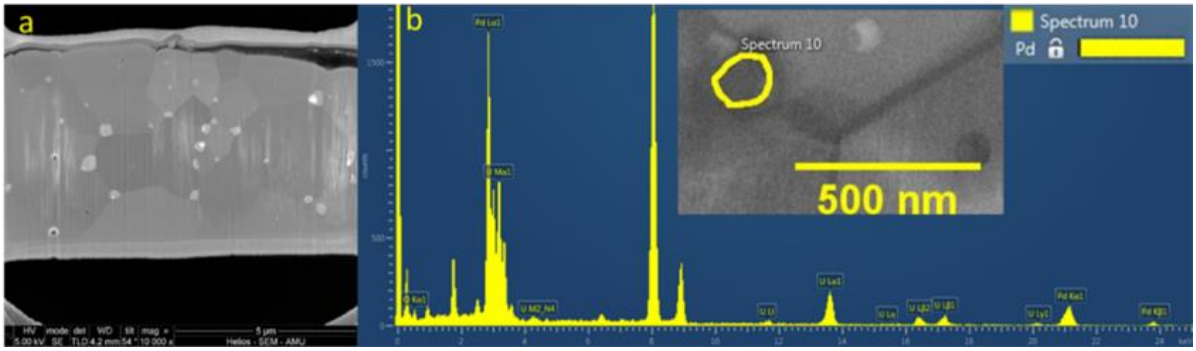


Figure 45 : image MEB de la lame FIB de UO_2/Pd (a) et spectre EDS d'une particule de Pd métal présente à l'intérieur de la pastille frittée (b).

Le dernier système étudié a été le système UO_2/Mo (Figure 46). Ce système est particulier puisque le molybdène peut se retrouver dans UO_2 à la fois sous forme d'oxyde (MoO_2) et sous forme métallique [27]. Le système U/Mo est très sensible à la pression partielle en oxygène lors de la synthèse, pouvant entrainer la formation de ces différents oxydes. La limite de solubilité du molybdène dans UO_2 est quant à elle très basse [38], de l'ordre de 0,01 % massique. L'analyse de la lame FIB (Figure 46a) indique que les particules sont présentes à la fois en surface et à l'intérieur de la pastille. Toutefois, leur nombre est assez faible. La taille des particules est de l'ordre de 50 nm, quelle que soit leur localisation. Cette valeur paraît compatible avec la distribution de taille déterminée par l'analyse des images MEBE enregistrées à l'ICSM (Tableau 5). Le spectre EDS (Figure 46b) d'une particule localisée à l'intérieur de la pastille révèle la présence de molybdène, mais aussi d'uranium attribuable à la matrice. La quantité d'oxygène est relativement faible. Là encore, sa présence peut être liée à l'environnement local de la particule.

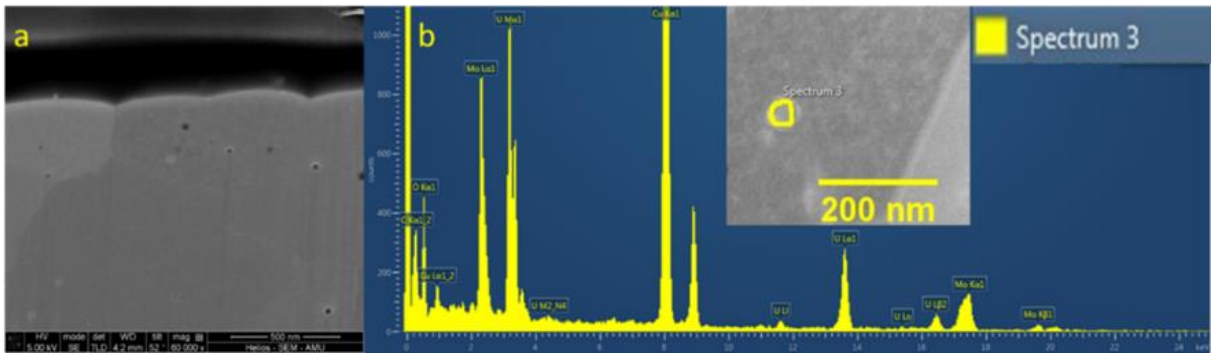


Figure 46 : image MEB de la lame FIB de UO_2/Mo (a) et spectre EDS d'une particule de Mo présente à l'intérieur de la pastille frittée (b).

II. Synthèse des particules métalliques

Dans cette partie du manuscrit nous allons développer les différentes méthodes de synthèses utilisées pour préparer des particules métalliques isolées d'élément platinoïde. Deux méthodes de synthèses ont été retenues : la synthèse par voie hydroxyde et la synthèse par réduction chimique.

a) Synthèse hydroxyde

La première voie de synthèse retenue pour la fabrication de nos nanoparticules est la synthèse par voie hydroxyde. Le protocole de synthèse est le même que celui retenu pour les composés à base d'uranium, à la différence près que l'on utilise seulement le sel de platinoïde dissous. Une fois le précipité d'hydroxyde obtenu, le traitement thermique utilisé pour la conversion reste le même que pour les composés à base d'uranium, soit 4 heures à 800°C sous atmosphère réductrice (Ar/4%H_2). Cette synthèse a été utilisée dans le but d'obtenir les mêmes particules que celles présentes dans les composés à base d'uranium. La Figure 47 représente les particules de Ru obtenues par cette voie. Nous avons observé une agglomération des particules qui intervient probablement durant la conversion thermique de l'échantillon. Cette agglomération diminue la surface spécifique de la poudre obtenue. De plus, la taille des particules de ruthénium obtenues par cette voie (entre 40 et 340 nm) est très nettement supérieure à la taille des particules présentes au sein du solide UO_2/Ru. Une fois synthétisées, les particules ont été analysées par DRX. Le diffractogramme RX obtenu est également représenté sur la Figure 47. La phase obtenue présente une structure hexagonale sont les paramètres de maille sont a = 2,7051 ± 1 Å et c = 4,2825 ± 1 Å. Ces particules ont été utilisées dans des expériences de dissolution spécifiques présentées dans le chapitre 3.

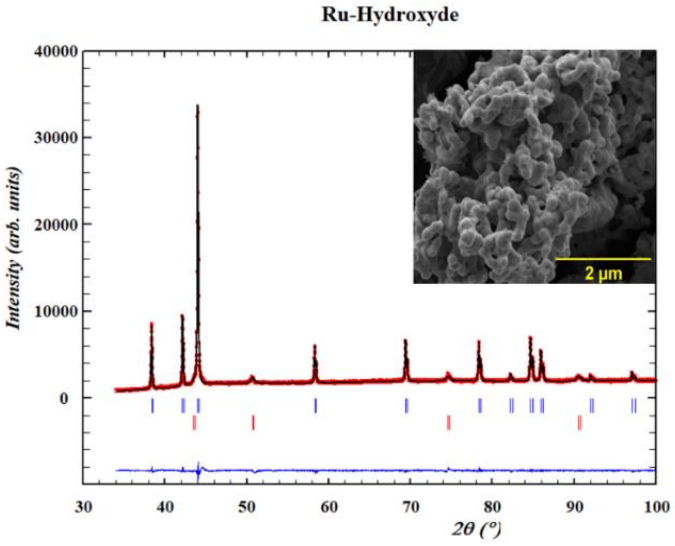


Figure 47 : image MEBE et diffractogramme RX des particules de ruthénium synthétisées par voie hydroxyde (× : données expérimentales, — : diagramme calculé, — : différence exp. - calc., | : pics de Bragg caractéristiques de la structure hexagonale, | : pics de Bragg liés au support).

b) Synthèse par réduction chimique.

La synthèse de nanoparticules par réduction chimique a été tentée en adaptant le protocole reporté par Wu et al. [62]. Le sel à base d'élément platinoïde est dissous dans l'éthanol absolu puis mis en contact avec une solution de KOH et d'hydrazine. Un temps de maturation de quelques heures sous agitation a été appliqué afin d'obtenir les nanoparticules de l'élément attendu. Cette méthode de synthèse n'a pas pu être appliquée à tous les éléments de notre étude. En effet, la synthèse par réduction chimique a bien fonctionné pour le ruthénium et pour le rhodium (Figure 48) où la formation de particules de quelques nanomètres a pu être observée. Cependant cette synthèse n'a pas été totalement concluante dans le cas du palladium. En effet, si la présence de nanoparticules de quelques nanomètres a pu être observée en MET (Figure 48), celles-ci coexistaient avec de gros cristaux de $PdCl_2$ non dissous. Enfin, les mêmes observations ont été réalisées pour le molybdène (Figure 48).

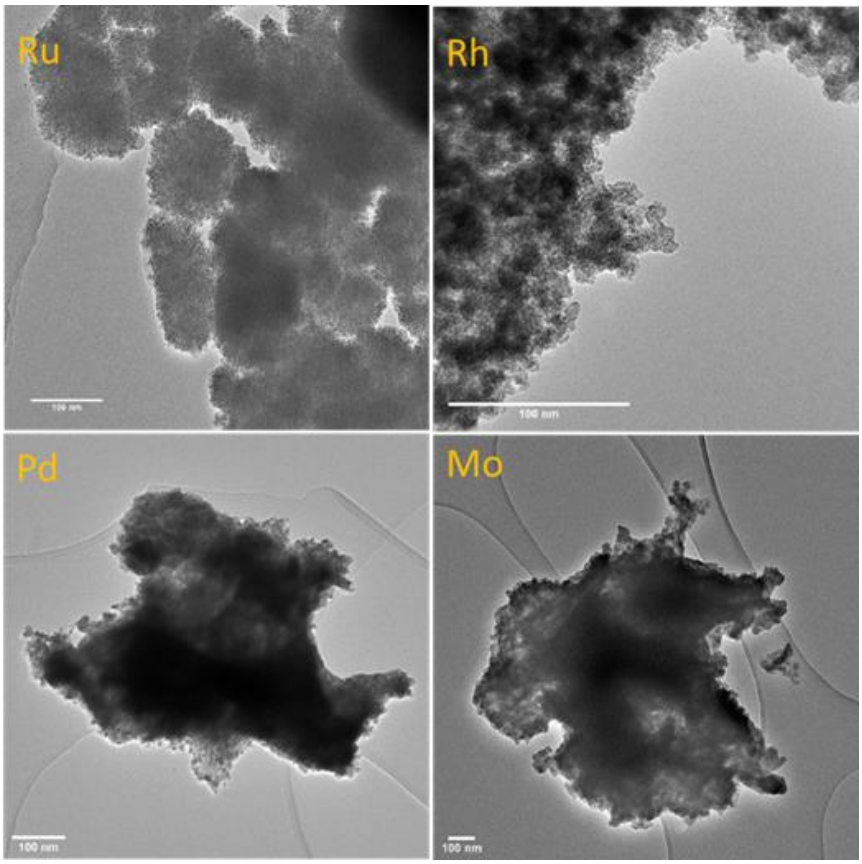


Figure 48 : images MET des nanoparticules de Ru, Rh, Pd et Mo synthétisées par réduction chimique avec de l'hydrazine.

III. Discussion et conclusion

La préparation des composés modèles à base de UO_2 incorporant 3 % mol. de Ru, Rh, Pd ou Mo a été réalisée par voie humide en utilisant la co-précipitation d'hydroxydes. L'étape de conversion en oxyde à 800°C sous atmosphère réductrice (Ar/4 %H_2) conduit à l'obtention de poudres de morphologie similaire au sein desquelles les éléments platinoïdes et le Mo sont inclus. L'étape de mise en forme et de frittage à 1600°C (ou 1500°C dans le cas de UO_2/Pd) sous atmosphère réductrice (Ar/4%H_2) a permis d'obtenir, pour l'ensemble des systèmes incorporant des éléments platinoïdes et le Mo, des pastilles dont la densité est supérieure à 88 ± 1 %. La valeur cible étant de 90 %, un très faible nombre d'échantillons sont en dessous de cette valeur limite. L'observation par MEBE en mode BSE de ces pastilles a révélé la présence de particules nanométriques présentant un contraste différent des grains de UO_2. L'analyse des micrographies MEBE a permis d'étudier la distribution de taille des grains, des particules et le taux de recouvrement de la surface de la pastille par les particules. La taille des grains de UO_2 et celle des particules varient en fonction des systèmes.

Les particules de Ru et de Rh présentent respectivement un diamètre de 10 et 50 nm. La répartition de ces particules à la surface des grains de UO_2 paraît homogène. De façon fortuite, le taux de recouvrement de la surface atteint également 3 %. L'analyse par MET-EDS de ces particules confirme qu'elles sont composées uniquement de Ru et Rh sous forme métallique. Ces deux systèmes présentent donc de nombreuses similitudes.

En revanche, la surface des échantillons incorporant du palladium contient des particules en faible nombre. La découpe d'une lame ultra-mince par FIB et l'analyse par MET-EDS a permis de mettre en évidence leur présence à l'intérieur de la pastille, majoritairement aux joints de grains. L'analyse réalisée confirme que ces particules sont formées de palladium métal. La tailles des particules de palladium atteint 200 nm et le taux de recouvrement de la surface est toujours de 3 %, mais leur nombre est faible. La taille sensiblement plus élevée des particules de palladium par rapport aux particules de ruthénium et de rhodium pourrait présenter un impact non négligeable sur leur réactivité au cours de l'étude de la dissolution.

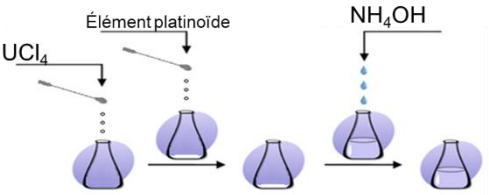
Les particules de molybdène sont difficilement observables à la surface des pastilles frittées. Les rares particules observées présentent un diamètre de 50 nm environ, comparable aux particules de rhodium. Toutefois le taux de recouvrement de la surface est inférieur aux autres systèmes (2 %). La découpe d'une lame ultra-mince par FIB et l'analyse par MET-EDS a permis de mettre en évidence la présence de particules de molybdène à l'intérieur de la pastille. La forme chimique des particules demeure incertaine.

Il convient de mentionner que les conditions de frittage permettant d'obtenir des pastilles denses ont été adaptées à chaque système. Ce fait, conjugué à l'impact potentiellement différent des éléments introduits sur l'étape de croissance granulaire, a eu une influence sur la taille des grains de UO_2 au sein des différentes pastilles (Tableau 5). Cette différence de taille de grains peut induire la présence d'une quantité variable de défauts cristallins et une

densité de joints de grains différentes. Ces deux paramètres sont connus pour influencer la vitesse de dissolution de UO_2 [70,109]. Il conviendra donc de prendre en compte la variation de ce paramètre avant de conclure sur une éventuelle différence de durabilité chimique des systèmes au seul impact de l'élément incorporé. Les caractérisations réalisées dans le cadre de ce travail montrent à quel point la préparation de composés modèles de natures chimiques différentes, mais dont les propriétés microstructurales seraient strictement équivalentes est difficile. Néanmoins, l'ensemble des caractérisations réalisées nous assurent une parfaite connaissance des propriétés des échantillons dont la cinétique de dissolution a été étudiée par la suite, ce qui demeure un prérequis indispensable.

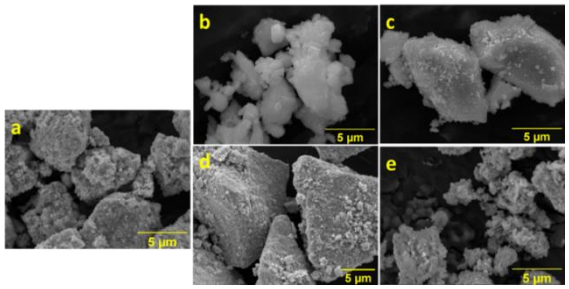
Fiche résumé chapitre 2

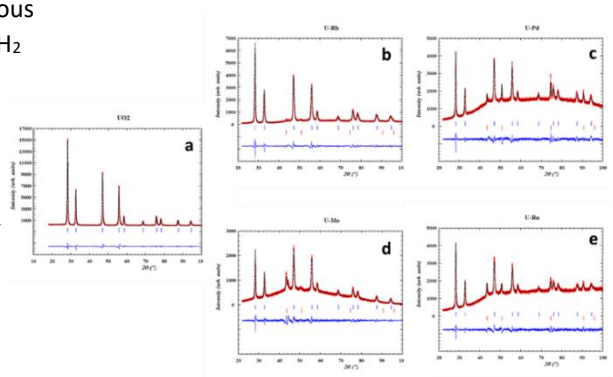
Synthèse hydroxyde



→ 30 min de maturation sous agitation

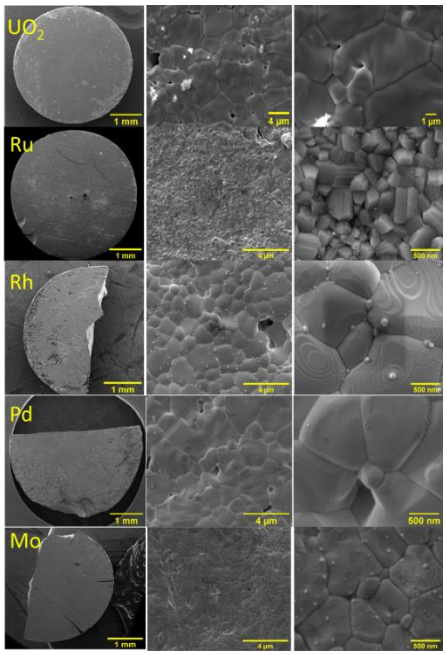
Calcination 4h 800°C sous $Ar/4\%H_2$

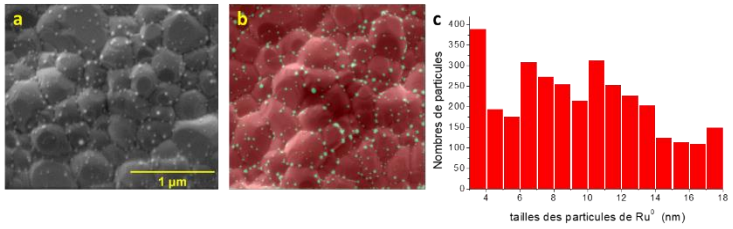




Mise en forme et caractérisations

1500°C-1600°C - 4h – Ar/H_2





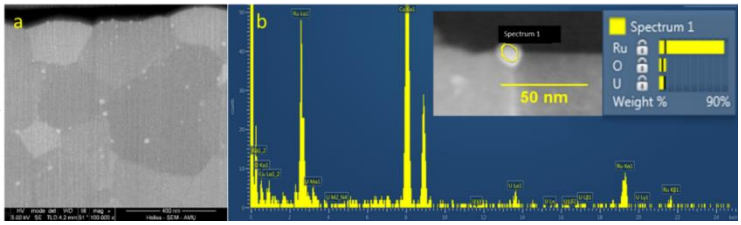
→ **Densité pastille ≥ 88%**

→ **Taille des grains comprise entre 0,16 et 3 µm**

→ **Répartition homogène des particules**

→ **Taille de particules comprise entre 9 et 203 nm**

→ **3% de recouvrement moyen de la surface (sauf Mo 2%)**



→ **Particules sous forme métallique sans incorporation dans UO_2**

→ **Présence en surface et au sein du composé**

CHAPITRE 3 : Dissolution des composés modèles en conditions de retraitement (HNO_3 4 M 80°C)

I. Protocole de dissolution

Les différents composés étudiés lors de ces travaux présentent des cinétiques de dissolution très différentes. Nous avons évoqué dans le premier chapitre que la vitesse d'agitation ou de renouvellement de la solution au sein du réacteur de dissolution pouvait influencer la vitesse globale de dissolution mesurée. Il convient de rappeler que pour que la vitesse globale de dissolution soit contrôlée par la réaction chimique d'oxydo-réduction, il est nécessaire que les étapes de transport des réactifs vers la surface du solide, puis des produits vers la solution homogène ne soient pas limitantes. Nous avons également évoqué le fait que la dissolution de UO_2 en milieu acide nitrique était une réaction auto-catalysée et que l'espèce catalytique était générée à l'interface solide/solution. En régime catalysé, la vitesse de la réaction d'oxydo-réduction est élevée ce qui nécessite de prendre des précautions particulières dans le choix du dispositif expérimental afin d'assurer un contrôle réactionnel de la cinétique et d'éviter l'accumulation des espèces produites à l'interface solide/solution au sein de la couche limite de diffusion.

Dans des conditions agressives, proches de celles employées dans le procédé industriel de retraitement des combustibles, la mise en place du régime catalysé est très rapide et l'utilisation de dispositifs dynamiques présentant un fort renouvellement de la solution de dissolution est préconisée afin de limiter l'épaisseur de la couche limite de diffusion et la formation de gradients de concentration entre la solution homogène et la surface du solide. C'est d'ailleurs ce choix qui a été également réalisé à l'échelle industrielle. Dans cette partie, nous allons décrire les deux types de dispositifs utilisés dans le cadre de ce travail pour étudier la dissolution des composés modèles en conditions agressives. Pour des raisons pratiques, des expériences de dissolution ont été menées en conditions statiques et dynamiques. Les résultats seront comparés par la suite dans ce chapitre.

a) Dissolution en conditions statiques

La dissolution en conditions statiques est généralement utilisée pour des expériences dont la cinétique est lente. Le protocole expérimental consiste à mettre en contact le solide avec un volume de solution connu et à prélever une fraction de solution à intervalles de temps réguliers afin d'analyser sa composition élémentaire. La fraction prélevée est remplacée par un même volume de solution fraiche. La Figure 49 montre un schéma du réacteur utilisé pour la dissolution statique et une photo du montage complet employé au cours de ce travail.

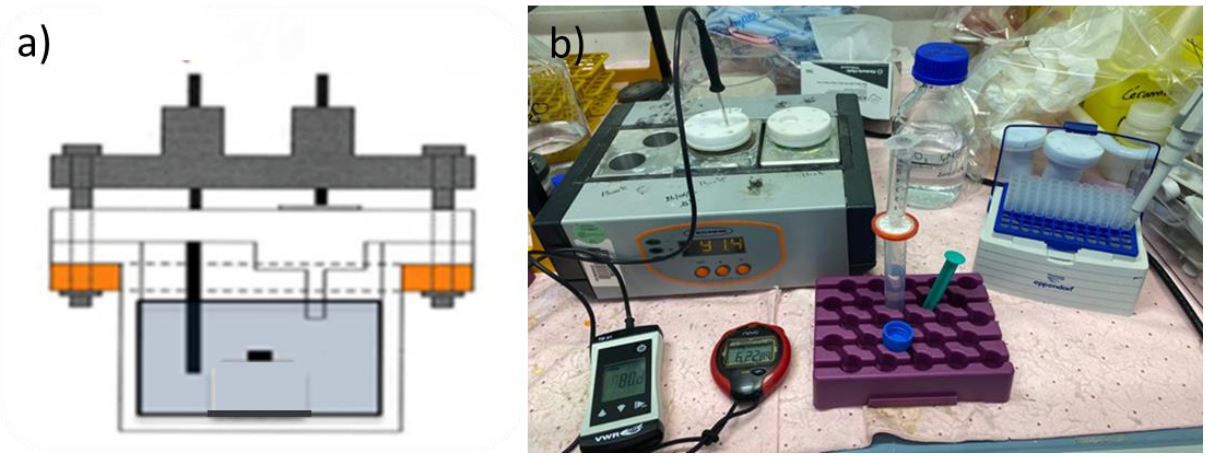


Figure 49 : : schéma du réacteur de dissolution utilisé en conditions statiques (HNO_3 4 M, T = 80°C) (a) et photo du montage utilisé en conditions de dissolution statique (b).

Dans un premier temps, deux réacteurs en téflon de 25 mL similaires sont placés dans un bloc chauffant en aluminium. Le premier réacteur contient 25 mL d'eau déionisée (18,2 MΩ) et sert de témoin pour la mesure de température. Le second réacteur contient 25 mL de solution de HNO_3 4 M. Une fois la température atteinte au sein du réacteur témoin, la pastille est plongée dans le milieu acide. Dans ce dispositif, seule la convection thermique assure le brassage du milieu de dissolution. A intervalles de temps réguliers, des prélèvements sont effectués dans le milieu de dissolution pour suivre la perte de masse relative en uranium et en éléments platinoïdes. Pour cela, environ 1 mL du milieu de dissolution est prélevé à l'aide d'une seringue. Cet aliquote est filtré à 0,45 µm pour éviter la présence de particules au sein de la solution à analyser. 1 mL de l'échantillon filtré est ajouté aux 9 mL d'eau déionisée introduits au préalable dans un tube de 15 mL afin de conditionner l'échantillon pour l'analyse. L'opération est reproduite jusqu'à la dissolution complète de la pastille.

b) Dissolution en conditions dynamiques

La dissolution en conditions dynamiques est plus adaptée aux expériences qui présentent une cinétique rapide. L'avantage de ce type de protocole est qu'il est possible de suivre au cours du temps la concentration des espèces d'intérêt sans perturber le milieu. Le principal inconvénient réside dans la production d'une grande quantité d'effluent liquide.

La Figure 50a représente le schema du réacteur utilisé pour la dissolution en mode dynamique. Le réacteur en téflon de 25 mL possède une entrée pour l'alimentation de HNO_3 4M et une sortie pour la collecte des effluents. Au sein du réacteur, la pastille est posée sur un support également en téflon. La Figure 50b est une photographie du montage experimental utilisé. Le réacteur est placé dans un bloc chauffant en aluminium afin de maintenir le milieu de dissolution à 80°C. Le réacteur est alimenté en solution par le biais d'une pompe péristaltique. Le flacon contenant la solution d'alimentation est lui-même maintenu à 80°C sur une plaque chauffante. La sortie du réacteur est reliée à un collecteur de fractions. Les tubulures utilisées d'un diamètre externe de 1/16'' sont également en téflon.

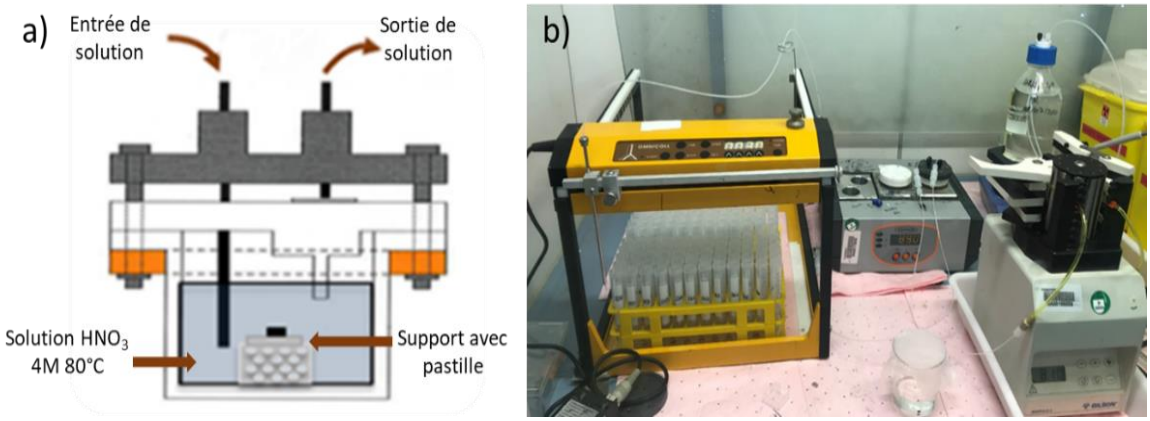


Figure 50 : schéma du réacteur de dissolution utilisé pour les tests de dissolution en conditions dynamiques (4 M HNO_3,T= 80°C) (a) et photo du montage expérimental complet (b).

Dans les conditions de notre étude (HNO_3 4 M, T = 80°C) nous avons fixé le débit d'entrée à 120 $mL.h^{-1}$, ce qui correspond à un temps de séjour de la solution d'alimentation de 12,5 min au sein du réacteur. Le collecteur de fraction est réglé pour changer de position toutes les 3 minutes. Ainsi chaque tube contient 6 mL de solution pour procéder aux différentes analyses. Au total, entre 120 et 200 mL de solution ont été introduits pour atteindre la dissolution complète des pastilles. Tous les tubes sont ensuite ultracentrifugés avec des tubes Vivaspin doté d'un filtre de 3 kDa afin d'éliminer la présence potentiel de particules métalliques.

1. Dosage des éléments d'intérêt

Une fois les échantillions prélevés, la concentration élémentaire en U, Rh, Ru, Pd ou Mo en solution a été analysée. Après dilution dans une solution de HNO_3 0,45 M (préparée par dilution de HNO_3 15,55 M Suprapur pour analyse de traces, Merck), la concentration élémentaire en U a été analysée par spectroscopie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES, Spectro Arcos). Les intensités des pics d'émission ont été enregistrées à λ = 279,394 nm ; 367,007 nm et 409,014 nm. L'ICP-AES a été calibré avec des solutions étalons préparées en diluant une solution standard certifiée à 1000 $mg_U.L^{-1}$ (PlasmaCAL, SCP) dans HNO_3 0,45 M. La concentration élémentaire en uranium a ensuite été calculée comme la moyenne des trois mesures répétées à chaque longueur d'onde.

La concentration élémentaire en éléments platinoïdes a été mesurée par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS, iCAP RQ, Thermo Fisher). L'ICP-MS a été étalonné en utilisant plusieurs solutions étalons préparées par dilutions d'une solution standard à 1000 $mg.L^{-1}$ (PlasmaCAL, SCP Science) dans une solution de HNO_3 0,22 M (Suprapur, Pro analysis, Merck). En outre, les isotopes ^{193}Ir et ^{209}Bi ont été utilisés comme étalons internes afin de s'assurer de la pertinence des résultats obtenus. Les concentrations en ruthénium, rhodium, palladium et en molybdène ont été calculées comme les moyennes de trois répliques à chaque masse. Dans ces conditions analytiques, les limites de détection de l'uranium et des éléments platinoïdes atteignent respectivement 2×10^{-7} M et 1×10^{-10} M.

2. Dosage de HNO_2

Au cours de ce travail, l'acide nitreux produit au cours de la dissolution a été également dosé. Pour cela, nous nous sommes appuyés sur un protocole antérieur optimisé au laboratoire par Dalger [108]. Pour procéder à cette analyse, des kits de dosage des ions NO_2^- (Merck, nitrite test Spectroquant) ont été employés. Les ions nitrite sont stables en milieu basique et sont facilement dosables avec ces kits qui reposent sur la méthode de Griess. Dans une solution faiblement acide, de pH compris entre 1 et 3, les ions NO_2^- réagissent avec l'acide sulfanilique présent dans le kit pour former un sel de diazonium, qui va lui-même réagir avec la N-(1-napthyl)éthylènediamine-dihydrochlorique pour former un complexe de couleur violette. Par la suite, l'absorption de la solution est mesurée à 540 nm par spectrometrie UV-Visible (Variant Cary-50 Bio).

Avant d'introduire le réactif commercial, de la soude concentrée (8 M) est ajoutée à l'échantillon prélevé afin d'atteindre un pH basique et stabiliser les ions nitrite. Cet ajout de soude va également induire la précipitation de l'uranium dissous et éviter toute interférence lors de la mesure par spectroscopie UV-Visible. Par la suite l'échantillon est centrifugé et le surnageant prélevé peut être stocké au frigo plusieurs semaines avant de procéder à analyse. Avant la mesure des ions nitrite, le pH de l'échantillon est abaissé entre 1 et 2 par ajout d'acide sulfurique (0,1 M) de manière à atteindre les conditions optimales pour l'utilisation du kit de dosage. Un étalonnage préalable est réalisé dans les mêmes conditions à l'aide de solutions étalons préparées par dilution d'une solution certifiée de NO_2^- à 0,1 M (Nitrite ion standard solution, Sigma-aldrich). La gamme d'étalonnage est comprise entre 10^{-4} M et 10^{-6} M. Si la concentration en ions nitrite est supérieure à 10^{-4} M, la solution est trop colorée et une saturation de l'absorbance est observée. De plus, pour une bonne fiabilité des mesures, il est important de vérifier que le coefficient d'extinction molaire est compris entre 15 000 et 25 000 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ (Figure 51b). Dans ces conditions, la limite de détection de la méthode d'analyse atteint 10^{-6} M.

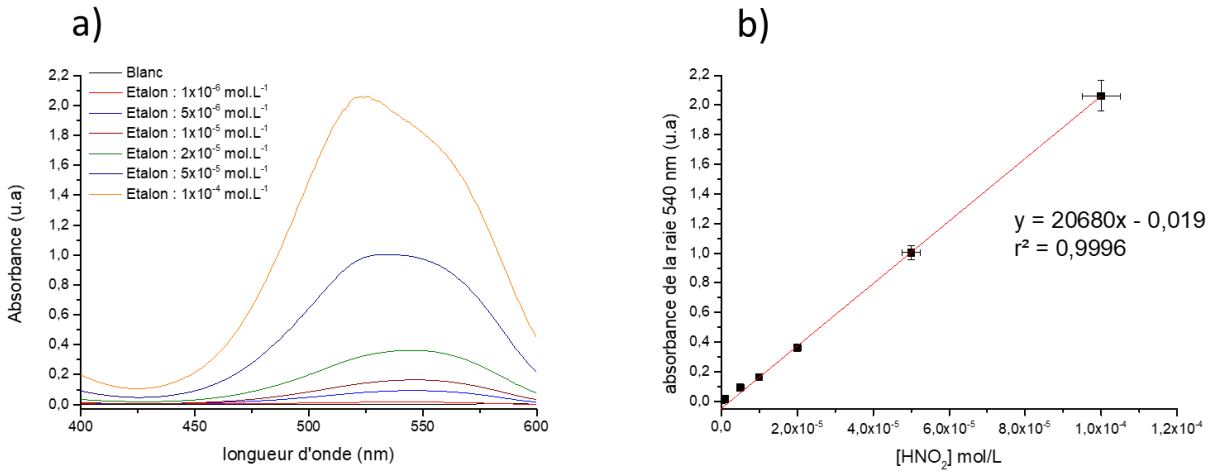


Figure 51 : spectres UV-Visible de la gamme étalons des ions NO_2^- (a) et courbe d'étalonnage obtenue lors du dosage des ions NO_2^- (b).

3. Calcul de la perte de masse relative

Selon le protocole de dissolution employé, statique ou dynamique, les calculs effectués pour déterminer la perte de masse des éléments diffèrent. Pour la dissolution en conditions statiques, la perte de masse relative pour chaque élément i (en %) s'exprime par la relation :

$$\frac{\Delta mi(t)}{m_0} = \frac{m_i(t)}{f_i \times m_0} \times 100 = \frac{C_i(t) \times V}{f_i \times m_0} \times 100 \quad (15)$$

Où $m_i(t)$ (en g) est la quantité totale de l'élément i libéré dans la solution au temps t ; $C_i(t)$ en ($g.L^{-1}$) est la concentration de l'élément i dans la solution ; f_i est la fraction massique de l'élément i dans le solide ($g.g^{-1}$) ; m_0 (en g) est la masse initiale de la phase solide ; V (en L) est le volume total de solution mis en contact avec le solide.

Dans le cas des tests de dissolution dynamique, la perte de masse relative (en %) est calculée en utilisant l'équation suivante :

$$\frac{\Delta mi\ (t)}{m_0} = \int_0^t \frac{C_i(t') \times Q}{f_i \times m_0} dt' \times 100 \quad (16)$$

Où Q (en $L.h^{-1}$) est le débit d'élution de la solution et $C_i(t')$ la concentration de l'élément i dans la solution au temps (t-(t-1)).

La vitesse de dissolution calculée à partir de la perte de masse en élément i est définie comme suit :

$$R_L(i) = \frac{\partial(\Delta m_i)}{\partial t} \quad (17)$$

Pour obtenir cette vitesse, il est nécessaire de tracer l'évolution de la perte de masse en fonction du temps. La vitesse de dissolution est déterminée sur la partie linéaire de la courbe par régression linéaire

4. Suivi operando de la dissolution par MEBE et microscope optique

Le suivi operando de l'évolution microstructurale d'une pastille en cours de dissolution repose sur le fait d'observer par MEBE les mêmes zones de l'échantillon pour différentes durées de dissolution. Dès sa sortie du réacteur et après séchage, la pastille est dans un premier temps observée par microscopie optique (LEICA). Des clichés de la pastille sont enregistrés afin d'acquérir une vue d'ensemble du comportement de la pastille lors de la dissolution. Les images MEBE ont ensuite été enregistrées par l'équipe du L2ME (Laboratoire de la Matière en Mode Environnemental) à l'ICSM. La première série d'images MEBE est réalisée avant de débuter l'expérience de dissolution dans le but de repérer des zones d'intérêt à la surface de la pastille. Une image globale de l'une des faces de la pastille est recomposée par assemblage de micrographies enregistrées à un grandissement de ×32 couvrant l'ensemble de la surface. Dans le cadre de ce travail, trois zones ont été sélectionnées pour chaque échantillon modèle et repérées à l'aide d'un stylo à pointe diamant afin de pouvoir les retrouver sans difficulté au cours de l'expérience de dissolution. A titre d'exemple, la Figure 52 montre l'image globale de l'échantillon UO_2/Rh utilisé pour réaliser le suivi de

dissolution sur laquelle figurent les trois zones sélectionnées ainsi que des images de la zone n°2 enregistrées pour t = 0 min et différents grandissements.

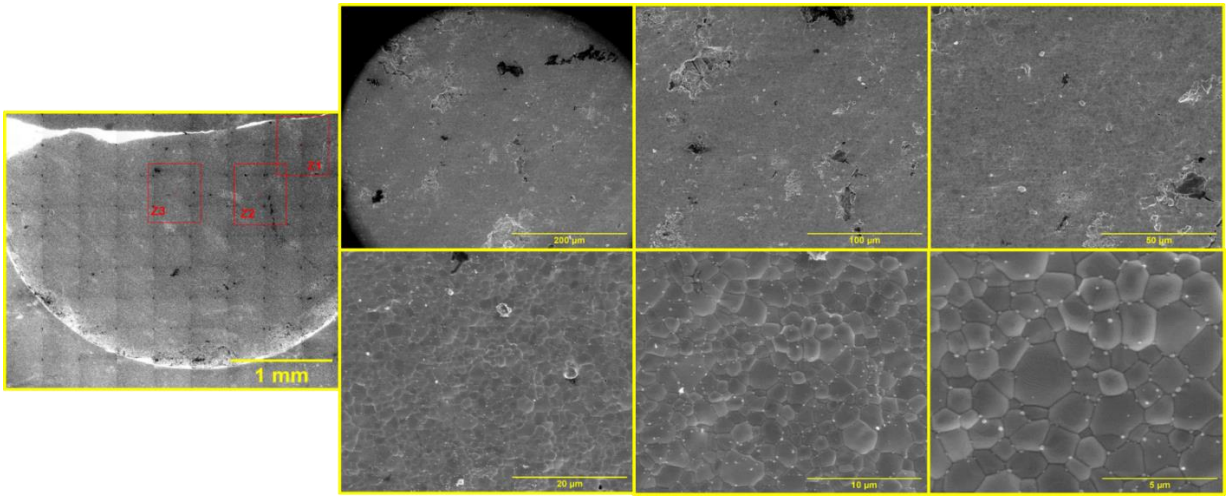


Figure 52 : image globale de la demi-pastille de UO_2/Rh et série d'images de la zone 2 enregistrées par MEBE pour différents grandissements.

Pour réaliser ce suivi, la pastille plongée dans le milieu de dissolution (HNO_3 4 M, 80°C) est sortie à intervalles de temps réguliers pour être observée par MEBE. Dès la sortie du milieu de dissolution, la pastille est plongée pendant 5 min dans un bécher contenant 20 mL d'eau déionisée (18,2 MΩ) à température ambiante. Après ce laps de temps, la pastille est simplement posée sur du papier absorbant pour éliminer l'excédent de solution. Par la suite, la pastille est plongée successivement dans deux béchers contenant la même quantité d'eau déionisée, rincée pendant 5 min à l'aide d'une pipette pasteur, puis de nouveau déposée sur du papier absorbant. Pour finir, la pastille est séchée à l'air libre. Il est nécessaire d'être rigoureux sur cette étape de lavage afin d'éviter la présence d'acide nitrique résiduel lors de l'analyse par microscopie. En parallèle, à chaque sortie de la pastille du milieu, un prélèvement de la solution est effectué puis analysé par ICP-AES afin de déterminer l'avancement de la réaction.

Le MEBE utilisé (FEI Quanta 200) pour l'analyse des échantillons possède un mode permettant d'établir une pression différente entre le canon à électrons du microscope et la chambre d'analyse où se trouve l'échantillon. Cette différence de pression permet d'enregistrer des images sans atteindre un vide poussé, ce qui permet notamment de ne pas déshydrater totalement la surface des échantillons. La pression utilisable sous atmosphère de vapeur d'eau est comprise entre 10 et 750 Pa. L'utilisation de gaz dans la chambre permet d'amplifier le signal grâce à l'effet d'avalanche de Townsend qui permet d'obtenir un signal lors de l'interaction entre l'échantillon et les électrons primaires [159]. D'autre part, sous vide poussé on peut observer une accumulation des électrons à la surface de l'échantillon, ce qui est limitant si les échantillons ne sont pas conducteurs. En mode environnemental, la vapeur d'eau est ionisée par les électrons, ce qui permet d'évacuer les charges à la surface de matériaux isolants ou peu conducteurs sans préparation préalable des échantillons (métallisation).

Pour réaliser la prise d'image, l'échantillon est introduit dans la chambre du microscope. Des cycles de pompages sont ensuite réalisés pour abaisser progressivement la pression de la chambre tout en évitant de dégrader l'échantillon. Huit cycles de pompage sont effectués entre 500 et 750 Pa de vapeur d'eau. Un dernier cycle permet d'atteindre une pression partielle de vapeur d'eau d'environ 300 Pa, ce qui correspond à une humidité relative de 42 % au sein de la chambre. Le détecteur utilisé pour enregistrer les images est un détecteur GSED (« Gaseous Secondary Electron Detector »). La particularité de ce détecteur est l'amplification du signal à travers la couche de gaz [159]. Lors de cette étude, les conditions de la prise d'image ont été choisies de manière à limiter l'impact de l'irradiation par le faisceau d'électrons sur les zones d'observation. En effet, une exposition prolongée au faisceau d'électrons peut entrainer des modifications locales qui pourraient avoir un impact non négligeable sur la dissolution. Les conditions d'imagerie sont indiquées ci-dessous. Elles sont le résultat d'un compromis entre la qualité des images et la préservation de l'échantillon :

- Distance de travail = 6 mm
- E_0 = 6 kV
- Taille du spot = 3 – 4
- Diamètre du diaphragme = 20 µm
- Conditions d'acquisition des images : 2048 x 1887 pixels, 1 µs par pixel, accumulation de 16 images avec correction de la dérive
- Grandissements utilisés : 250, 500, 1000, 2500, 5000 et 10000

II. Résultats des tests de dissolution

a) Dissolution en mode statique

1. Système UO_2 de référence

Cette partie du manuscrit est consacrée à la présentation des résultats obtenus au cours des expériences de dissolution menées en conditions statiques (faible renouvellement de solution). Le composé modèle UO_2 a été considéré comme référence afin de quantifier l'impact des différents éléments introduits sous forme de particules métalliques sur la vitesse de dissolution. Chaque pastille a été coupée en deux parties, l'une dissoute suivant le protocole classique, l'autre utilisée pour réaliser le suivi operando par MEBE de l'interface solide/solution dont les résultats sont présentés à la fin de ce chapitre.

La Figure 53a représente la courbe de la perte de masse relative en uranium lors de la dissolution de UO_2 dans HNO_3 4 M et à une température de 80°C. Sur cette figure, on peut constater que la dissolution est complète au bout de 40 minutes. Deux régimes cinétiques sont observés. Le premier se déroule pendant les 25 premières minutes jusqu'à environ 80 % de perte de masse relative, puis le second s'installe jusqu'à dissolution complète de l'échantillon. Au cours du premier régime, la variation de la perte de masse relative est linéaire, ce qui implique une vitesse de dissolution constante. Par la suite, un ralentissement est observé traduisant l'établissement d'un second régime cinétique. Au cours du premier régime, la vitesse de dissolution s'établit à 154 ± 11 $mg.h^{-1}$.

La Figure 53b représente l'évolution des concentrations en acide nitreux et en uranium au cours de cette expérience. Le mécanisme autocatalytique décrit par les réactions (6) à (8) prévoit un rapport équimolaire entre l'uranium et HNO_2. Les résultats présentés sur cette figure montrent un large excès en uranium. En effet, la concentration en acide nitreux est environ 5 fois plus faible que la concentration en uranium bien que l'allure générale des deux courbes soit similaire. Cette observation indique qu'il existe un lien entre la production d'acide nitreux et la dissolution de UO_2. Le fait que la concentration en acide nitreux soit si faible peut être lié d'une part à la décomposition rapide de HNO_2 (équation 8) à cette température, et d'autre part à l'ouverture répétée du réacteur pour effectuer les prélèvements de solution laissant échapper les NOx. De plus, la présence des trois régimes cinétiques observés par Cordara [8] n'est pas détectée dans nos conditions opératoires. Il semblerait qu'à forte acidité, les durées du pulse et de la période d'induction soient trop courtes. De plus, on observe en fin de dissolution l'apparition d'une quatrième étape de dissolution aux alentours de 80% de dissolution. Cette étape a également été observée par Dalger [160], qui a conclu qu'elle était liée aux conditions statiques de la dissolution conduisant à une perturbation du milieu. La présence d'acide nitreux en quantité significative suggère que le régime catalysé s'établit dès les premiers instants de la dissolution même si le rapport 1 :1 entre uranium et acide nitreux n'est pas respecté.

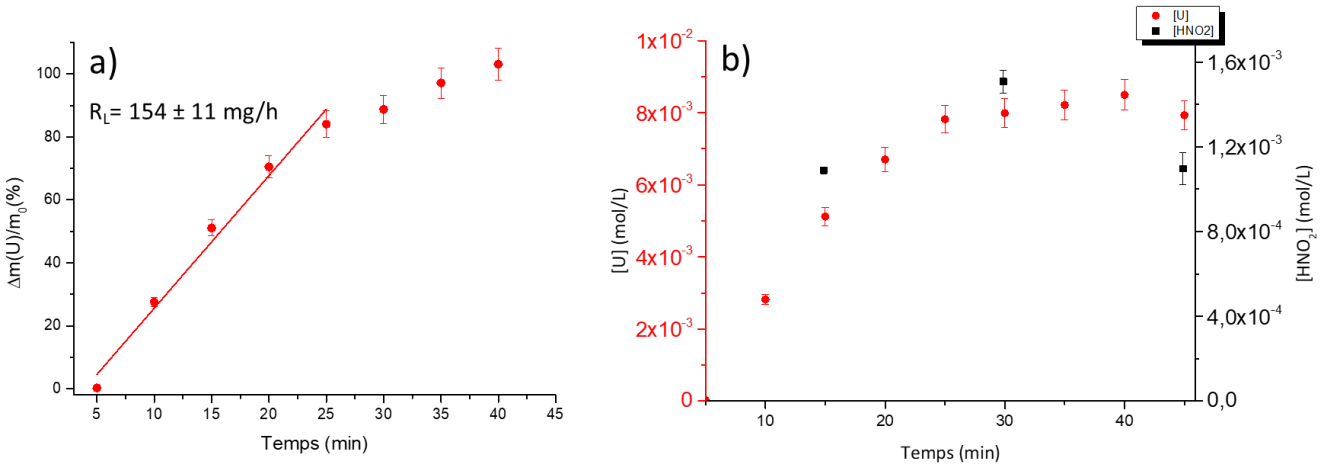


Figure 53 : évolutions de la perte de masse relative en uranium (a) et des concentrations en uranium [U] et en acide nitreux [HNO_2] (b) au cours de la dissolution de UO_2 dans HNO_3 4 M et à 80°C.

2. Système UO_2/Ru

Le même mode opératoire a été appliqué pour la dissolution de la demi pastille de UO_2 incorporant des particules de ruthénium. La Figure 54a représente la perte de masse relative en uranium pour le système UO_2/Ru comparée au système UO_2 de référence. Ces résultats indiquent que la dissolution est totale après seulement 25 minutes, contre 40 minutes pour UO_2. A nouveau, deux régimes de dissolution sont observés. L'évolution de la perte de masse est linéaire au cours des 20 premières minutes de dissolution jusqu'à environ 95 % de perte de masse. Une diminution de la vitesse est ensuite observée jusqu'à dissolution totale de l'échantillon. La vitesse de dissolution du composé modèle incorporant les particules de ruthénium, déterminée au cours des 20 premières minutes, atteint 306 ± 14 mg.h^{-1}. L'augmentation de la vitesse de dissolution de UO_2/Ru par rapport au composé UO_2 de référence atteint donc un facteur 2 environ au cours du premier régime cinétique.

Dans le même temps, des analyses de la concentration en acide nitreux ont été effectuées afin de mettre en évidence un éventuel impact des particules de ruthénium sur la production de l'espèce autocatalytique. La Figure 54b représente l'évolution des concentrations en uranium et en acide nitreux au cours de la dissolution du composé modèle incorporant des particules de ruthénium dans HNO_3 4 M et à 80°C. Tout comme pour le solide de référence UO_2 (Figure 53b), la concentration en acide nitreux est 3 à 5 fois plus faible que la concentration en uranium. La concentration maximale en acide nitreux obtenue au cours de cette expérience (i.e. 2,9 × 10^{-3} M) est toutefois supérieure à celle mesurée en absence de particules de ruthénium (i.e. 1,5 × 10^{-3} M). Cette différence pourrait expliquer à elle seule l'augmentation d'un facteur 2 de la vitesse de dissolution de la matrice UO_2 observée au cours du premier régime. Le faible écart de concentrations en acide nitreux mesuré dans les deux milieux de dissolution peut toutefois être lié à des facteurs expérimentaux et non directement à la présence de particules de ruthénium.

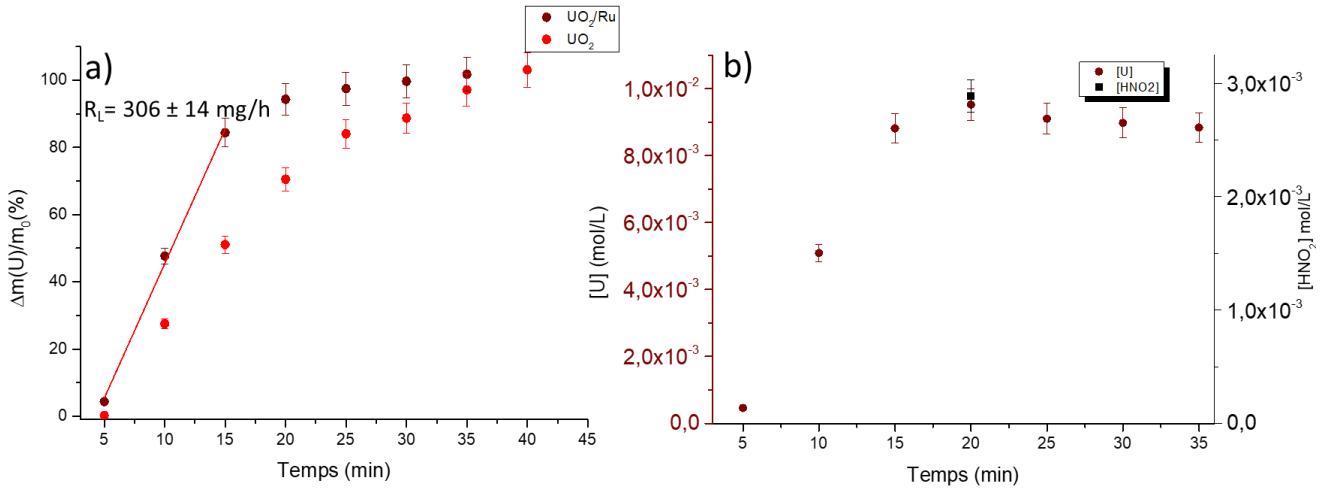


Figure 54 évolutions de la perte de masse relative en uranium lors de la dissolution de UO_2(●) et UO_2/Ru (●) (a) et des concentrations en uranium [U] et en acide nitreux [HNO_2] (b) lors de la dissolution de UO_2/Ru dans HNO_3 4 M et à 80°C.

La Figure 55 représente la perte de masse relative en ruthénium au cours de cette expérience de dissolution. Comme pour l'uranium, deux régimes cinétiques apparaissent. Une diminution significative de la vitesse de dissolution des particules est mise en évidence après 20 minutes. Au cours du premier régime, soit pour une perte de masse relative en ruthénium inférieure à 0,35 %, la vitesse de dissolution du ruthénium atteint 0,012 ± 0,001 $mg.h^{-1}$. Le ralentissement de la vitesse de dissolution des particules intervient simultanément à celui de la vitesse de dissolution de l'uranium. Cette observation suggère qu'il existe un lien entre la dissolution des particules et celle de la matrice UO_2. Après 20 minutes de dissolution, un peu plus de 80 % de l'uranium est dissous. A ce stade, il est envisageable que la cohésion des grains de UO_2 non dissous ne soit plus assurée et que la plupart des particules de ruthénium soient dispersées dans la solution. Le ralentissement de relâchement de l'uranium pourrait être lié à la disparition des zones de contact entre les grains de UO_2 et les particules métalliques. La vérification de cette hypothèse a fait l'objet d'une expérience dédiée décrite dans le chapitre 4. Le suivi operando de l'évolution de la pastille en cours de dissolution a également apporté des éléments de réponse. A la fin de l'expérience, la perte de masse relative en ruthénium atteint 0,45 % alors que la matrice UO_2 est totalement dissoute. Dans ces conditions opératoires proches de celles employées lors du retraitement des combustibles usés, le ruthénium demeure donc très majoritairement sous forme de composés insolubles.

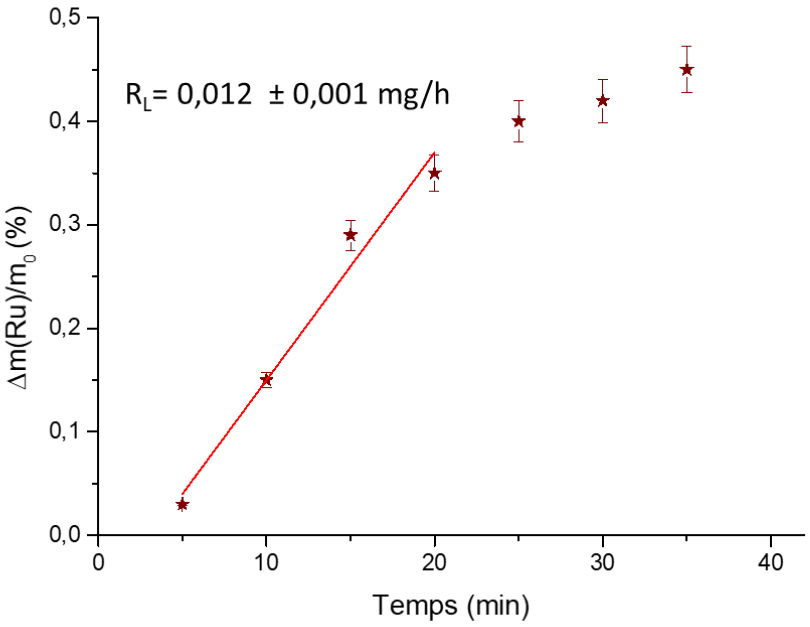


Figure 55 : perte de masse relative en ruthénium obtenue lors de la dissolution de UO_2/Ru dans HNO_3 4 M à 80°C.

3. Système UO_2/Rh

La même expérience de dissolution a été reproduite pour le composé modèle de UO_2 incorporant du rhodium sous forme de particules métalliques. La Figure 56 représente la perte de masse relative en uranium pour le système UO_2/Rh comparée à celle obtenue pour le composé de référence UO_2. Ces résultats indiquent que la dissolution du composé UO_2/Rh est totale au bout de 18 minutes seulement, contre 40 minutes pour UO_2. Cette fois, l'existence de deux régimes cinétiques de dissolution n'est pas clairement démontrée. La vitesse de dissolution du composé UO_2/Rh est constante au cours de l'expérience et atteint 304 ± 25 $mg.h^{-1}$, valeur environ 2 fois supérieure à celle relevée pour l'échantillon UO_2 de référence. Cette augmentation de vitesse est donc significative et similaire à celle déterminée dans le cas du solide UO_2/Ru.

La Figure 56b représente l'évolution des concentrations en uranium et en acide nitreux pendant la dissolution du composé modèle incorporant des particules de rhodium dans HNO_3 4 M à 80°C. La concentration en acide nitreux est environ 4 fois plus faible que la concentration en uranium et l'allure générale des deux courbes est similaire. La concentration maximale atteinte au cours de l'expérience (i.e. $2,5\times10^{-3}$ M) est égale à celle mesurée lors de la dissolution du composé UO_2/Ru.

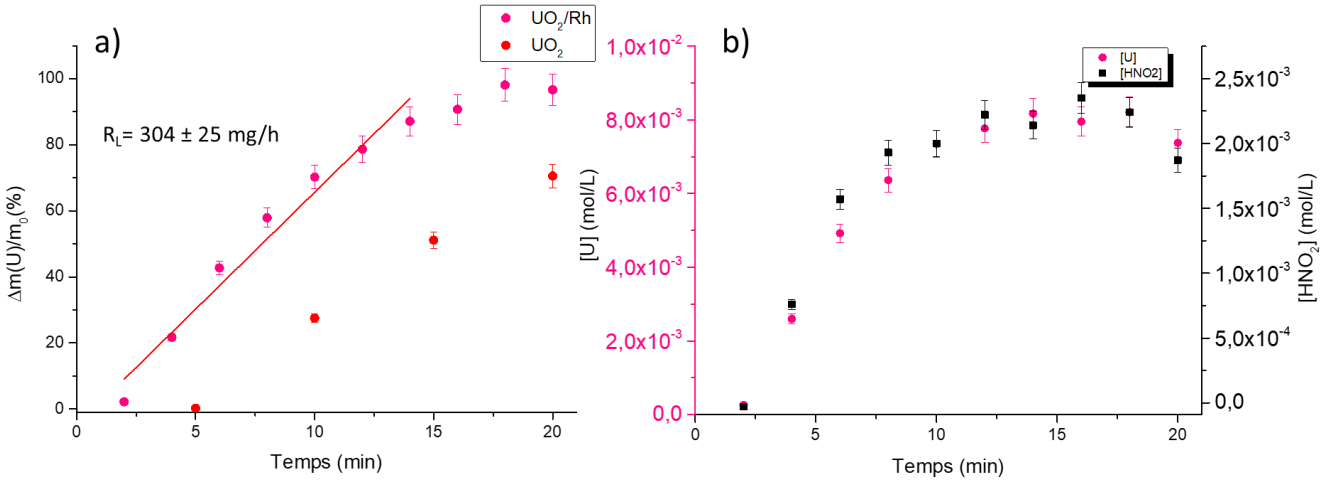


Figure 56 : évolutions de la perte de masse relative en uranium obtenues lors de la dissolution de UO_2(●) et de UO_2/Rh (●) dans HNO_3 4 M à 80°C (a) et évolutions de la concentration en uranium [U] et en acide nitreux [HNO_2] (b).

La Figure 57 représente l'évolution de la perte de masse relative en rhodium au cours de cette expérience. Celle-ci est linéaire au cours des 18 premières minutes puis la dissolution des particules de rhodium s'arrête. Au bout de 18 minutes, la perte de masse en rhodium atteint environ 7,7 %. A ce stade, la matrice UO_2 est quant à elle totalement dissoute. Comme dans le cas du système UO_2/Ru, il semble qu'il existe un lien entre le mécanisme de dissolution des particules de rhodium et celui de la matrice UO_2. Au cours des 18 premières minutes, la vitesse de dissolution des particules de rhodium est constante et atteint 0,28 ± 0,01 $mg.h^{-1}$. Cette vitesse est donc nettement supérieure à celle des particules de ruthénium dans les mêmes conditions

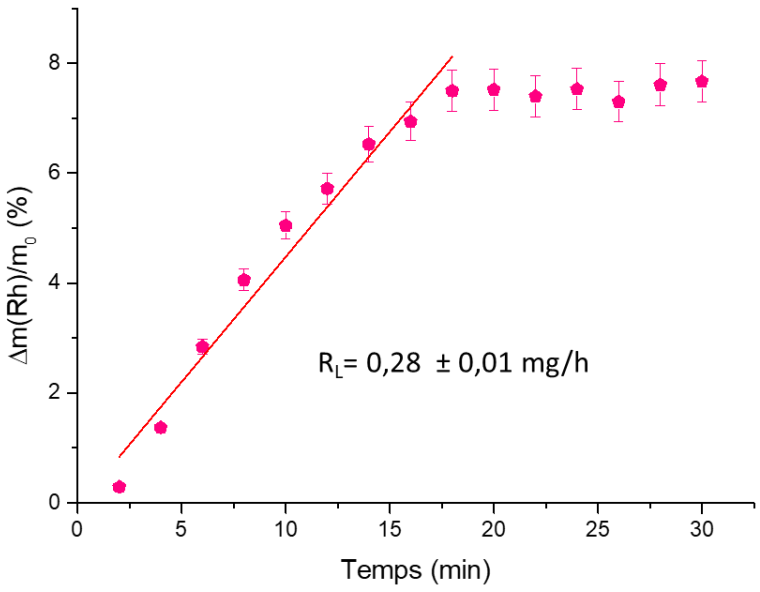


Figure 57 : évolution de la perte de masse relative en rhodium obtenue lors de la dissolution de UO_2/Rh dans HNO_3 4 M à 80°C.

4. Système UO_2/Pd

La même expérience de dissolution a été reproduite pour le composé modèle UO_2 incorporant du palladium. La Figure 58a représente la perte de masse relative en uranium pour le système UO_2/Pd. Ces résultats indiquent que la dissolution est totale au bout de 20 minutes seulement, contre 40 minutes pour UO_2. Cette fois, l'existence de deux régimes cinétiques de dissolution n'est pas démontrée. La vitesse de dissolution relevée pour le composé UO_2/Pd est constante au cours de l'expérience. Elle atteint de 375 ± 19 $mg.h^{-1}$, valeur 2,4 fois plus élevée que la vitesse de dissolution de UO_2 de référence.

La Figure 58b représente l'évolution des concentrations en uranium et en acide nitreux pendant la dissolution du composé modèle incorporant des particules de palladium dans HNO_3 4 M à 80°C. La concentration en acide nitreux est 4 à 5 fois plus faible que la concentration en uranium. La concentration maximale atteinte au cours de l'expérience (i.e. $2{,}4\times10^{-3}$ M) est très proche de celles mesurées lors de la dissolution des composés UO_2/Ru et UO_2/Rh.

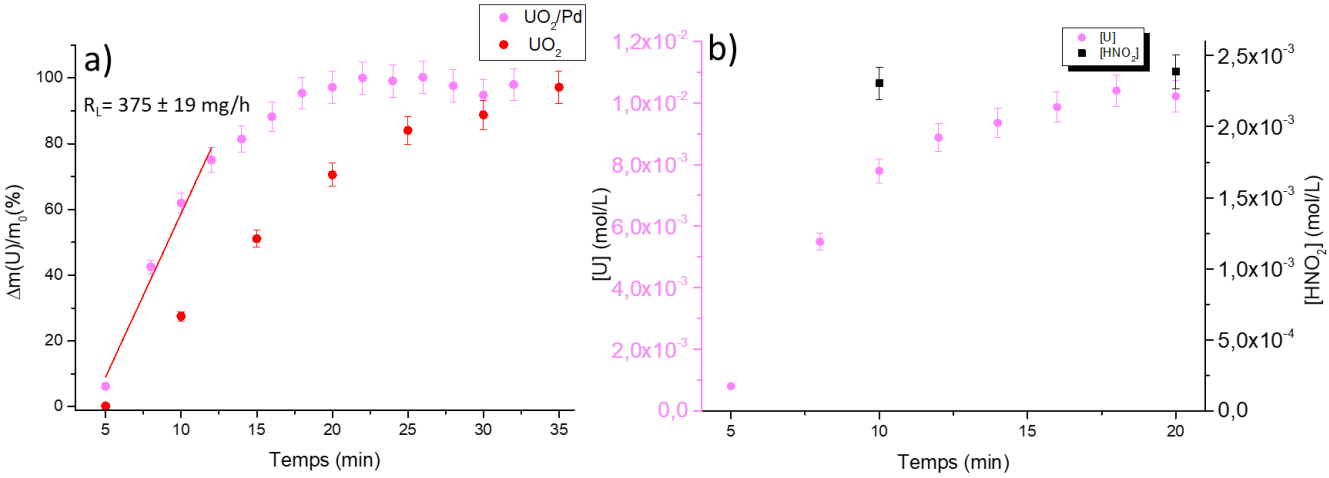


Figure 58 : évolution de la perte de masse relative en uranium obtenue lors de la dissolution de UO_2(●) et de UO_2/Pd (●) dans HNO_3 4 M à 80°C (a) et de la concentration en uranium [U] et en acide nitreux [HNO_2] (b).

La Figure 59 représente l'évolution de la perte de masse relative en palladium. Ces résultats indiquent que 90 % des particules sont dissoutes au bout de 25 minutes. Après 18 minutes, la vitesse de dissolution des particules de palladium diminue. A ce stade, la dissolution de la matrice UO_2 est pratiquement achevée. La vitesse de dissolution des particules de palladium déterminée au cours de ces 18 premières minutes atteint 5,7 ± 0,3 $mg.h^{-1}$, ce qui correspond à une valeur nettement plus élevée que celle du rhodium et *a fortiori*, du ruthénium. Ce résultat signifie que la quantité de palladium est faible au sein des résidus de dissolution.

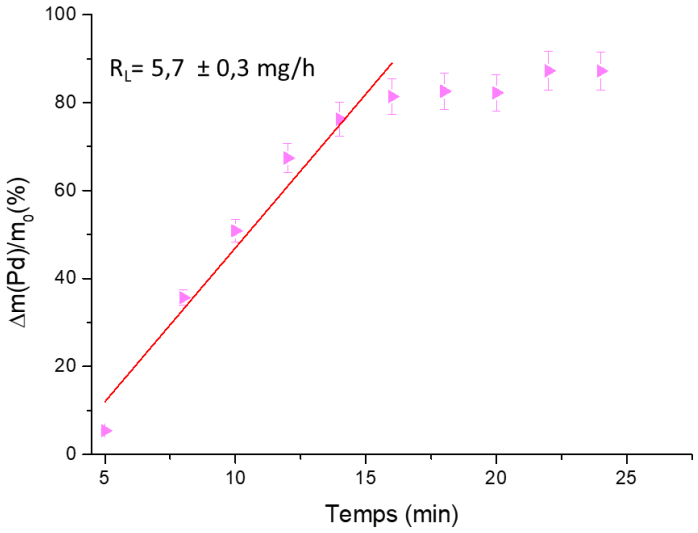


Figure 59 : évolution de la perte de masse relative en palladium obtenue lors de la dissolution de UO_2/Pd dans HNO_3 4 M à 80°C.

5. Système UO_2/Mo

La Figure 60a représente la perte de masse relative en uranium mesurée au cours de la dissolution du composé modèle UO_2/Mo dans une solution de HNO_3 4 M à 80°C. Les données obtenues pour UO_2 sont reportées à titre de comparaison. Contrairement aux éléments platinoïdes qui ont un effet accélérateur, la présence de molybdène réduit de manière significative la vitesse de dissolution de UO_2. En effet, plus de 200 minutes sont nécessaires pour atteindre la dissolution totale du solide UO_2/Mo contre 40 minutes pour le composé de référence UO_2. Le ralentissement de la vitesse de dissolution du composé UO_2/Mo est observé à partir d'une perte de masse relative en uranium d'environ 80 %. La vitesse de dissolution du solide UO_2/Mo, déterminée au cours des 100 premières minutes de l'expérience, atteint 38 ± 2 $mg.h^{-1}$, ce qui correspond à une valeur 4 fois plus faible que celle relevée pour UO_2 dans les mêmes conditions.

La Figure 60b représente l'évolution de la concentration en acide nitreux et en uranium au cours de la dissolution du solide UO_2/Mo. La concentration en acide nitreux est 10 à 20 fois plus faible que la concentration en uranium. Par ailleurs, la valeur maximale atteinte au cours de l'expérience (i.e. $6{,}6\times10^{-4}$ M) est nettement plus faible que celles mesurées lors de la dissolution des solides UO_2/Ru, UO_2/Rh, UO_2/Pd, et même inférieure à celle déterminée au cours de la dissolution du composé UO_2 de référence (i.e. $1{,}5\times10^{-3}$ M). La plus faible production d'acide nitreux au cours de la dissolution de la matrice UO_2 peut expliquer, à elle seule, la diminution de la vitesse de dissolution car elle traduit une diminution de la concentration en espèces autocatalytiques. Cette baisse de la production de HNO_2 semble toutefois reliée à la présence de Mo au sein du système. Si l'on s'intéresse aux potentiels standards du molybdène, ils sont tous inférieurs ou égaux à 0,075 V/ENH ($E°(MoO_3/Mo)$ = 0,075 V/ENH, $E°(MoO_2/Mo)$ = -0,152 V/ENH, $E°(Mo^{3+}/Mo)$ = -0,2 V/ENH) et ceux de l'acide

nitreux supérieurs à 0,98 V/ENH. Une réaction entre l'acide nitreux et le molybdène est donc thermodynamiquement possible.

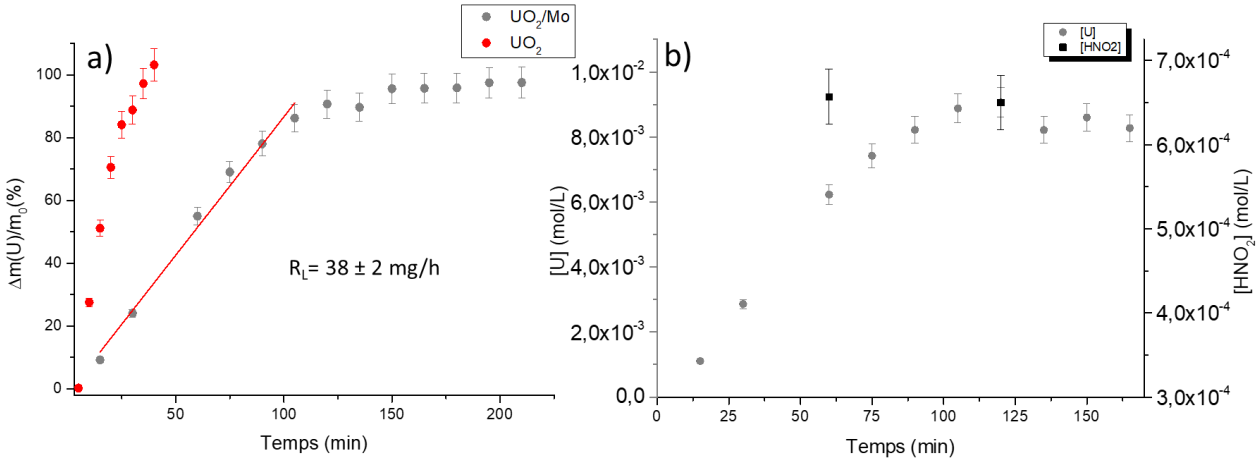


Figure 60 : évolution de la perte de masse relative en uranium obtenue lors de la dissolution de UO_2(●) et de UO_2/Mo (●) dans HNO_3 4 M à 80°C (a) et évolution de la concentration en uranium [U] et en acide nitreux [HNO_2] au cours de la dissolution de UO_2/Mo dans HNO_3 4 M et à 80°C (b).

La Figure 61 présente l'évolution de la perte de masse en molybdène au cours de la dissolution du solide UO_2/Mo dans HNO_3 4 M à 80°C. La vitesse de dissolution mesurée au cours des 120 premières minutes est 0,38 ± 0,02 mg.h^{-1}. Après 200 minutes et la dissolution totale de la matrice UO_2, la perte de masse relative en molybdène atteint 80 %. Dans nos conditions opératoires, 20 % du molybdène demeurent donc présents dans les résidus de la dissolution.

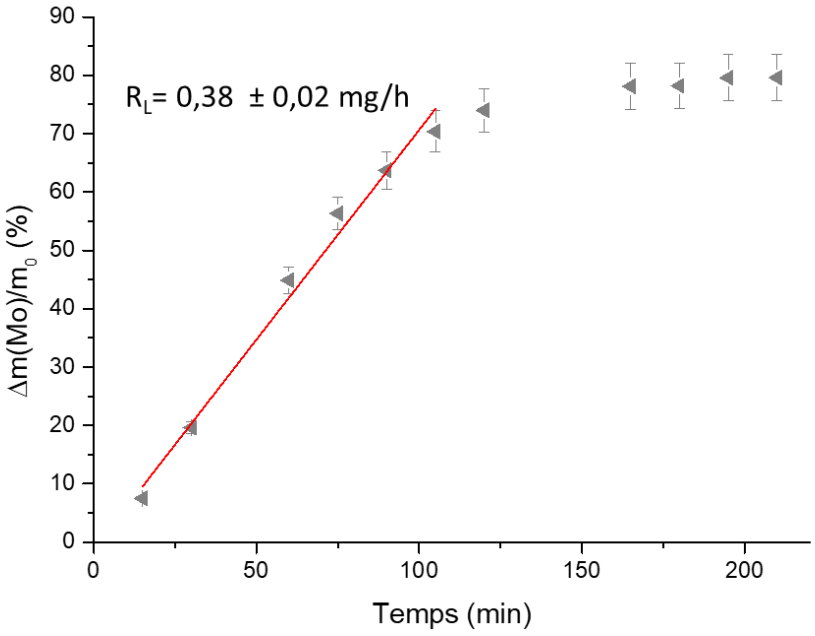


Figure 61 : évolution de la perte de masse relative en molybdène lors de la dissolution de UO_2/Mo dans HNO_3 4 M à 80°C.

6. Résumé des résultats obtenus et comparaison des systèmes

L'ensemble des résultats obtenus dans cette partie consacrée à l'étude de la cinétique de dissolution des composés modèles en conditions statiques et dans HNO_3 4 M à 80°C sont regroupés dans le Tableau 6.

Tableau 6 : résumé des principaux résultats obtenus lors des expériences de dissolution en conditions statiques dans HNO_3 4 M et à 80°C pour les différents systèmes étudiés.

Système étudié	Vitesse de dissolution (U) ($mg.h^{-1}$)	Vitesse de dissolution (EP, Mo) ($mg.h^{-1}$)	$[HNO_2]_{max}$ (M)	$\Delta m(EP)/m_0$ à dissolution totale de UO_2 (%)
UO_2	154 ± 11		$1,5\times10^{-3}$	
UO_2/Ru	306 ± 14	0,012 ± 0,001	$2,9\times10^{-3}$	0,45
UO_2/Rh	304 ± 25	0,28 ± 0,01	$2,5\times10^{-3}$	7,7
UO_2/Pd	375 ± 19	5,7 ± 0,3	$2,4\times10^{-3}$	90
UO_2/Mo	38 ± 2	0,38 ± 0,02	$6,6\times10^{-4}$	80

L'ensemble des résultats obtenus montre que la présence d'éléments platinoïdes (Ru, Rh, Pd) incorporés sous forme de particules métalliques au sein de la matrice UO_2 induit une augmentation de la vitesse de dissolution de UO_2 (d'un facteur 2 environ). Le mécanisme de dissolution en présence des particules métalliques d'éléments platinoïdes s'apparente au mécanisme autocatalytique connu pour UO_2 dans l'acide nitrique concentré. En effet, les concentrations en HNO_2, considéré comme un marqueur de la présence d'espèces autocatalytiques dans le milieu de dissolution, sont du même ordre de grandeur que celles mesurées lors de la dissolution de UO_2 de référence dans les mêmes conditions. D'autre part, même si ces concentrations sont légèrement supérieures, il n'est pas certain que cette augmentation soit directement liée à la présence des particules métalliques d'éléments platinoïdes. En effet, elle pourrait aussi traduire une variabilité du protocole de dissolution, notamment de la fréquence d'ouverture du réacteur de dissolution statique pour effectuer les prélèvements de solution. L'impact de ces ouvertures répétées se traduit notamment par un rapport molaire HNO_2/U en solution qui demeure bien inférieur à 1, comme prévu par les réactions bilans du mécanisme autocatalytique, y compris dans le cas du composé UO_2 de référence. Il n'est toutefois pas exclu que cette augmentation de la concentration en HNO_2 résulte d'une réaction entre l'acide nitrique et les particules métalliques, et dans ce cas l'impact des éléments Ru, Rh et Pd serait parfaitement comparable puisque les concentrations maximales en HNO_2 mesurées dans les différents milieux de dissolution sont identiques. L'impact sur la vitesse de dissolution de UO_2 est également similaire pour les trois éléments platinoïdes (ruthénium, rhodium et palladium).

Contrairement aux éléments platinoïdes, le molybdène présente un effet inhibiteur marqué sur la dissolution de UO_2. En effet, la matrice UO_2 se dissout 4 fois moins vite en présence de molybdène. D'autre part, la présence de molybdène semble avoir une nette

influence sur la production d'acide nitreux puisque les concentrations mesurées au cours de la dissolution du composé UO_2/Mo sont bien plus faibles que celles déterminées au cours de la dissolution de UO_2 de référence dans les mêmes conditions. La présence de cet élément pourrait donc avoir un impact sur l'une ou l'autre des étapes permettant la production de l'espèce autocatalytique. La diminution de la concentration en catalyseur expliquerait le ralentissement de la dissolution de la matrice UO_2.

D'autre part, le comportement des quatre éléments dans HNO_3 4 M et à 80°C diffère fortement. Le ruthénium est l'élément qui se dissout le plus lentement dans ces conditions. Le rhodium et le molybdène, présentent des vitesses de dissolution comparables et environ 20 à 30 fois plus élevées que celle du ruthénium. Enfin, le palladium présente la vitesse de dissolution la plus forte, 475 fois plus élevée que celle du ruthénium. Cette différence de durabilité chimique se traduit par une répartition différente des éléments entre la phase aqueuse et les résidus de dissolution alors que la dissolution de la matrice UO_2 est totale. En effet, 99,6% du ruthénium, 92,3 % du rhodium, 20 % du molybdène et seulement 10 % du palladium se retrouvent sous forme de résidus de dissolution. On peut donc supposer que si ces éléments sont introduits simultanément sous la forme de particules d'alliage métallique au sein de la matrice UO_2, la composition des résidus de dissolution va fortement diverger de la composition de départ à l'issue de la dissolution de la matrice. Cependant la composition des résidus de dissolution varie selon une multitude de paramètres (taux de combustion, type de réacteur, composition du combustible, etc…). Les résultats extraits de la littérature [56, 60–63] sont présentés dans le Tableau 7

Tableau 7: proportions des éléments platinoïdes avant et après dissolution de différents combustibles usés [56, 60–63].

élément	Avant dissolution (% massique au sein des particules dans le combustible usé)	Après dissolution (% massique au sein des résidus)
Mo	41 – 45	10 – 20
Ru	30 – 32	30 – 50
Pd	17 – 23	6 – 10
Rh	5 – 9	1 – 8

D'après les résultats présentés dans le Tableau 7, on peut constater que le molybdène et le palladium se dissolvent plus rapidement que les autres éléments, puisque leur teneur dans les résidus de dissolution est inférieure à celle déterminée au sein des particules métalliques avant dissolution. Dans une moindre mesure, la fraction massique en rhodium au sein des résidus est également inférieure à celle déterminée au sein des particules métalliques avant dissolution. En revanche, la fraction massique en ruthénium augmente, ce qui suggère que cet élément se dissout nettement moins rapidement que les autres. Ces observations sont cohérentes avec les résultats obtenus pour les composés modèles simplifiés dans le cadre de ce travail

Pour conclure, les éléments platinoïdes influencent de manière positive la dissolution de UO_2 tout en présentant des comportements différents dans le milieu de dissolution et sans modifier de façon drastique la production de l'espèce autocatalytique. Leur présence ne serait donc pas problématique vis-à-vis de la cinétique de dissolution de la matrice UO_2, mais génèrerait des résidus solides (en particulier le ruthénium et le rhodium). Le molybdène a un impact négatif sur la cinétique de dissolution de UO_2 qui pourrait s'expliquer par son rôle dans l'une ou l'autre des étapes conduisant à la formation de l'espèce autocatalytique. Cet élément est donc doublement problématique pour le retraitement des combustibles usés puisqu'il ralentit la vitesse de dissolution de la matrice UO_2 et génère des résidus solides.

Les expériences décrites dans cette partie n'ont pas permis de souligner clairement l'impact de la présence des éléments platinoïdes sur la production de l'acide nitreux. En effet, le rapport équimolaire entre l'uranium et l'acide nitreux normalement attendu lors de la dissolution autocatalytique de UO_2 en milieu acide nitrique concentré n'est pas respecté. Ce résultat est potentiellement imputable au protocole de dissolution employé. En effet, le fait d'ouvrir le réacteur de dissolution à intervalles de temps réguliers permet aux NOx produits de s'échapper et perturbe les équilibres réactionnels. Ainsi, s'il apparait clairement que les 3 éléments platinoïdes ont un effet catalytique sur la dissolution de UO_2, l'hypothèse émise par Cordara concernant la réduction de HNO_3 en HNO_2 par les particules métalliques ne peut pas être vérifiée. Afin de pallier aux inconvénients du dispositif statique, nous avons donc procédé à des expériences en mode dynamique qui ont permis d'éviter l'échappement des NOx au cours des tests de dissolution

b) Dissolution en mode dynamique

Cette partie est consacrée à l'étude de la dissolution des composés modèles à base de UO_2 dans HNO_3 4 M à 80°C et en conditions dynamiques (fort renouvellement de la solution). Pour rappel, le débit d'alimentation du réacteur est de 120 $mL.h^{-1}$ imposant un temps de séjour de la solution dans le réacteur de 12,5 min. Les vitesses de dissolution déterminées en conditions statiques ont servi au dimensionnement de ces expériences

1. Système UO_2 de référence

La Figure 62a représente la perte de masse relative en uranium relevée lors de la dissolution du composé de référence UO_2. 90 % de l'échantillon de UO_2 sont dissous en 80 minutes. L'évolution de la perte de masse relative est linéaire au cours de cette période, puis un ralentissement de la dissolution est observé jusqu'à atteindre 93 % de perte de masse relative à l'interruption de l'expérience. La vitesse de dissolution déterminée au cours des 80 premières minutes atteint 33 ± 1 $mg.h^{-1}$.

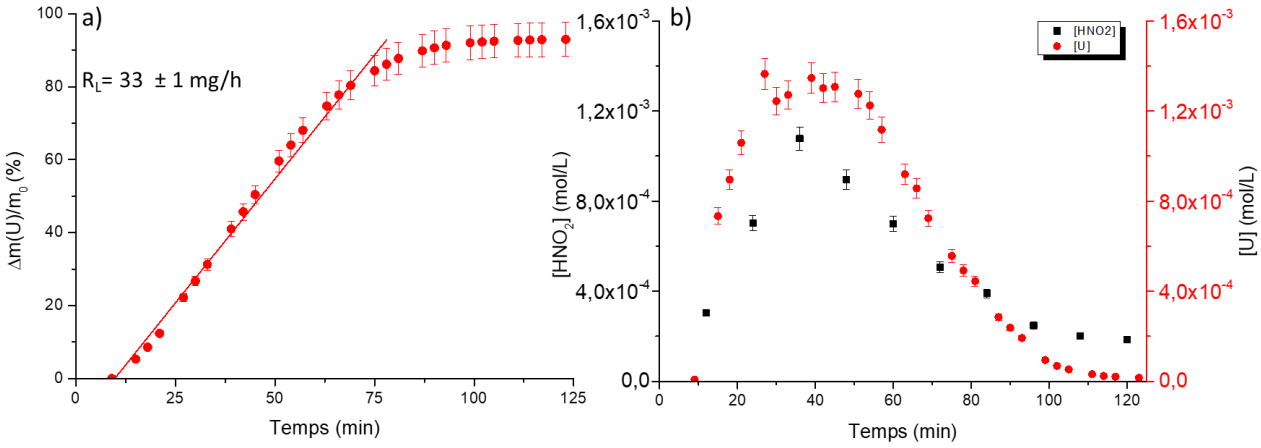


Figure 62 : évolution de la perte de masse relative en uranium obtenue lors de la dissolution de UO_2 dans HNO_3 4 M, à 80°C en conditions dynamiques (a) et des concentrations en U et en HNO_2 (b).

La Figure 62b montre l'évolution des concentrations en acide nitreux et en uranium dans la solution de dissolution collectée en sortie de réacteur. Sur cette figure, nous pouvons remarquer que le rapport molaire entre l'uranium et l'acide nitreux est très proche de l'unité, ce qui est en accord avec les données de la littérature [71,73,76,89,90,92] pour le mécanisme de dissolution autocatalytique de UO_2 en milieu acide nitrique.

Ainsi, le protocole de dissolution en mode dynamique qui permet d'éviter l'ouverture régulière du réacteur de dissolution ne perturbe pas les équilibres entre les espèces azotées présentes dans le milieu de dissolution. D'autre part, le fort renouvellement de la solution évite l'accumulation des espèces à l'interface solide/solution dans une couche de diffusion et assure l'homogénéité de la solution. Dans ces conditions, il est possible de vérifier que le mécanisme autocatalysé est bien celui décrit par l'équation bilan proposée chapitre 1 :

$$UO_2(s) + 3\ HNO_{3\,(aq)} \rightarrow UO_2(NO_3)_{2(aq)} + HNO_{2(aq)} + H_2O \qquad (4)$$

La seconde observation concerne la valeur de la vitesse de dissolution obtenue. En effet la vitesse de dissolution de UO_2 déterminée en conditions dynamiques est 4,6 fois plus faible que celle obtenue en conditions statiques (i.e. 33 ± 1 contre 154 ± 11 $mg.h^{-1}$) et ce alors que la concentration en acide nitreux au sein du milieu de dissolution est supérieure. Cette différence de vitesse de dissolution a été attribuée à l'impact de la surface spécifique des deux échantillons employés. La Figure 63 regroupe des images MEBE des deux échantillons dissous. La Figure 63a correspond à l'échantillon dissous en conditions dynamiques qui présente une densité géométrique de 95 %. La Figure 63b représente l'échantillon dissous en conditions statiques qui possède une densité géométrique de 89 %. Sur ces micrographies, on peut constater que la taille des grains au sein des deux échantillons de UO_2 est comparable, mais que l'échantillon de plus faible densité géométrique présente des pores plus nombreux. La présence de pores modifie la surface spécifique de l'échantillon, et donc l'aire de l'interface solide/solution. La différence de microstructure des 2 échantillons employés peut donc se

traduire par des vitesses de dissolution différentes. Dans la littérature, Taylor [73] présente les résultats d'une expérience de dissolution de UO_2 dans des conditions similaires (HNO_3 4 M à 80°C). La vitesse de dissolution normalisée obtenue par Taylor est de 1 $mg.cm^{-2}.min^{-1}$. En normalisant les vitesses de dissolution déterminées dans ce travail par la surface géométrique des échantillons (une demi pastille possède une surface de 0,5 cm^2), on obtient une vitesse de 1,10 ± 0,03 $mg.cm^{-2}.min^{-1}$ pour l'expérience réalisée en conditions dynamiques avec l'échantillon plus dense, contre 5,1 ± 0,4 $mg.cm^{-2}.min^{-1}$ pour l'expérience réalisée en conditions statiques avec l'échantillon moins dense. Ainsi la vitesse de dissolution normalisée par la surface géométrique de l'échantillon le moins dense est supérieure à celle obtenue par Taylor dans les mêmes conditions, alors que la valeur obtenue en conditions dynamiques pour l'échantillon le plus dense est en très bon accord avec la valeur issue de la littérature. Ce résultat montre que la normalisation par la surface géométrique de la pastille n'est pas valable dans le cas d'échantillons dont la densité est inférieure à 95 % et qu'une autre méthode doit être employée pour estimer l'aire de l'interface solide/solution.

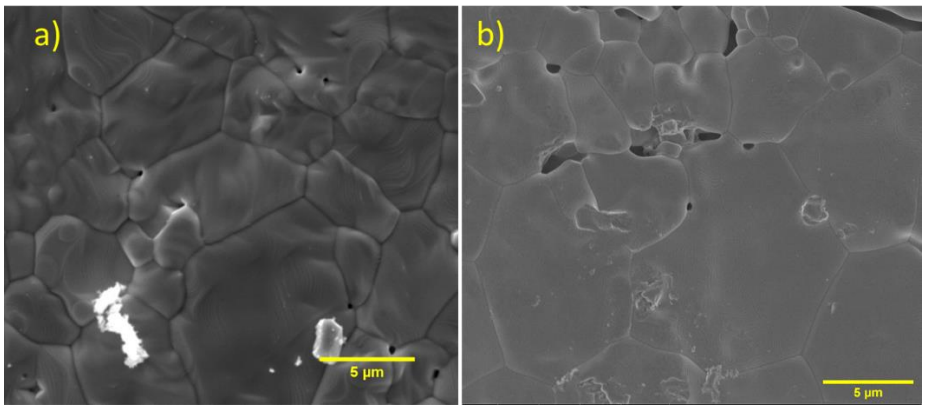


Figure 63 : micrographies obtenues par MEBE des échantillons de UO_2 dissous en conditions dynamiques (a) et statiques (b) dans HNO_3 4 M à 80°C.

2. Système UO_2/Ru

Les mêmes conditions d'expérimentation sont appliquées pour procéder à la dissolution du composé modèle incorporant 3 % mol. de ruthénium. Les résultats de la dissolution de ce solide sont comparés à ceux obtenus pour l'échantillon de UO_2 de référence sur la Figure 64a. Ils montrent que la présence de ruthénium conduit à une augmentation significative de la vitesse de dissolution de UO_2. En effet, la perte de masse relative obtenue pour le composé modèle UO_2/Ru est de 90 % au bout de 40 minutes, contre 80 minutes pour l'échantillon UO_2 de référence. La vitesse de dissolution du solide UO_2/Ru mesurée au cours des 40 premières minutes atteint 134 ± 8 $mg.h^{-1}$, valeur environ 4 fois supérieure à celle relevée pour l'échantillon UO_2 de référence. Cette valeur est également inférieure à celle déterminée en conditions statiques (306 ± 14 $mg.h^{-1}$). Ainsi, en présence de particules métalliques de ruthénium, le mode de dissolution utilisé semble influencer la vitesse de dissolution de UO_2.

La Figure 64b représente la variation de la concentration en uranium et en acide nitreux tout au long de l'expérience de dissolution du composé modèle UO_2/Ru. Il apparait que l'acide

nitreux et l'uranium sont présents en concentrations équimolaires tout au long de la dissolution contrairement à ce qui a été observé en mode statique.

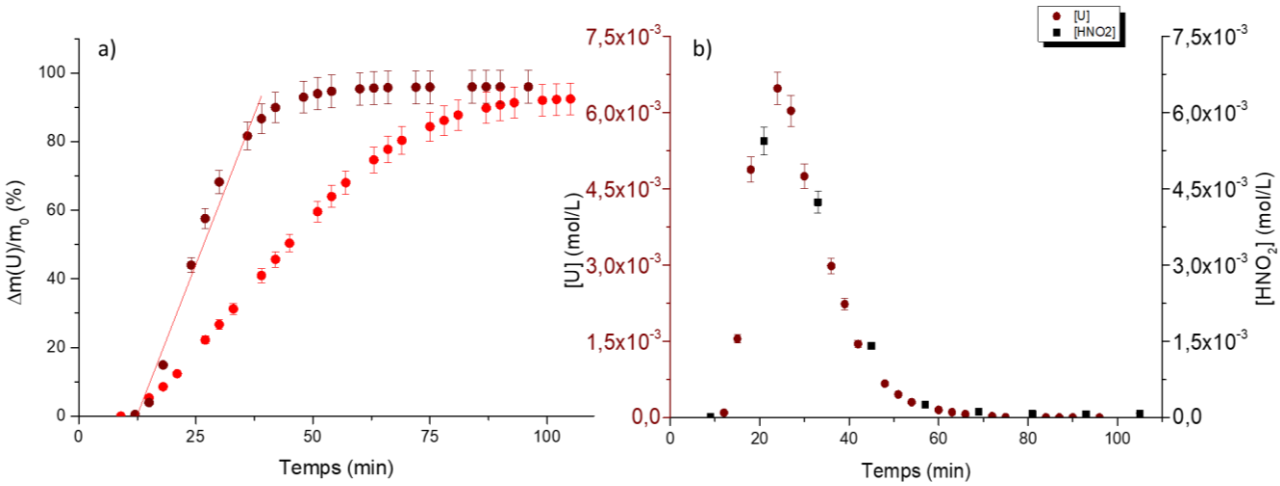


Figure 64 : évolution de la perte de masse relative en uranium obtenue lors de la dissolution de UO_2 (●) et de UO_2/Ru (●) dans HNO_3 4 M, à 80°C en conditions dynamiques (a) et évolution des concentrations en uranium et en HNO_2 (b).

Dans le même temps, nous avons procédé à l'analyse du ruthénium en solution. La Figure 65 représente l'évolution de la perte de masse relative en ruthénium calculée à partir des mesures de concentrations réalisées dans l'effluent en sortie de réacteur. La perte de masse relative en ruthénium à l'issue de l'expérience atteint environ 75 %, valeur nettement supérieure à celle relevée en mode statique. Cependant, il est important de noter que les échantillons n'ont pas pu être filtrés dans ces conditions compte tenu de la cadence de collecte des échantillons. Sachant que la taille des particules de ruthénium au sein du composé UO_2/Ru est de l'ordre d'une dizaine de nanomètres, il est tout à fait possible que les particules soient sorties du réacteur et que le ruthénium dosé demeure présent sous forme métallique (et non sous une forme soluble). La vitesse de dissolution du ruthénium déterminée à partir de ces résultats demeure faible, à savoir 0,041 ± 0,001 $mg.h^{-1}$.

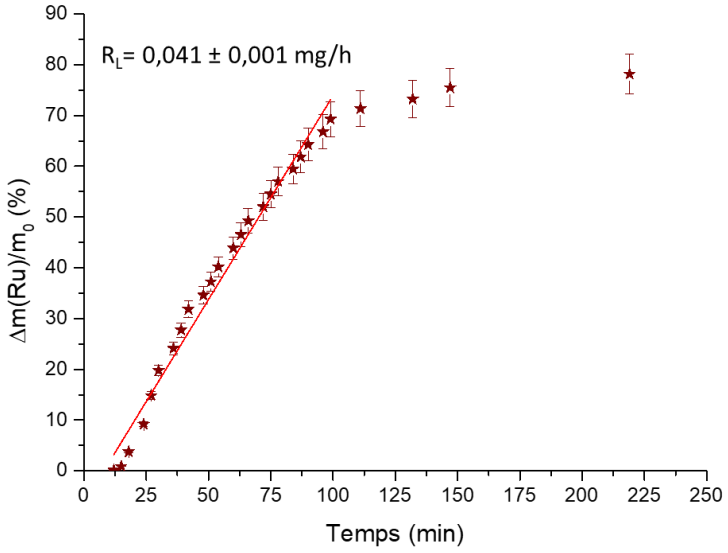


Figure 65 : évolution de la perte de masse relative en ruthénium obtenue lors de la dissolution de UO_2/Ru dans HNO_3 4 M à 80°C en conditions dynamiques.

3. Système UO_2/Rh

La dissolution en conditions dynamiques dans HNO_3 4 M à 80°C a été réalisée sur un composé modèle de UO_2 incorporant 3 % mol. de rhodium. La Figure 66a représente l'évolution de la perte de masse relative en uranium du composé UO_2/Rh comparée à celle obtenue pour UO_2 dans les mêmes conditions. Pour les deux composés modèles, la perte de masse relative en uranium atteint 85 % au bout de 80 minutes. Deux régimes cinétiques distincts sont observables pour le solide UO_2/Rh. Entre 10 et 50 minutes, le solide UO_2/Rh se dissout moins rapidement que l'échantillon UO_2 de référence, puis la vitesse de dissolution augmente et les deux courbes se rejoignent au bout de 80 minutes. Néanmoins, la vitesse de dissolution du composé UO_2/Rh déterminée entre 10 et 80 minutes de dissolution (i.e. 70 ± 3 $mg.h^{-1}$) est en moyenne 2 fois plus élevée que celle de UO_2 de référence (Tableau 9). L'allure de la courbe est due à une masse 2,3 fois plus élevé de UO_2/Rh. La vitesse de dissolution du composé UO_2/Rh obtenue en conditions dynamiques est inférieure d'un facteur 4 environ à celle déterminée en conditions statiques (i.e. 304 ± 25 $mg.h^{-1}$).

La Figure 66b représente la concentration en HNO_2 et en uranium au cours de la dissolution du composé UO_2/Rh. Sur cette figure, il apparaît que les concentrations en uranium et en acide nitreux sont équivalentes au cours des 50 premières minutes. Puis, entre 50 et 80 minutes la concentration en HNO_2 reste constante et proche de 2×10^{-3} M, tandis que celle de l'uranium en solution continue d'augmenter jusqu'à atteindre 4×10^{-3} M. Cette observation montre que le régime autocatalytique de dissolution de UO_2 est instauré dès le début de la dissolution, mais qu'un autre mécanisme lié à la présence de rhodium ne permet d'accélérer la dissolution du solide à partir de 50 minutes sans production d'acide nitreux supplémentaire.

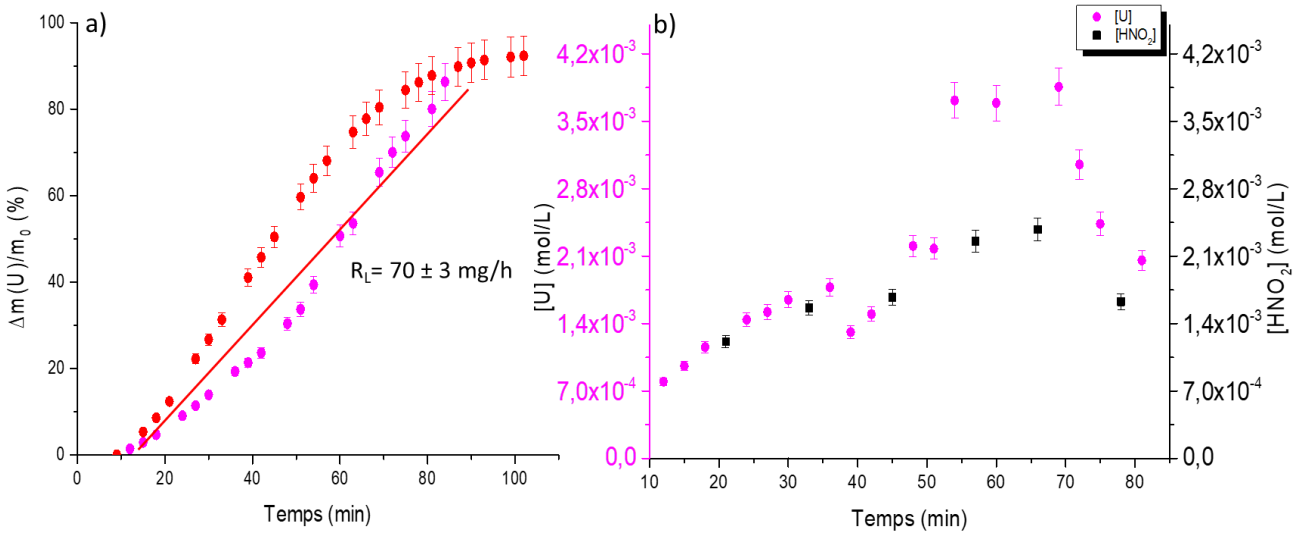


Figure 66 : évolution des pertes de masse relatives en uranium obtenues lors de la dissolution de UO_2 (●) et de UO_2/Rh (●) dans HNO_3 4 M, à 80°C en conditions dynamiques (a) et évolution des concentrations en uranium et en HNO_2 correspondantes (b).

La Figure 67 représente la perte de masse relative en rhodium déterminée au cours de cette expérience de dissolution. Cette figure montre que le rhodium se dissout de manière constante au cours de la dissolution. La perte de masse relative en rhodium atteint 0,15 % à la fin de l'expérience. La vitesse de dissolution du rhodium obtenue en conditions dynamiques atteint 0,0020 ± 0,0001 mg.h^{-1}. Pour rappel, en conditions statiques, celle-ci était de 0,28 ± 0,01 mg.h^{-1}, valeur 140 fois supérieure à celle relevée ici. Une telle différence de vitesses semble indiquer que les particules de Rh sont sorties du réacteur de dissolution statique lors de la prise d'échantillon. Cette différence de comportement, en conditions dynamiques, est attribuée à la différence de taille des particules dans les composés modèles UO_2/Ru et UO_2/Rh (respectivement 9 ± 4 nm et 45 ± 20 nm) ; les particules de rhodium étant retenues lors de la filtration de l'échantillon.

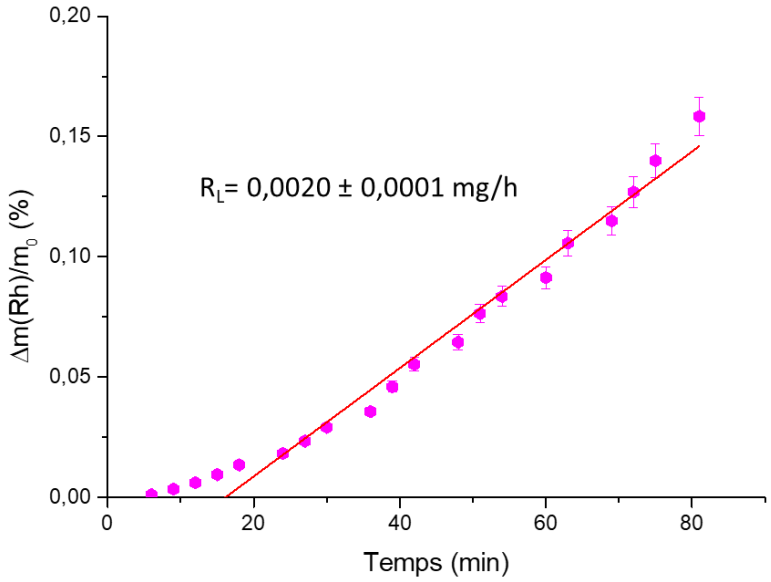


Figure 67 : évolution de la perte de masse relative en rhodium obtenue lors de la dissolution de UO_2/Rh dans HNO_3 4 M à 80°C en conditions dynamiques.

4. Système UO_2/Pd

La même expérience a été menée pour le composé modèle de UO_2 incorporant 3 % mol. de palladium. La Figure 68a représente l'évolution de la perte de masse relative en uranium déterminée au cours de l'expérience de dissolution dynamique dans HNO_3 4 M à 80°C. L'allure de la courbe de dissolution du solide UO_2/Pd s'apparente fortement à celle du solide UO_2/Rh. A nouveau, deux régimes cinétiques se succèdent. Au cours du premier régime, i.e. entre 0 et 20 minutes, la vitesse de dissolution du composé UO_2/Pd est faible et demeure inférieure à celle de UO_2 de référence. Puis, la vitesse augmente entre 20 et 80 minutes et la perte de masse relative en uranium du composé UO_2/Pd dépasse celle de UO_2 pour atteindre 90 % au bout de 80 minutes de dissolution. La vitesse de dissolution du composé UO_2/Pd déterminée entre 20 et 80 minutes vaut 57 ± 2 $mg.h^{-1}$. Cette vitesse est légèrement supérieure à celle relevée pour l'échantillon UO_2 de référence dans les mêmes conditions. Cette vitesse est en revanche nettement plus faible que celle déterminée en conditions statiques (375 ± 19 $mg.h^{-1}$).

La Figure 68b représente l'évolution de la concentration en acide nitreux et en uranium au cours de cette expérience. La concentration en acide nitreux est tout d'abord égale à celle de l'uranium comme attendu pour le mécanisme autocatalytique de dissolution de UO_2 en milieu acide nitrique. Puis, à partir de 45 minutes, la concentration en HNO_2 devient plus faible que la concentration en uranium, alors que la vitesse de dissolution du composé UO_2/Pd demeure élevée. L'acide nitreux présent joue donc un rôle dans la catalyse de la dissolution de UO_2 mais, tout comme pour le système UO_2/Rh, il semble que la présence de palladium ait un impact supplémentaire sur la vitesse de dissolution de la matrice UO_2.

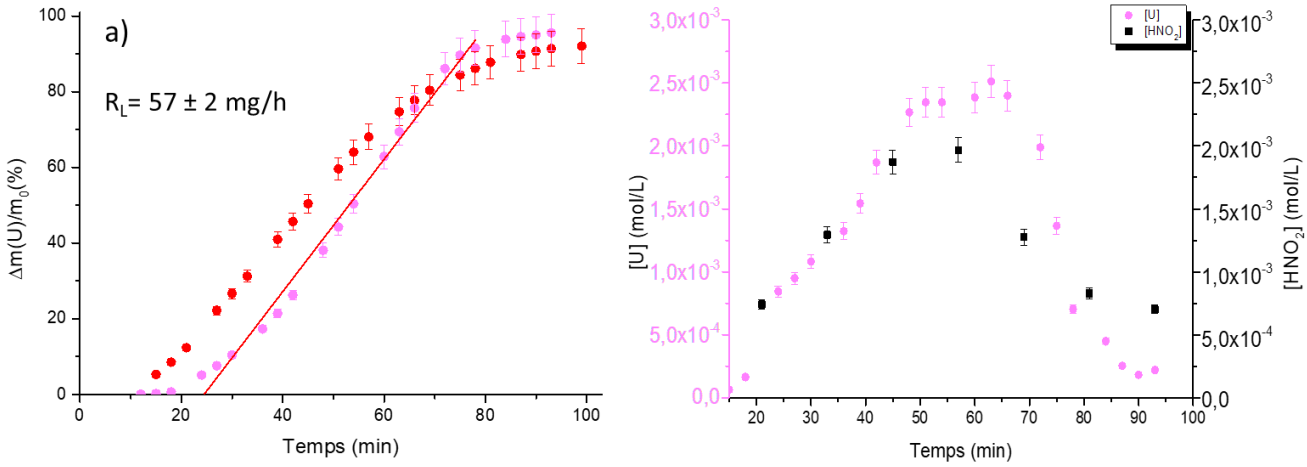


Figure 68 : évolution des pertes de masse relatives en uranium obtenues lors de la dissolution de UO_2 (●) et de UO_2/Pd (●) dans HNO_3 4 M, à 80°C en conditions dynamiques (a) et évolution des concentrations en uranium et en HNO_2 correspondantes (b).

Comme pour les systèmes précédents, l'analyse de l'élément platinoïde en solution a été réalisée. La Figure 69 représente l'évolution de la perte de masse relative en palladium déterminée au cours de cette expérience. L'allure en « S » de la courbe obtenue s'apparente à celle de l'uranium. La perte de masse relative en palladium est importante et atteint 85 % à la fin de l'expérience. La vitesse de dissolution du palladium déterminée dans la partie linéaire de la courbe obtenue en conditions dynamiques (i.e. 0,869 ± 0,023 $mg.h^{-1}$) est environ 7 fois plus faible que celle relevée en conditions statiques.

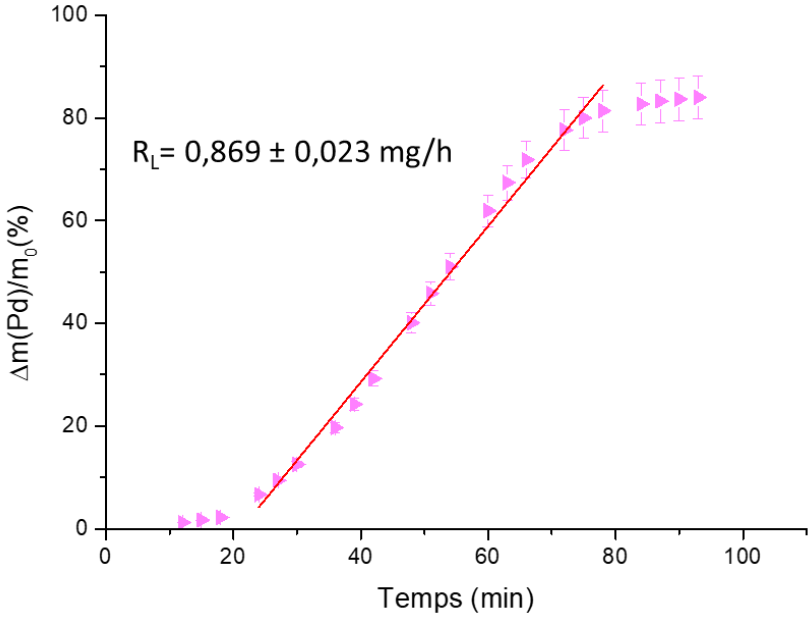


Figure 69 : évolution de la perte de masse relative en palladium obtenue lors de la dissolution de UO_2/Pd dans HNO_3 4 M à 80°C en conditions dynamiques

5. Système UO_2/Mo

La dissolution en conditions dynamiques du composé modèle de UO_2 incorporant 3 % mol. de molybdène a été réalisée dans HNO_3 4 M à 80°C. La Figure 70a représente l'évolution de la perte de masse relative en uranium. Les résultats obtenus indiquent que la présence de molybdène ralentit la dissolution de la matrice UO_2. Cette observation a également été entreprise pour la dissolution en conditions statiques. La vitesse de dissolution du solide UO_2/Mo est constante au cours des 110 premières minutes et atteint 25 ± 1 $mg.h^{-1}$. Sur cette période, l'impact lié à la présence du molybdène sur la cinétique de dissolution de la matrice UO_2 est donc faible (pour rappel, la vitesse de dissolution du composé UO_2 de référence est de 33 $mg.h^{-1}$ dans les mêmes conditions), mais celui-ci s'accentue par la suite. En effet, au-delà de 110 minutes (i.e. 75 % de perte de masse relative) et jusqu'à la fin de l'expérience, la vitesse diminue (6,1± 0,3 $mg.h^{-1}$). La dissolution complète de la matrice UO_2 n'est pas atteinte à la fin de l'expérience. Contrairement aux autres systèmes incorporant les éléments platinoïdes, les vitesses de dissolution du composé UO_2/Mo, déterminées en conditions statiques et dynamiques, demeurent proches.

La Figure 70b montre les évolutions des concentrations en acide nitreux et en uranium déterminées au cours de cette expérience. Au cours des 110 premières minutes de dissolution, la concentration en acide nitreux est supérieure ou égale à celle de l'uranium. Au-delà de cette période, la concentration en uranium devient inférieure à la concentration en acide nitreux. Ces résultats montrent qu'au cours des 110 premières minutes de dissolution, le mécanisme autocatalytique de dissolution de UO_2 en milieu nitrique n'est pas perturbé par la présence du molybdène. En revanche, dans un second temps, et bien que la concentration en acide nitreux demeure élevée, la vitesse de dissolution du composé UO_2/Mo chute.

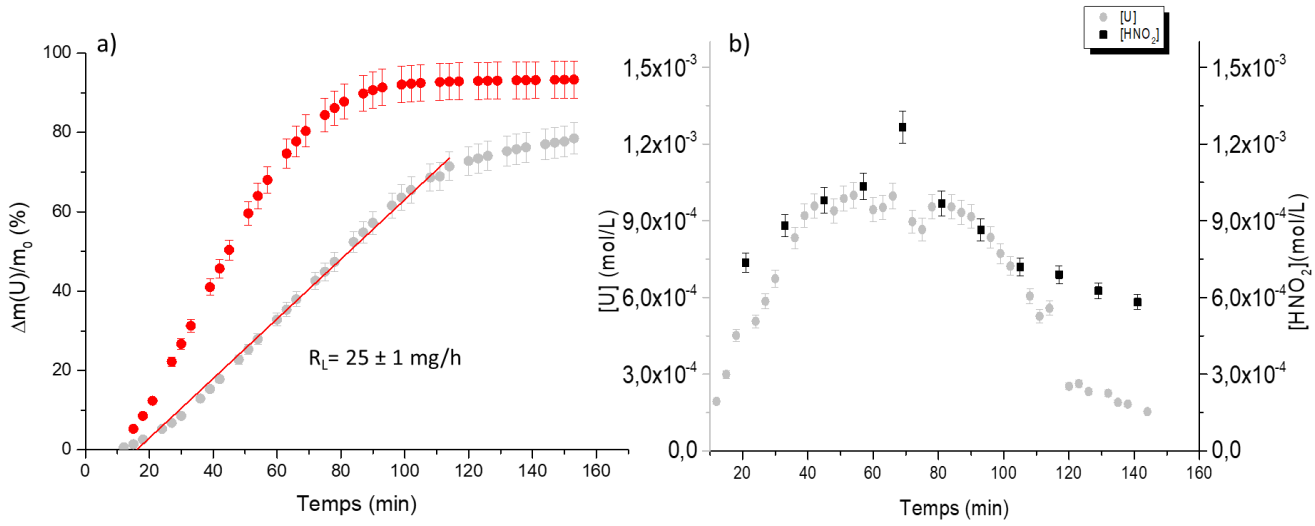


Figure 70 : évolutions des pertes de masse relatives en uranium obtenues lors de la dissolution de UO_2 (●) et de UO_2/Mo (●) dans HNO_3 4 M, à 80°C en conditions dynamiques (a) et évolution des concentrations en uranium et en HNO_2 correspondantes(b).

La Figure 71 représente l'évolution de la perte de masse relative en molybdène déterminée au cours de la dissolution du composé UO_2/Mo. L'allure de cette courbe s'apparente fortement à celle obtenue pour l'uranium. Au cours des 110 premières minutes, la vitesse de dissolution du Mo est constante et vaut 0,257 ± 0,003 $mg.h^{-1}$, puis celle-ci diminue. La vitesse de dissolution du Mo déterminée en mode dynamique au cours des 110 premières minutes est inférieure d'un facteur 1,5 à celle déterminée en conditions statiques.

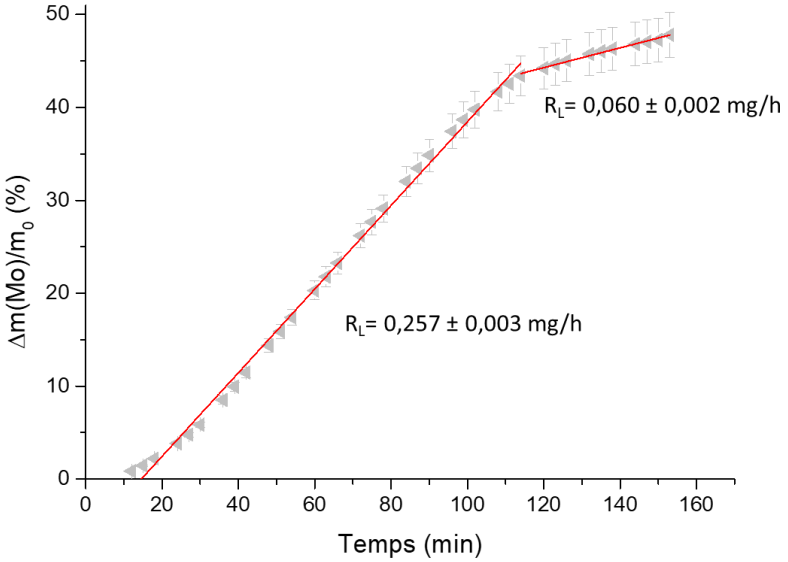


Figure 71 : évolution de la perte de masse relative en molybdène obtenue lors de la dissolution de UO_2/Mo dans HNO_3 4 M à 80°C en conditions dynamiques.

6. Conclusion sur les différentes conditions de dissolution

Dans cette partie du manuscrit, nous avons déterminé les vitesses de dissolution des composés modèles à base de UO_2 incorporant 3 % molaires d'élément platinoïde ou de molybdène dans HNO_3 4 M et à 80°C en utilisant à la fois des conditions statiques et dynamiques. Les différentes vitesses de dissolution obtenues sont regroupées dans le Tableau 8.

En premier lieu, l'examen du Tableau 8 montre que les vitesses de dissolution obtenues en conditions statiques sont plus élevées pour tous les systèmes que celles obtenues en conditions dynamiques. Pourtant, la concentration d'acide nitreux mesurée dans la solution homogène est inférieure à celle mesurée en conditions dynamiques. Ce résultat pourrait traduire d'une part, l'existence d'une couche limite de diffusion à l'interface solide/solution favorable à l'accumulation d'espèce auto-catalytique et d'autre part, des perturbations des équilibres entre les phases aqueuse et gazeuse. En conditions dynamiques, le rapport molaire uranium/acide nitreux est proche de 1 pour tous les systèmes étudiés. Dans ces conditions, la stœchiométrie des réactions bilans traduisant le mécanisme autocatalytique

de la dissolution de UO_2 en milieu acide nitrique est respectée. Ce résultat suggère que la cinétique de la réaction globale est contrôlée par la réaction chimique à l'interface solide/solution et non par des étapes de transport diffusionnel. Ainsi, les conditions dynamiques choisies permettent de mieux maitriser la composition chimique du milieu réactionnel et perturbent nettement moins les équilibres entre les espèces aqueuses et les espèces gazeuses.

Compte tenu de ce qui vient d'être formulé, et sachant que la microstructure de l'échantillon de UO_2 dissout en conditions dynamiques se rapproche davantage de celle des autres composés modèles préparés, l'impact de l'incorporation des éléments sous forme de particules métalliques sur la cinétique de dissolution de la matrice UO_2 doit être évaluée plutôt sur la base des vitesses déterminées en conditions dynamiques.

Tableau 8 : récapitulatif des vitesses de dissolution déterminées en conditions statiques et dynamiques pour les différents composés modèles et comparaison avec le système UO_2 de référence.

Système	UO_2	UO_2/Ru	UO_2/Rh	UO_2/Pd	UO_2/Mo
Statique					
m_0 (mg)	61	74,1	83,5	88,9	82,7
R_L(U) (mg.h^{-1})	154 ± 11	306 ± 14	304 ± 25	375 ± 19	38 ± 2
R_L(EP, Mo) (µg.h^{-1})		12 ± 1	280 ± 10	5700 ± 300	380 ± 20
$R_L(UO_2/EP, Mo) / R_L(UO_2)$		1,98	1,97	2,43	0,25
Dynamique					
m_0 (mg)	45	74,7	107,4	63,5	64,5
R_L(U) (mg.h^{-1})	33 ± 1	134 ± 8	70 ± 3	57 ± 2	25 ± 1
R_L(EP, Mo) (µg.h^{-1})		41 ± 1*	2,0 ± 0,1	870 ± 20	257 ± 3
$R_L(UO_2/EP, Mo) / R_L(UO_2)$		4,06	2,12	1,72	0,75
Densité (%)	94 ± 1	95 ± 1	92 ± 1	90 ± 1	95 ± 1
Tailles des particules (nm)		9 ± 4	45 ± 20	203 ± 50	45 ± 19
R_L(statique) / R_L(dynamique)	4,6	2,3	4,3	6,6	1,52

**échantillon non filtré avant analyse → vitesse anormalement élevée*

Concernant la dissolution des éléments platinoïdes, deux comportements sont visibles sur les résultats des dissolutions. Tout d'abord, pour le ruthénium et le rhodium, on observe une faible vitesse de dissolution de ces 2 composés. De plus, ces deux systèmes sont les systèmes pour lesquels les effets catalytiques sont les plus prononcés (facteur 4,06 et 2,12 respectivement). Dans un second temps, on observe pour les systèmes incorporant du palladium et du molybdène une dissolution de ces éléments. En effet, plus de 80% du palladium et plus de 45% du molybdène sont dissous lors de ces expériences. Cependant, le comportement de ces éléments est différent sur la dissolution de UO_2. En effet, le palladium présente un effet catalytique sur la dissolution de UO_2 tandis que le molybdène conduit à un effet inhibiteur. De telles tendances à induire des effets catalytiques dans le cas des éléments platinoïdes et inhibiteurs dans le cas du molybdène sont relevées quelles que soient les

conditions de dissolution (statique ou dynamique). Néanmoins, il convient de souligner que l'effet inhibiteur du molybdène est exacerbé en conditions statiques, car la vitesse de dissolution de UO_2 est rapide et l'effet catalytique des éléments platinoïdes est par conséquent moins visible.

III. Suivi operando de la dissolution des composés modèles

Après avoir réalisé les tests de dissolution à l'échelle macroscopique, lesquels nous ont permis de déterminer les vitesses de dissolution des différents composés modèles, nous nous sommes intéressés à l'évolution de l'interface solide/solution en cours de dissolution. L'objectif de ces observations réalisées à l'échelle microscopique par microscopie électronique à balayage en mode environnemental (MEBE) a été de visualiser le comportement des particules d'élément platinoïde et de molybdène et d'évaluer l'impact de leur présence sur l'évolution microstructurale des grains de UO_2.

a) Influence du protocole de suivi operando sur la cinétique de dissolution

Les tests de dissolution réalisés en mode statique ont permis de définir une durée optimale entre deux observations pour chaque échantillon. Au cours du suivi operando par MEBE, des prélèvements de solution ont également été réalisés afin de calculer les pertes de masse relatives du composé modèle et de les comparer avec celles relevées dans les mêmes conditions en absence de suivi. La Figure 72 regroupe les résultats obtenus en présence ou en absence de suivi operando lors de la dissolution de chaque composé modèle.

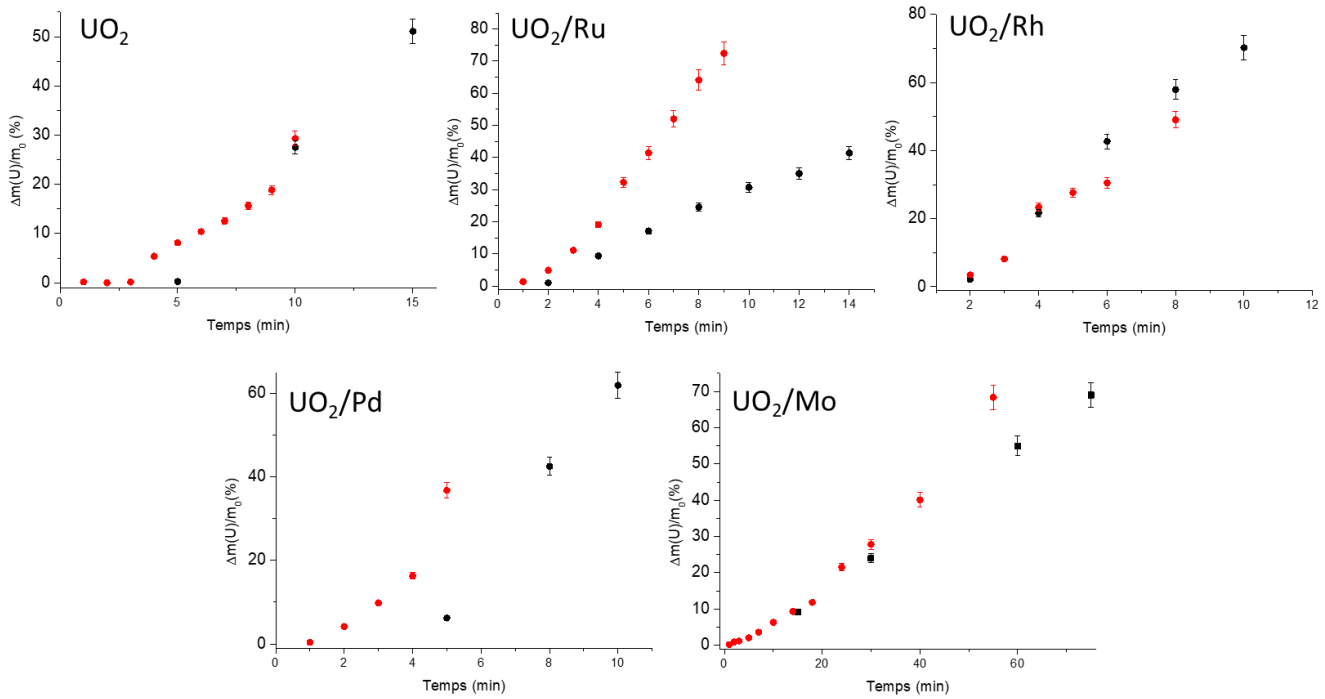


Figure 72 : évolutions des pertes de masse relatives relevées pour les différents systèmes modèles avec (●) et sans (●) suivi operando de dissolution (HNO_3 4 M à 80°C).

Les résultats présentés sur cette figure montrent que les sorties répétées de l'échantillon du milieu de dissolution perturbent peu la cinétique de dissolution, à l'exception du composé UO_2/Ru. Le Tableau 9 regroupe les vitesses de dissolution déterminées au cours des expériences réalisées en mode statique avec et sans suivi operando. Pour la plupart des composés modèles et compte tenu des incertitudes expérimentales, les vitesses de dissolution ne sont pas significativement modifiées par la mise en place du protocole de suivi operando. Ces résultats diffèrent des observations effectuées par Dalger [108] qui a constaté un léger ralentissement de la cinétique de dissolution de $Th_{0,25}U_{0,75}O_2$ dans HNO_3 2 M à température ambiante lors du suivi operando en raison de l'interruption momentanée de la dissolution, sans modification du mécanisme de dissolution. En revanche, Cordara [8] n'a pratiquement observé aucun changement de vitesse lors du suivi operando de la dissolution d'une pastille de UO_2 incorporant 3 % mol. d'éléments platinoïdes dans HNO_3 0,1 M à 60°C.

Dans le cas du solide UO_2/Ru, le suivi operando de la dissolution présente un impact non négligeable sur la vitesse de dissolution. En effet, la vitesse de dissolution déterminée au cours de l'expérience avec suivi est environ trois fois supérieure à celle déterminée en l'absence de suivi. Différents facteurs expérimentaux peuvent expliquer cette augmentation de la vitesse, comme par exemple l'efficacité de l'étape de rinçage de l'échantillon lors de sa sortie du réacteur, ou le prolongement de l'effet des particules de ruthénium sur la matrice UO_2 au cours des phases d'observation.

Tableau 9 : vitesses de dissolution relevées pour les différents composés modèles en conditions statiques, avec ou sans suivi operando de la dissolution (HNO_3 4 M, 80°C).

Système	**Sans suivi de dissolution R_L (U) ($mg.h^{-1}$)**	**Avec suivi de dissolution R_L (U) ($mg.h^{-1}$)**
UO_2	154 ± 8	142 ± 6
UO_2/Rh	334 ± 17	370 ± 19
UO_2/Pd	319 ± 16	342 ± 17
UO_2/Mo	44 ± 3	55 ± 3
UO_2/Ru	174 ± 9	28

b) Suivi de dissolution par microscopie optique

Avant leur introduction dans la chambre du MEB environnemental, les échantillons ont été observés par microscopie optique. La Figure 73 permet de comparer l'allure globale des échantillons au cours de la dissolution. Sur chaque image, la perte de masse relative en uranium ainsi que la durée de dissolution correspondante sont indiquées. L'objectif est de pouvoir comparer la morphologie des échantillons en tenant compte de l'avancement de la dissolution.

Pour la plupart des systèmes, à l'exception du solide UO_2/Rh, les images présentées correspondent à des pertes de masse relatives de 0 %, 4 à 5 %, 10 à 12 % et 16 à 21 %. Dans

le cas du rhodium, la prise d'images avant 3 minutes n'a pas été réalisée pour des raisons techniques.

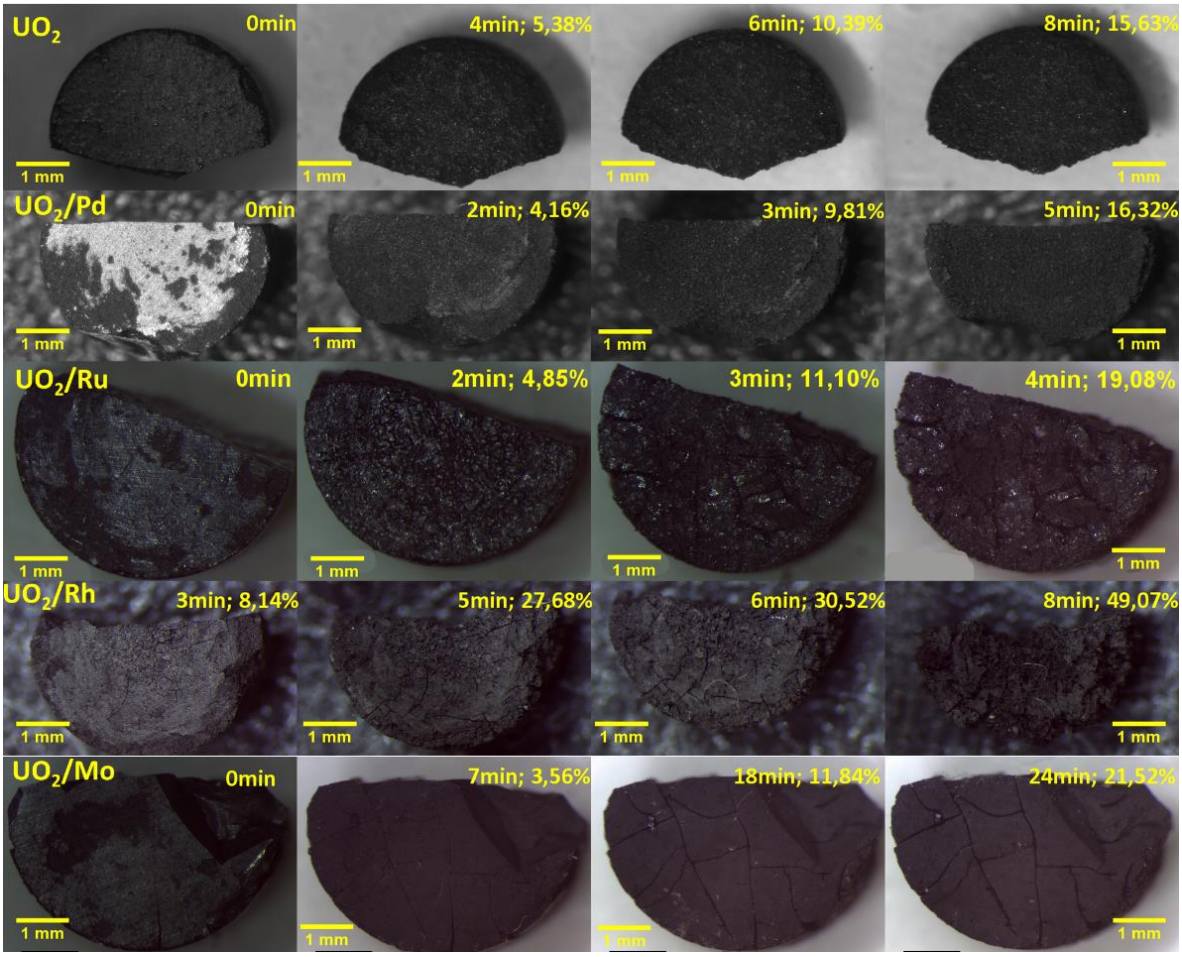


Figure 73 : images des différents échantillons obtenues par microscopie optique (×32) lors de leur dissolution en mode statique dans HNO_3 4 M et 80°C.

Concernant le système de référence UO_2, on peut remarquer qu'entre 0 et 8 minutes (soit 15,63 % de perte de masse relative), l'intégrité générale de la pastille est conservée. Il semble tout de même qu'au contact de l'acide, la surface de l'échantillon ait été attaquée car une dégradation des bords de la pastille est observée. De plus, une légère évolution de la couleur de l'échantillon, passant du gris au noir, suggère qu'une ou plusieurs couches de grains ont disparu.

Le même constat peut être effectué dans le cas de l'échantillon UO_2/Pd. L'intégrité de la pastille est préservée jusqu'à 5 minutes de dissolution (i.e. 16,32 % de perte de masse relative). La surface de la pastille semble de plus en plus rugueuse et les bords paraissent plus friables. Les observations macroscopiques s'apparentent donc à celles formulées pour la pastille de UO_2 de référence, mais la cinétique de dégradation est plus rapide. De plus, on remarque la disparition dès 3 minutes d'une couche blanchâtre à la surface de la pastille, comme si cette dernière avait été lavée par l'acide. Cette couche blanchâtre pourrait correspondre à des impuretés déposées en surface à l'étape de frittage. Cependant, cette

couche ne perturbe pas les expériences étant donné la rapide dissolution des composés dans l'acide. Ce phénomène serait plus prononcé dans le cas du système UO_2/Pd.

Pour le système UO_2/Ru, la rugosité de la surface augmente fortement dès les deux premières minutes de dissolution (i.e. 4,85 % de perte de masse relative) tandis que des fissures apparaissent. Ce phénomène s'accentue au bout de quatre minutes de dissolution pendant lesquelles le suivi a eu lieu (correspondant à plus de 19 % de perte de masse relative). A ce stade, les fissures se sont élargies et les bords de la pastille se sont effrités notablement.

Les images enregistrées lors du suivi de dissolution du solide UO_2/Rh sont difficilement comparables à celles obtenues pour les autres systèmes puisqu'elles ont été enregistrées pour des stades plus avancés de la dissolution. On remarque toutefois une évolution similaire au système UO_2/Ru avec une forte augmentation de la rugosité de surface, l'ouverture de fissures et l'effritement des bords de la pastille. L'échantillon demeure manipulable après 8 minutes de dissolution (i.e. 49,07 % de perte de masse relative).

Le système UO_2/Mo présente une cinétique de dissolution nettement plus lente que celle relevée pour tous les autres systèmes. Après 18 minutes et une perte de masse de 11,84 % comparable à la perte de masse atteinte pour le système UO_2/Ru au bout de 3 minutes, la rugosité de surface de l'échantillon UO_2/Mo semble moins importante que celle de l'échantillon UO_2/Ru. La modification microstructurale la plus importante concerne l'apparition de fissures qui s'élargissent et se creusent jusqu'à la fin du suivi (i.e. après 24 minutes et 21,52 % de perte de masse relative).

c) Suivi operando de la dissolution par MEBE

Le suivi operando par MEBE de l'évolution de l'interface solide/solution des différents composés modèles a été réalisé à plusieurs grandissements allant de ×250 à ×10 000. Ces différentes échelles d'observation ont permis de visualiser d'une part, l'évolution de défauts microstructuraux étendus à la surface de la pastille (tels que les fissures, les cavités, les parties endommagées par la découpe), et d'autre part, l'évolution de la surface des grains de UO_2 (joints de grains, pores, puits de corrosion, etc…) tout en observant le comportement des particules métalliques (Pd, Ru, Rh et Mo).

La Figure 74 présente les micrographies enregistrées pour différents grandissements au cours du suivi de dissolution de l'une des zones d'intérêt repérées à la surface du composé de référence UO_2 dans HNO_3 4 M à 80°C. Pour un grandissement de ×250 (Figure 74 A), on peut observer que la dissolution de cet échantillon paraît relativement hétérogène. Lorsque l'on augmente le grandissement à ×2500 (Figure 74 B), on remarque que les pores constituent des zones préférentielles de dissolution. Le creusement et l'élargissement progressifs de ces pores conduisent à la formation de cavités qui rendent l'intérieur de la pastille accessible à l'acide. A fort grandissement (Figure 74 C), on peut observer la dissolution prononcée des grains révélant les faciès de dissolution caractéristiques de certaines orientations cristallographiques

ainsi que le creusement de puits de corrosion en forme de triangles équilatéraux à fond plat ou de pyramide à base carrée..

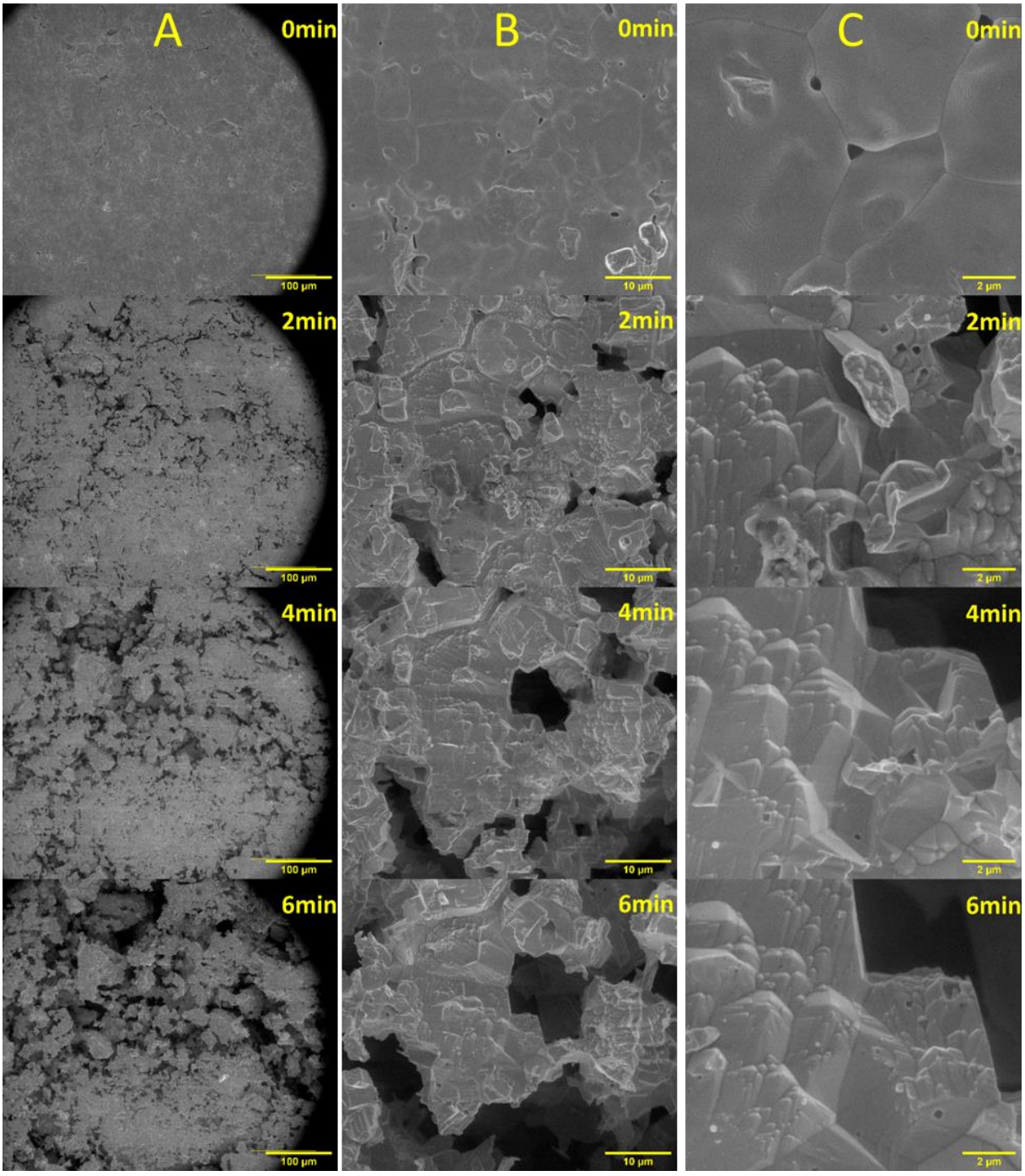


Figure 74 : suivi operando par MEBE de la dissolution de l'échantillon UO_2 de référence dans HNO_3 4 M à 80°C réalisé avec un grandissement de x250 (A), x2500 (B) et x10000 (C).

Ces observations sont en accord avec celles reportées dans la littérature [4, 64] lors de l'étude de la dissolution de monocristaux de UO_2 à température ambiante dans HNO_3 2 M et 4 M. En effet, Bertolotto et al. [4, 64] ont observé la formation de puits de corrosion à base

carrée pour des grains d'orientation (100), à base triangulaire pour des grains d'orientation (111) et à base losange pour l'orientation (110) (Figure 75).

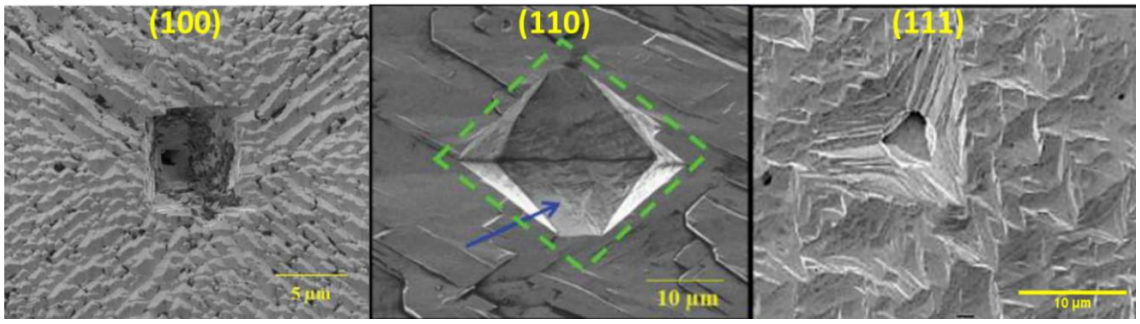


Figure 75 : images de puits de corrosion obtenues par MEBE en fonction de l'orientation cristalline de UO_2 : forme carrée pour (100), losange pour (110) et triangulaire pour (111) [67].

Par ailleurs, l'analyse d'image à faible grandissement (×250) à l'aide du logiciel Fiji a permis de suivre l'évolution de la surface de la pastille. Dans le cas de l'échantillon UO_2 de référence, les pores représentent initialement 1 % de la surface de l'image. Après 2 minutes ils atteignent 13,5 %, puis 21,5 % et 32,1 % respectivement après 4 et 6 minutes.

En ce qui concerne le système dopé avec du palladium (Figure 76), on remarque que la surface de la pastille évolue de manière assez semblable à celle de l'échantillon UO_2 de référence quel que soit le grandissement considéré. Néanmoins, contrairement au système de référence, il est possible de remarquer la présence de quelques particules métalliques en surface, de manière beaucoup moins marquée que pour les systèmes dopés avec du ruthénium ou du rhodium. Il convient de rappeler que les particules de palladium sont solubles dans les conditions utilisées, ce qui explique leur faible nombre sur les images du suivi.

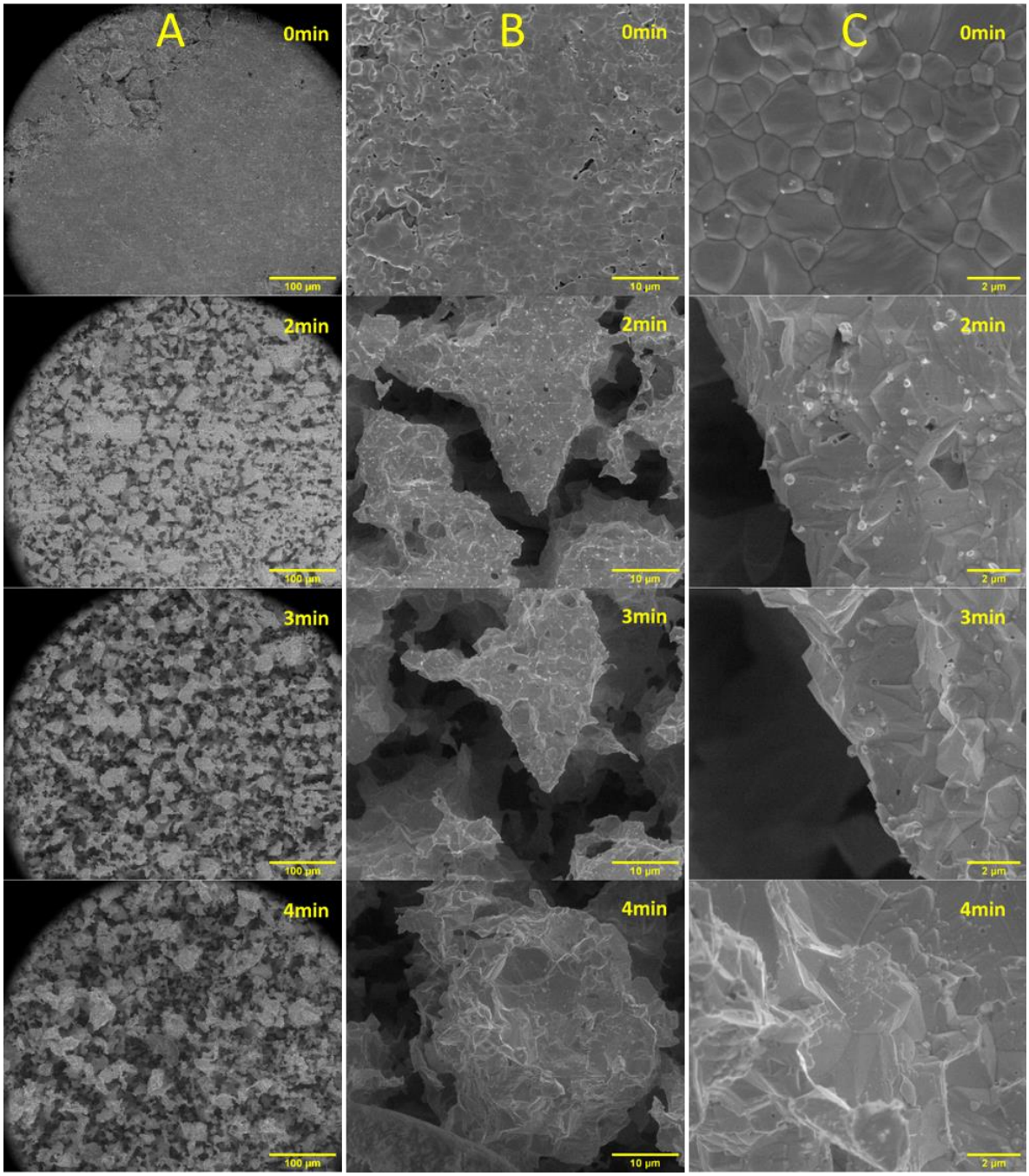


Figure 76 : suivi operando par MEBE de la dissolution du composé modèle UO_2/Pd dans HNO_3 4 M à 80°C réalisé avec un grandissement de x250 (A), x2500 (B) et x10000 (C).

De plus, l'analyse des images enregistrées avec un grandissement de ×250 montre que la pastille possède une porosité de surface initiale proche de 5 %. Après 2 minutes de dissolution, la forte ouverture des pores conduit à une valeur de 28,5 % de la surface de l'image. La porosité atteint 52,8 % après 3 minutes de dissolution. Sur la dernière image, à 4 minutes la surface des pores atteint 43,2 % de la surface de l'image. Toutefois, il convient de signaler qu'entre 3 et 4 minutes, la couche de grains suivie a été totalement dissoute tandis qu'une autre couche sous-jacente est visualisée.

Pour des durées similaires de dissolution, les pastilles des systèmes incorporant du ruthénium (Figure 77) ou du rhodium (Figure 78) présentent un aspect spongieux et une dissolution hétérogène à ×250 (A). Quelques puits de corrosion sont observables à un grandissement de ×2500 (B) et ×10 000 (C). La forme de certains puits est géométriquement bien définie (pyramide à base carrée pour le ruthénium et un puit triangulaire pour le rhodium), mais les faciès de dissolution caractéristiques d'une orientation cristalline des grains de UO_2 ne sont pas observés. On remarque également que les particules de ruthénium et de rhodium sont présentes en surface de manière abondante et s'accumulent à la surface de la pastille. Cette observation parait en accord avec la faible dissolution des particules dans ces conditions expérimentales. Il a été possible de quantifier la fraction de la surface de l'image recouverte par les particules au cours de la dissolution. Le taux de recouvrement initial de la surface par les particules de ruthénium est de 3 %. Au bout de 4 minutes, elle atteint environ 20 %, ce qui confirme le dépôt et l'accumulation des particules libérées par la dissolution des couches superficielles de grains de UO_2 à la surface de la pastille. Concernant le système incorporant des particules de rhodium, la surface de l'image est initialement couverte de 3 % de particules métalliques (tout comme pour l'échantillon contenant du ruthénium). Le taux de recouvrement de la surface atteint 12 % après 4 minutes. Cette valeur plus faible que pour le ruthénium peut s'expliquer par la taille des particules de rhodium, plus grosses que les particules de ruthénium, mais aussi par leur dissolution plus rapide dans les conditions opératoires.

L'analyse des images enregistrées à un grandissement de ×250 montre que la pastille UO_2/Ru (Figure 77A) présente une porosité de surface initiale proche de 7 %. Toutefois, contrairement au système de référence ou à l'échantillon UO_2/Pd, l'ouverture de la pastille est plus rapide et la surface des pores atteint 46 % de la surface de l'image après seulement 2 minutes de dissolution. Ce taux varie ensuite très peu avec 47 % au bout de 4 minutes et 44 % au bout de 6 minutes. La surface des pores de la pastille UO_2/Rh représente initialement 2,5 % de la surface de l'image (Figure 78A). Après 2 minutes de dissolution, la surface des pores atteint 17 %, 21 % après 4 minutes, puis 45 % après 6 minutes de dissolution. L'ouverture brutale de la pastille augmente considérablement la surface de contact entre le solide et la solution. L'accumulation des particules augmente quant à elle la surface de contact entre les grains de UO_2 et les particules métalliques. Ces deux phénomènes conjugués dans le cas des systèmes UO_2/Ru et UO_2/Rh ont pour effet d'accélérer la réaction de dissolution.

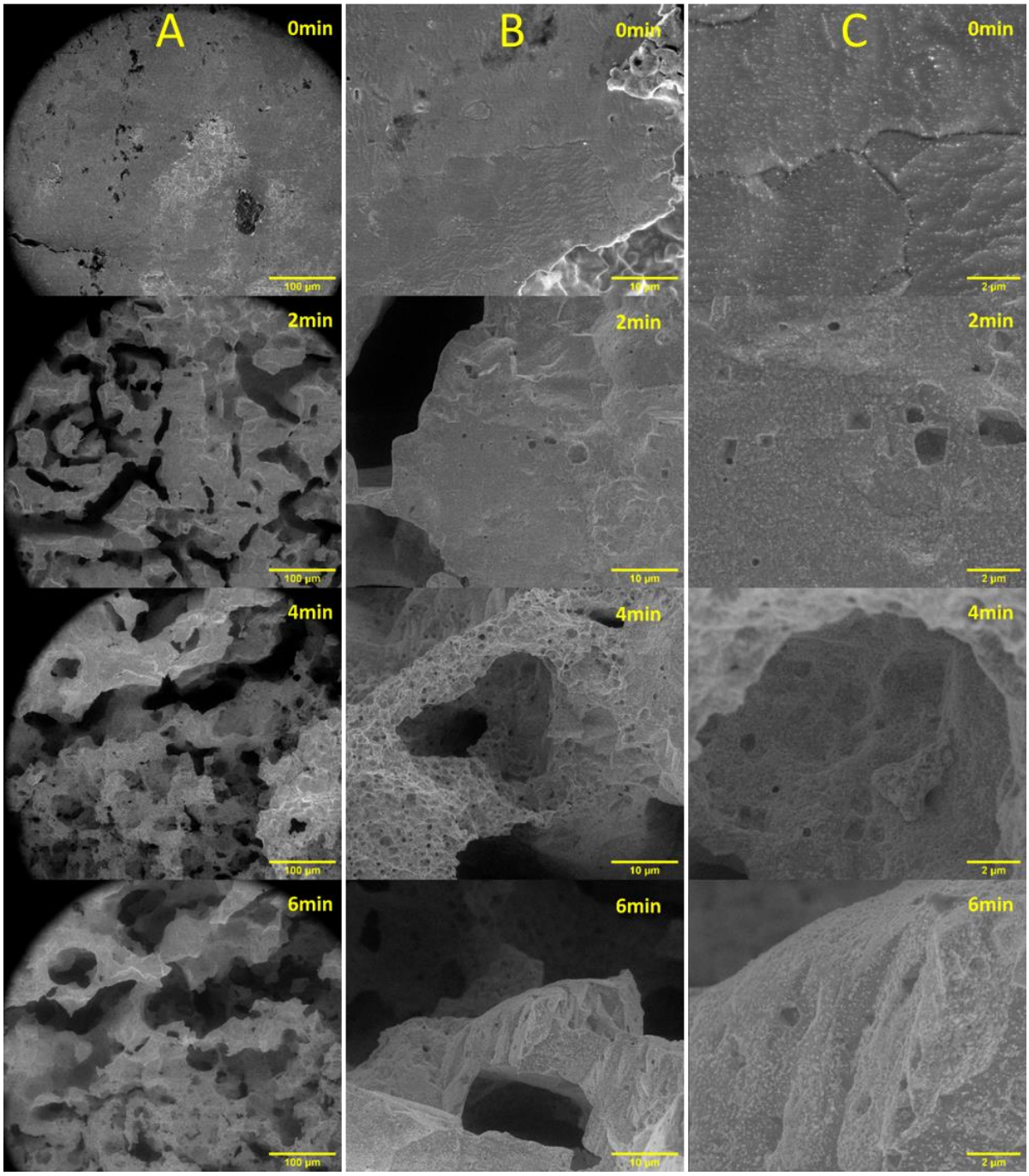


Figure 77 : suivi operando par MEBE de la dissolution d'un échantillon de UO_2/Ru dans HNO_3 4 M à 80°C réalisé pour un grandissement de x250 (A), x2500 (B) et x10000 (C).

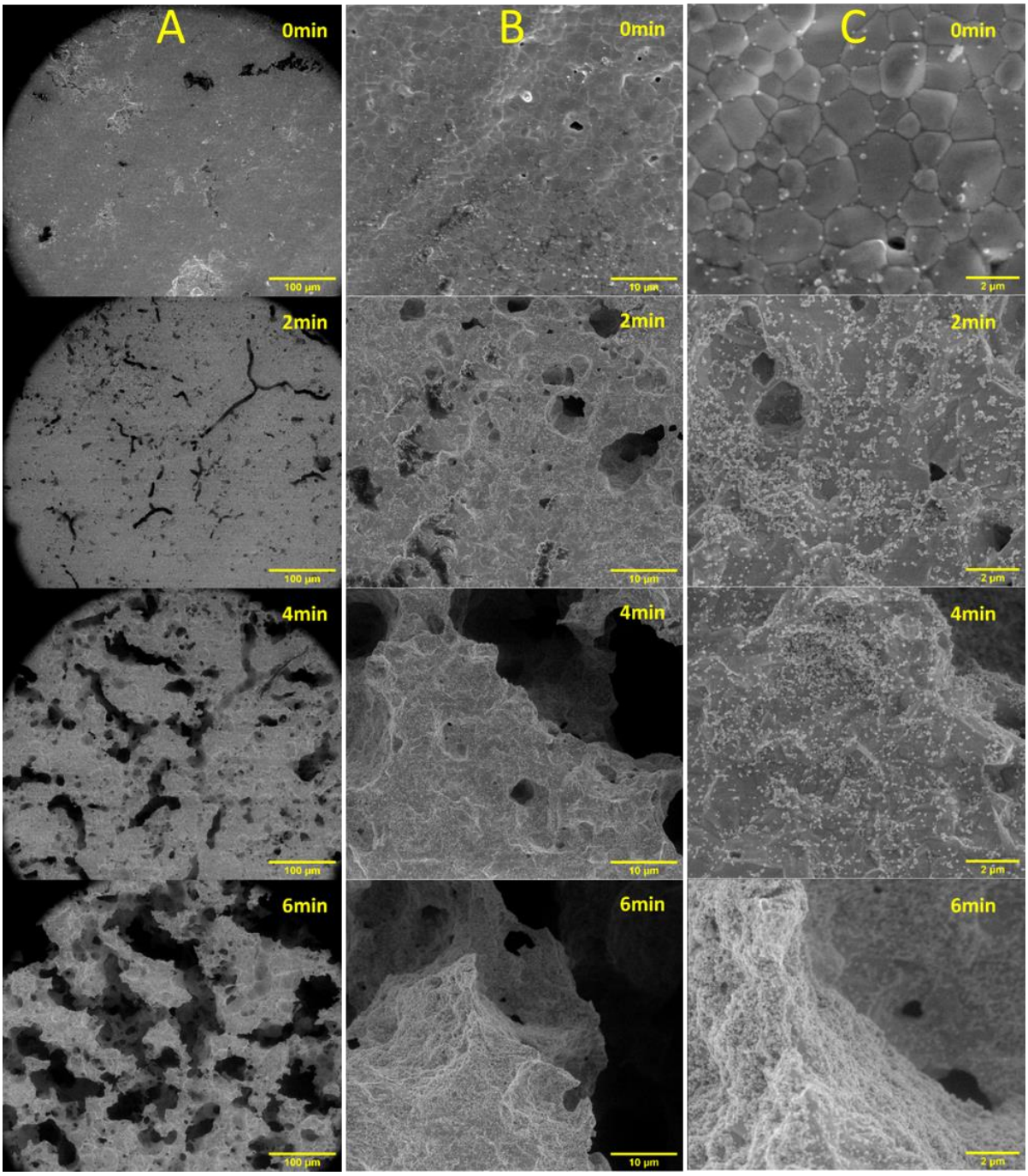


Figure 78: suivi operando par MEBE de la dissolution de l'échantillon UO_2/Rh dans HNO_3 4 M à 80°C réalisé pour un grandissement de x250 (A), x2500 (B) et x10000 (C).

Le suivi operando de la dissolution du composé incorporant le molybdène a été également réalisé (Figure 79). Ce système présente une cinétique de dissolution plus lente que les autres systèmes. A faible grandissement (Figure 79 A), la dissolution paraît hétérogène et intervient préférentiellement au niveau de fractures, de trous, ou de défauts étendus. Si l'on observe les images enregistrées à plus fort grandissement, on constate que les pores constituent des zones de dissolution préférentielle. L'analyse des images enregistrées à un grandissement de ×250 montre que les pores occupent initialement 1,8 % de la surface de

l'image, cette proportion augmentant jusqu'à 3 % après 7 minutes, puis 18 % après 18 minutes. Elle atteint finalement 22 % pour une durée de 30 minutes. Aucune particule n'est observée dans la zone sélectionnée.

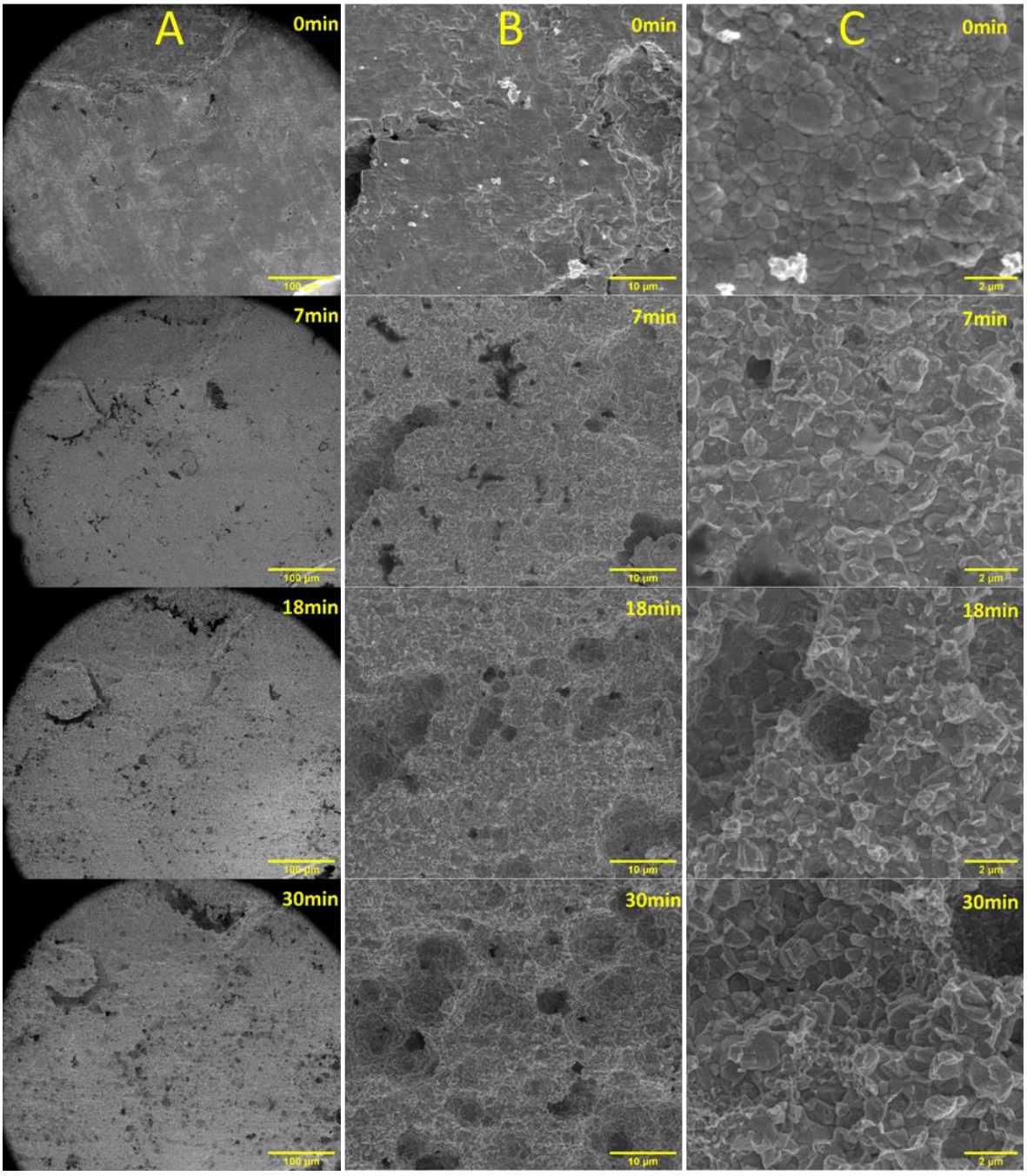


Figure 79 : suivi operando par MEBE de la dissolution de l'échantillon UO_2/Mo dans HNO_3 4 M à 80°C réalisé pour un grandissement de x250 (A), x2500 (B) et x10000 (C).

Pour conclure cette partie, plusieurs observations peuvent être formulées. Tout d'abord, à faible grossissement (x250), la dissolution des pastilles intervient de façon hétérogène. Les fissures ou les zones endommagées se dissolvent préférentiellement tandis qu'un réseau de larges cavités se forme permettant au fluide de pénétrer à l'intérieur de la pastille. A plus fort

grandissement (x2500), le même phénomène est observé, ce qui montre que les cavités et les pores créés possèdent des dimensions variées. Pour finir, à un grossissement de ×10000, la surface des grains et les particules métalliques sont visibles. De nouveau, les pores de petites dimensions se dissolvent préférentiellement. En outre, pour certains systèmes (UO_2, UO_2/Pd, UO_2/Ru, UO_2/Rh), des puits de corrosions de formes géométriques différentes (carrée ou triangulaire) apparaissent. La surface des grains de UO_2 présente les faciès caractéristiques de l'orientation cristallographique des grains uniquement dans le cas du solide UO_2/Pd. Pour les autres systèmes, les contours des grains deviennent difficilement observables. Pour les systèmes à base de ruthénium et de rhodium, l'augmentation du nombre de particules présentes en surface est notable, ce qui nous amène à conclure qu'il y a accumulation de ces dernières à la surface de la pastille. Cette observation est en accord avec leur faible dissolution dans l'acide nitrique.

Cette étude à l'échelle microscopique de l'évolution de la surface réactives des différents systèmes modèles montre que cette dernière augmente très rapidement. Les vitesses de dissolution mesurées n'ont pas été normalisées par la surface pour différentes raisons. Pour des échantillons très denses comme par exemple UO_2/Ru présentant 98 % de densité, l'aire de l'interface solide/solution est initialement proche de la surface géométrique de l'échantillon. Toutefois, dans un milieu d'étude aussi agressif (HNO_3 4 M 80°C), l'aire de cette interface augmente très rapidement avec la création d'un réseau de pores et de fissures dont les dimensions sont probablement fractales. Le fait de normaliser les données par la surface géométrique de la pastille aurait donc peu de sens dès les premières minutes de dissolution. En outre, l'analyse d'images ne permet pas d'estimer une valeur de l'aire de la surface réactive puisque celle-ci dépend de l'échelle d'observation considérée. La solution pour remédier à ce problème serait de suivre régulièrement la surface spécifique de l'échantillon par BET au cours de la dissolution. Cependant, le fait de travailler sur des échantillons de faille taille rend la mesure difficile du fait de la faible quantité de matière et donc de surface développée. L'impact de la présence des particules métalliques que nous avons pu quantifier à travers la détermination des vitesses de dissolution traduit donc à la fois un changement de mécanisme réactionnel, mais aussi une évolution de surface différente et consécutive à ce changement.

IV. Discussion et conclusion

La cinétique de dissolution des échantillons modèles d'oxyde d'uranium incorporant 3 % molaires de Ru, Rh, Pd ou Mo a été étudiée dans des conditions proches de celles utilisées industriellement pour le retraitement des combustibles nucléaires usés (HNO_3 4 M, 80°C). L'impact de la présence des éléments platinoïdes et du molybdène sous forme de particules métalliques incorporées dans une matrice UO_2 a été évaluée par comparaison avec un échantillon UO_2 de référence dissout dans les mêmes conditions. Deux types de protocole expérimental ont été employés : le mode statique impliquant un faible renouvellement de la solution et des ouvertures répétées du réacteur pour réaliser des prélèvements de solution et le mode dynamique, impliquant un fort renouvellement de la solution sans ouverture du réacteur. Dans tous les cas, les concentrations élémentaires en uranium, en ruthénium, en rhodium, en palladium, en molybdène et en HNO_2 ont été mesurées dans le milieu de dissolution. L'évolution de la concentration en uranium a permis de déterminer la vitesse de dissolution de la matrice UO_2 ($R_L(U)$, exprimée en $mg.h^{-1}$) au sein du composé modèle. Afin de quantifier l'influence de la présence des particules métalliques sur $R_L(U)$, la microstructure des différents composés ainsi que les conditions d'agitation et de renouvellement du milieu de dissolution doivent être les plus proches possibles afin de ne pas induire de biais expérimentaux. Sur la base de ce constat, les résultats obtenus en conditions dynamiques paraissent les plus comparables et de fait, les plus adaptées pour quantifier l'influence des éléments platinoïdes et du molybdène sur la vitesse et le mécanisme de dissolution de UO_2. La Figure 80 résume les observations effectuées dans ce mode de dissolution, ainsi qu'au cours du suivi operando de la dissolution par MEBE.

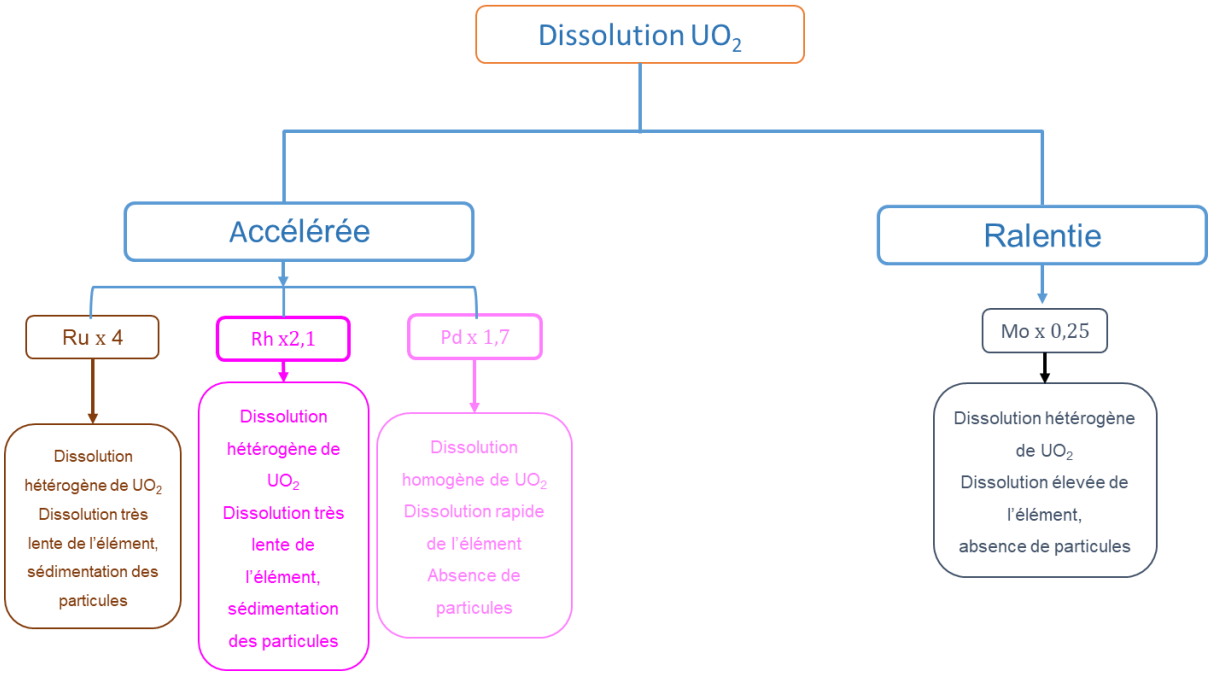


Figure 80 : résumé des principaux résultats obtenus lors de l'étude de la dissolution en conditions dynamiques des différents composés modèles dans HNO_3 4 M à 80°C.

Les résultats acquis au cours de ce travail montrent que la présence de ruthénium, de rhodium ou de palladium sous forme de particules métalliques induit une accélération significative de la cinétique de dissolution de UO_2. Cette augmentation atteint un facteur 1,7 à 4. Ce résultat a été également qualitativement obtenu en conditions statiques. Toutefois, l'ampleur de l'impact des particules est différent. Le mécanisme responsable de cet effet ne modifie pas le taux de production de l'acide nitreux, puisque le rapport des concentrations en uranium et en HNO_2 demeure proche de l'unité en accord avec les équations-bilans de la dissolution catalytique de UO_2 dans l'acide nitrique. Ainsi l'utilisation de conditions dynamiques qui ne requiert pas d'ouvertures du réacteur semble éviter l'évacuation des gaz de type NOx ce qui favorise leur passage en solution et par conséquent leur recombinaison en acide nitreux. Dans ces conditions, les éléments platinoïdes ne participent donc pas de façon significative à la réduction des ions nitrate en ions nitrite, puis à la formation supplémentaire d'acide nitreux, plus oxydant vis à vis de l'uranium(IV). L'introduction de molybdène sous forme de particules métalliques au sein de la matrice UO_2 induit en revanche un léger ralentissement de la dissolution. L'amplitude de ce ralentissement est plus marquée en conditions statiques. A nouveau, la présence de molybdène sous forme métallique ne perturbe pas le taux de production de l'acide nitreux, puisqu'un rapport équimolaire entre l'uranium et HNO_2 a été observé en conditions dynamiques.

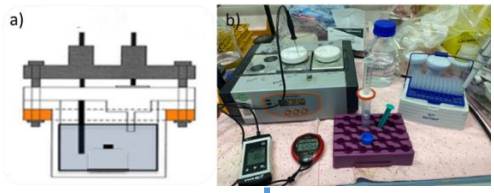
Les vitesses de dissolution des différents éléments incorporés dans la matrice UO_2 sont en revanche très contrastées dans les conditions de cette étude. Les vitesses de dissolution des différents éléments sous forme de particules métalliques peuvent être classées comme suit : $R_L(Rh) < R_L(Ru) < R_L(Mo) << R_L(Pd)$. Cette différence de durabilité chimique entraîne une répartition finale différente des éléments entre la solution et les résidus de dissolution, alors que la dissolution de la matrice UO_2 est complète.

Parallèlement à cette étude menée à l'échelle macroscopique, le suivi operando de l'évolution de l'interface solide/solution a été réalisé à l'échelle microscopique. A cette échelle d'observation, la dissolution des pastilles de UO_2, de UO_2/Ru, de UO_2/Rh, de UO_2/Pd et de UO_2/Mo apparaît hétérogène. Les points de faiblesse identifiés sont : des défauts étendus tels que les fissures, fractures ou zones d'arrachement de grains et les pores résultant de l'étape de frittage. La dissolution préférentielle des joints de grains n'a jamais été observée. De plus, pour certains systèmes (UO_2 et UO_2/Pd), le développement de faciès de dissolution dont la topographie est caractéristique de l'orientation cristalline des grains (UO_2 et UO_2/Pd) ainsi que la formation de puits de corrosion intra-granulaire de formes géométriques définies ($UO_2 \approx UO_2$/Pd > UO_2/Ru > UO_2/Rh) a été mise en évidence. Enfin, l'accumulation massive de particules de ruthénium et de rhodium à la surface des pastilles a été observée, en accord avec leur faible vitesse de dissolution. A contrario, des particules de palladium ont été observées à l'interface solide/solution, mais leur nombre ne paraît pas augmenter, tandis qu'aucune particule de molybdène n'a été détectée au sein de la zone d'intérêt.

Fiche résumé chapitre 3

Dissolution en conditions de retraitement (HNO_3 4 M, 80°C) des systèmes UO_2, UO_2/Ru, UO_2/Rh, UO_2/Pd et UO_2/Mo

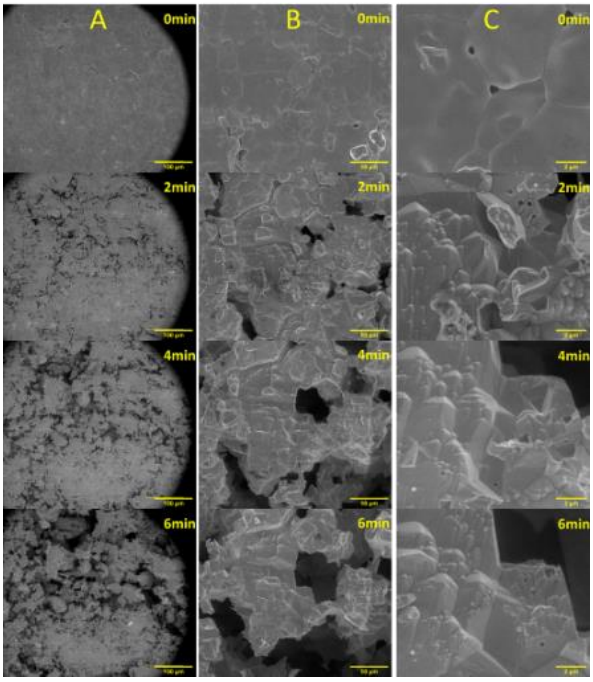
Dissolution statique



Mesure de la perte de masse en U, EP

Dosage de HNO_2

Dimensionnement du suivi de dissolution



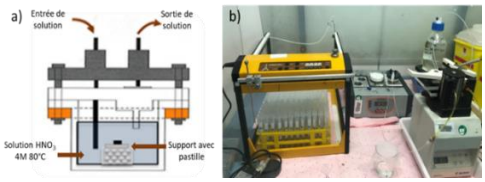
→ **Dissolution hétérogène de tous les systèmes**

→ **Facies de dissolution et puits de corrosion (UO_2, UO_2/Pd)**

→ **Accumulation particules en surface (Ru et Rh)**

→ **Dissolution particules (Pd et Mo)**

Dissolution dynamique



Mesure de la perte de masse en U, EP.
Dosage de HNO_2

Détermination des vitesses de dissolution de UO_2 et EP

Augmentée

Ru	Rh	Pd
×4	×2,1	×1,7

Rapport [U] : [HNO_2] ≈ 1

Pas de dissolution des particules	Dissolution des particules

Diminuée

→ **Mo ×0,25**

→ **Rapport [U] : [HNO_2] ≈ 1**

→ **Dissolution des particules de Mo**

Impact sur la dissolution de UO_2

Ru > Rh ≈ Pd >0

Mo < 0

CHAPITRE 4 : Etude du mécanisme de dissolution des composés modèles à base de UO_2 en présence de Ru

I. Expériences de dissolution en conditions « douces » : matériels et méthodes

a) Mode opératoire de la dissolution

Les tests de dissolution ont été réalisés à 60 °C dans des conditions statiques et sous agitation mécanique, en utilisant des réacteurs Savillex de 60 mL. Dans ces conditions, un faible renouvellement de la solution est induit par les prélèvements réguliers effectués dans le milieu de dissolution. Pour les systèmes UO_2 et UO_2/Ru, la moitié d'une pastille a été placée dans 50 mL d'une solution de HNO_3 0,1 M et l'autre moitié dans 50 mL d'une solution de HCl 0,1 M.

Le milieu chlorhydrique a été retenu ici dans le but de s'affranchir des effets potentiels liés à la présence des espèces azotées présentes en milieu nitrique et qui jouent un rôle dans le mécanisme de dissolution de UO_2. Pour le système UO_2 + Ru^0, 1,37 mg de particules de ruthénium synthétisées par voie hydroxyde ont été ajoutés aux 50 mL de solution de HNO_3 0,1 M en contact avec la pastille de UO_2. Cette quantité de particules correspond à un rapport molaire Ru/U de 3 %, similaire au système UO_2/Ru. La même expérience a été réalisée sans pastille de UO_2. Pour le système UO_2 + $Ru^{(III)}$, le Ru (III) a été ajouté à la solution de HNO_3 0,1 M en contact avec la pastille de UO_2. Ru(III) a été introduit à une concentration de $1{,}98\times10^{-4}$ M en dissolvant un sel de $RuCl_3$ (Sigma Aldrich, 99,9 %). Enfin, une expérience similaire a été réalisée avec $1{,}58\times10^{-4}$ M de Ru(III) ajouté au milieu de dissolution en diluant une solution commerciale de nitrate de Ru nitrosyle ($Ru(NO)(NO_3)_x(OH)_y$, x+y = 3 à 1,5 % en masse, Sigma Aldrich). Les conditions expérimentales associées à chaque test de dissolution sont résumées dans le Tableau 10.

Tableau 10 : récapitulatif des différentes expériences de dissolution de UO_2 menées en présence de ruthénium-.

Système	**UO_2**		**UO_2/Ru**		**UO_2+Ru^0**	**UO_2+Ru^{III}**		**Ru^0**
Code échantillon	UO_2(1)				UO_2(2)	UO_2(3)		
Milieu de dissolution	0,1 M HNO_3	0,1M HCl	0,1 M HNO_3	0,1 M HCl	0,1 M HNO_3	0,1 M HNO_3 + $RuCl_3$	0,1 M HNO_3 + $Ru(NO)(NO_3)_x(OH)_y$	0,1 M HNO_3
$m_0(UO_2)$ (mg)	80,3	77,2	92,6	70,9	92,1	76,5	62,7	-
$m_0(Ru^0)$ (mg)	-	-	1,58	1,23	1,37	-	-	11,4
C_{Ru} (M)	-	-	-	-	-	$1{,}98\times10^{-4}$	$1{,}58\times10^{-4}$	-

b) Analyses de l'uranium, du ruthénium et de l'acide nitreux en solution

Les méthodes d'analyse de l'uranium, du ruthénium et de HNO_2 sont identiques à celles employées dans le cas des expériences réalisées en conditions plus agressives (chapitre 3, I.,b), 1 et 2). A intervalles de temps réguliers, 5 mL de solulignes max)tion sont prélevés et remplacés par le même volume de solution fraîche de composition appropriée. Après dilution avec une solution de HNO_3 à 2 % (0,45 M), les échantillions sont analysés par ICP-AES pour la concentration en uranium et par ICP-MS pour la concentration en ruthénium. Pour doser le ruthénium, l'ICP-MS a été étalonné (isotopes ^{101}Ru, ^{102}Ru et ^{104}Ru) en utilisant plusieurs solutions étalons préparées par dilution d'une solution standard certifiée. Par ailleurs, les isotopes ^{193}Ir et ^{209}Bi ont été utilisés comme étalons internes pour vérifié que l'appareil ne dévie pas lors de la mesure des concentrations. Pour la dissolution réalisée dans une solution de HCl 0,1 M, la procédure d'échantillonnage est similaire, mais la concentration en uranium a été déterminée par scintillation liquide alpha (spectromètre PERALS) en utilisant le cocktail extractant-scintillant Alphaex et le protocole décrit par Dacheux *et al.* [22].

Au cours de la dissolution des pastilles frittées de UO_2 et de UO_2/Ru dans HNO_3 0,1 M, la concentration d'acide nitreux en solution a été mesurée dans une sélection de prélèvements. Le protocole utilisé est identique à celui decrit dans le chapitre précédent avec le passage en milieu basique a l'aide de NaOH puis une réacidification a l'aide de H_2SO_4 avant de proceder à l'ajout du réactif de Griess et de doser l'échantillion par spectrophotométrie UV-Visible.

c) Méthode de détermination de la vitesse de dissolution

La perte de masse relative, $\Delta m_i/m_0$ (en %) a été calculée en utilisant la concentration élémentaire mesurée en solution :

$$\frac{\Delta m_i(t)}{m_0} = \frac{m_i(t)}{f_i \times m_0} \times 100 = \frac{C_i(t) \times V}{f_i \times m_0} \times 100 \qquad (15)$$

Où $m_i(t)$ (en g) est la quantité totale de l'élément i relâché au sein de la solution au temps t ; $C_i(t)$ en ($g.L^{-1}$) est la concentration de l'élément i dans la solution ; f_i est la fraction massique de l'élément i dans le solide ; m_0 (en g) est la masse initiale de la phase solide ; V (en L) est le volume total de solution mis en contact avec le solide.

La vitesse de dissolution calculée à partir de la perte de masse en élément i est définie comme suit :

$$R_L(i) = \frac{\partial(\Delta m_i)}{\partial t} \qquad (17)$$

Pour obtenir cette vitesse, il est nécessaire de tracer l'évolution de la perte de masse en fonction du temps. La vitesse de dissolution est déterminée sur la partie linéaire de la courbe par régression linéaire.

d) Récupération des indissous

Une fois l'expérience de dissolution achevée, les résidus ont été récupérés par centrifugation à 4500 rpm pendant 5 min et conservés dans de l'éthanol en attendant d'être analysés. Les analyses des résidus de dissolution ont été réalisées par microscopie électronique à transmission à haute résolution (MET-HR). Ces analyses ont été effectuées avec un Microscope Electronique à Transmission JEOL 2200FS-200 kV sur la plateforme MEA (Université de Montpellier). De plus, des analyses STEM-EDS ont été réalisées avec une taille de spot de 0,7 nm sur un détecteur EDX TLE X-MaxN 100 d'Oxford Instrument. Ces analyses vont nous permettre de déterminer la phase dans laquelle est localisé le ruthénium à l'issue de la dissolution, en analysant des clichés de SAED.

e) Suivi operando de la dissolution

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à l'évolution de l'interface solide/liquide au cours de la dissolution de la pastille de UO_2 incorporant des particules de ruthénium. Le suivi de l'évolution microstructurale de la pastille UO_2/Ru pendant sa dissolution dans HNO_3 0,1 M à 60°C a été réalisé par MEBE. Le protocole utilisé est semblable à celui décrit dans le chapitre 2. Pour rappel, Le MEBE utilisé est un FEI Quanta 200 qui permet d'assurer une pression différentielle entre le canon à électrons et la chambre d'analyse ce qui permet d'amplifier le signal grâce à l'effet d'avalanche de Townsend [159]. Pour réaliser la prise d'image, l'échantillon est introduit dans la chambre du microscope. Des cycles de pompages sont ensuite réalisés pour abaisser progressivement la pression de la chambre tout en évitant de dégrader l'échantillon. 8 cycles de pompage sont effectués entre 500 et 750 Pa de vapeur d'eau. Un dernier cycle permet d'atteindre environ 300 Pa en vapeur d'eau, ce qui correspond à une humidité relative de 42 % au sein de la chambre. Le détecteur utilisé est un détecteur GSED (« Gaseous Secondary Electron Detector »). Les conditions de prise d'image pour éviter la dégradation de l'échantillon tout en conservant une qualité d'imagerie optimale pour le traitement des données sont regroupées ci-dessous :

- Distance de travail = 6 mm
- Tension primaire du faisceau d'électrons = 6 kV
- Taille de spot = 3 – 4
- Diamètre du diaphragme = 20 µm
- Conditions d'acquisition des images : 2048 × 1887 pixels ; 1 µs par pixel ; accumulation de 16 images avec correction de dérive
- Grandissements : 80000, 40000, 20000, 10000, 5000, 2500, 1000, 500, 250

Dans ce travail plusieurs zones d'intérêt à la surface de la pastille ont été observées à différents grandissements et différentes durées de dissolution.

.

II. Expériences de dissolution en conditions « douces » : principaux résultats

a) Dissolution du système de référence : UO_2

Le comportement lors de la dissolution d'une pastille de UO_2 de référence a été étudié de manière à évaluer l'impact des différentes formes du ruthénium introduites dans les autres systèmes sur la cinétique de dissolution de UO_2. La perte de masse relative en uranium lors de la dissolution du composé de référence en milieux nitrique et chlorhydrique est représentée sur la Figure 81a. Sur cette figure, il apparaît que les taux de dissolution sont faibles et similaires dans les deux milieux de dissolution pendant les 50 premiers jours (ce qui correspond à une perte de masse relative inférieure à 0,5 %).

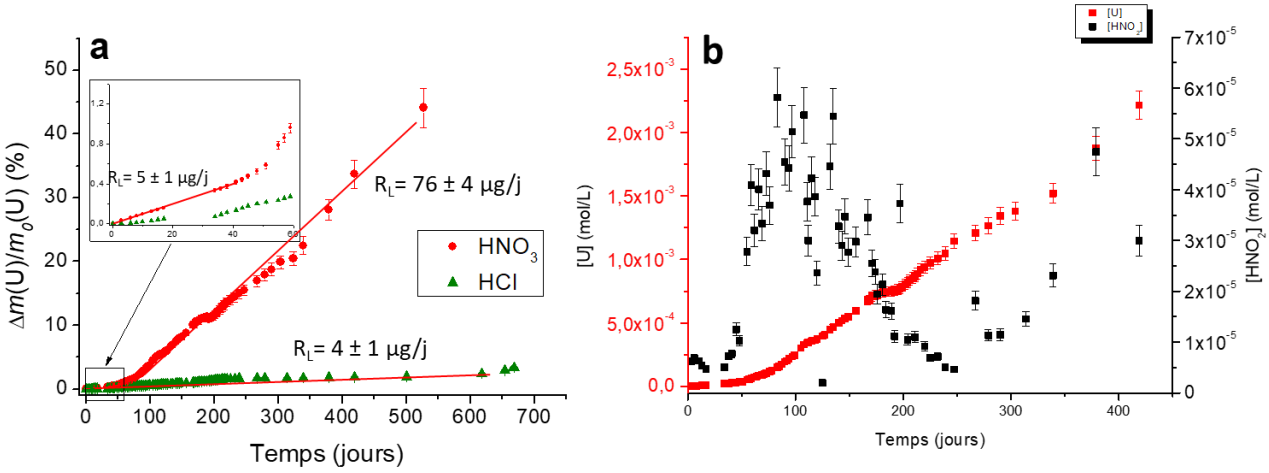


Figure 81 : évolution de la perte de masse relative de l'uranium pendant la dissolution de UO_2 dans HNO_3 0,1 M (●) et dans HCl 0,1 M (◢) à 60°C (a). Evolution de la concentration en uranium (○) et en HNO_2 (■) au cours de la dissolution de UO_2 dans HNO_3 0,1 M à 60°C (b).

En milieu acide nitrique, cette étape initiale est appelée "période d'induction". Ce régime cinétique lent est généralement associé à un mécanisme de dissolution non catalysée [93,100]. Au cours de cette période d'induction, la vitesse de dissolution dans HNO_3 0,1 M est comparable à celle déterminée dans HCl 0,1 M. On peut donc conclure que la vitesse de dissolution en régime non catalysé est principalement lié à l'activité des protons (H^+) et à la présence de dioxygène dissous dans le milieu (O_2(aq)). Entre 50 et 550 jours, la vitesse de dissolution est significativement plus élevée en milieu nitrique comparativement au milieu chlorhydrique. Les régressions linéaires des deux séries de données obtenues en milieux nitrique et chlorhydrique fournissent sur cet intervalle de temps des vitesses de dissolution respectives de 76 ± 4 µg.j^{-1} et 4 ± 1 µg.j^{-1} (Tableau 11). Une augmentation de la concentration en acide nitreux (Figure 81b) est observée simultanément en milieu nitrique. L'acide nitreux est utilisé dans la littérature comme un indicateur du mécanisme de dissolution auto-

catalytique de UO_2 [71,92,93]. Cependant, la concentration en HNO_2 demeure très inférieure à la concentration élémentaire en uranium en solution. On peut donc conclure qu'après 50 jours de dissolution dans HNO_3 0,1 M à 60°C, la dissolution évolue vers un mécanisme faiblement catalysé, alors que le mécanisme de dissolution demeure inchangé pendant toute la durée de l'expérience réalisée dans HCl 0,1 M.

b) Dissolution du système UO_2/Ru

La dissolution d'une pastille de UO_2 incorporant des particules de ruthénium a été réalisée dans les mêmes conditions que pour l'échantillon de référence. La Figure 82 permet de comparer les pertes de masse relatives enregistrées dans les milieux HNO_3 et HCl 0,1 M à 60°C et de visualiser l'évolution de la concentration en acide nitreux.

La Figure 82 souligne la dissolution rapide de la pastille de UO_2/Ru quel que soit le milieu de dissolution. En effet, la perte de masse relative dépasse 90 % dans HNO_3 en 20 jours ; cette valeur étant atteinte en 35 jours dans HCl. La vitesse de dissolution obtenue pour le composé UO_2/Ru (i.e. 4365 ± 218 $\mu g.j^{-1}$) (Tableau 11) est 870 fois plus élevée que celle obtenue pour UO_2 en milieu nitrique, et 450 fois plus élevée en milieu chlorhydrique (i.e. 1800 ± 100 $\mu g.j^{-1}$) (Tableau 11). Il convient de rappeler que dans HNO_3 4 M et à 80°C, ce facteur d'accélération était seulement de 4 . De plus, la concentration d'acide nitreux demeure très faible (< 10^{-5} M) pendant la dissolution de la pastille de UO_2/Ru (Figure 82b). Par conséquent, l'effet catalytique observé dans les deux milieux est attribué à la présence des nanoparticules de Ru^0 en contact avec UO_2. Des observations similaires ont été réalisées par Cordara *et al.* [26] lors de l'étude de la cinétique de dissolution de pastilles de UO_2 incorporant des particules métalliques constituées d'un alliage de Pd, Ru et Rh (à 3 % mol.). Ces auteurs avaient émis l'hypothèse que l'effet catalytique observé était lié à la réduction des ions nitrates en NOx à l'interface particules/solution. La production de NOx à l'interface pastille/solution permettrait alors un passage rapide au mécanisme de dissolution catalysé. Les résultats obtenus au cours de ce travail pour le solide UO_2/Ru ne semble pas en accord avec cette hypothèse puisque la concentration en HNO_2, considéré comme étant un marqueur du passage en régime catalysé, demeure faible, voire inférieure à celle observée pour la référence UO_2. D'autre part, le fait que la cinétique de dissolution du solide UO_2/Ru soit largement plus rapide que celle de UO_2 également en milieu acide chlorhydrique suggère qu'un autre mécanisme catalytique impliquant les particules de Ru^0 est responsable de cette accélération.

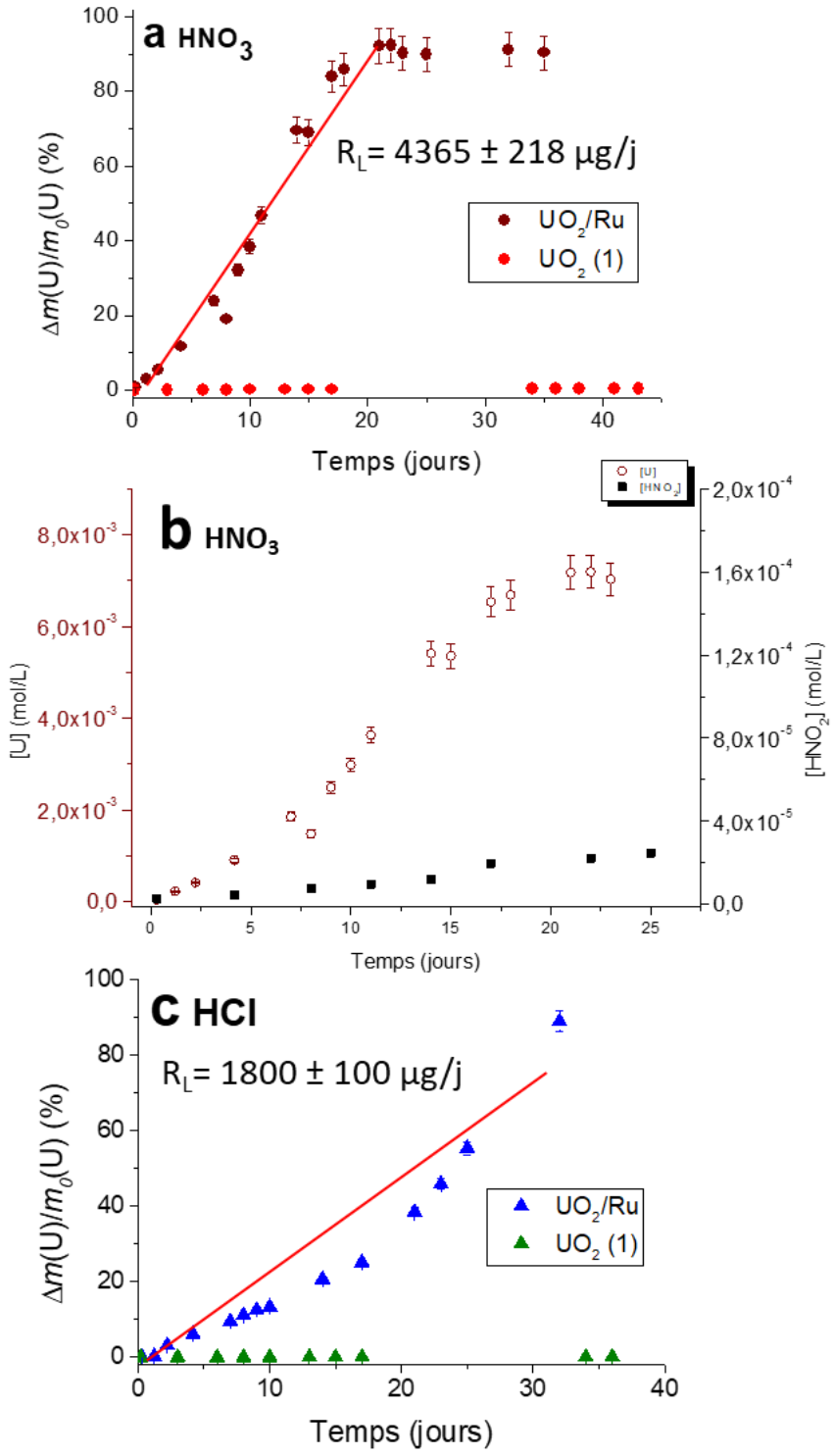


Figure 82 : évolution de la perte de masse relative en uranium lors de la dissolution des pastilles de UO_2/Ru (●) et de UO_2 (●) dans HNO_3 0,1 M à 60°C (a). Evolution de la concentration en uranium (○) et en HNO_2 (□) lors de la dissolution de la pastille de UO_2/Ru dans HNO_3 0,1 M (b). Evolution de la perte de masse relative pendant la dissolution des pastilles de UO_2/Ru (◢) et de UO_2 (◢) dans HCl 0,1 M à 60°C (c).

A l'issue de l'expérience de dissolution du solide UO_2/Ru dans HNO_3 0,1 M, la dissolution de la pastille est pratiquement totale. Néanmoins, des résidus solides ont pu être

collectés et analysés par MET-HR et EDS (Figure 83). Les particules observées présentent une morphologie sphérique avec un diamètre compris entre 5 et 20 nm (Figure 83a) et sont constituées majoritairement de ruthénium (Figure 83b).

Le cliché MET-SAED (Figure 83b) est constitué de réflexions discrètes et de bandes diffuses. Ce résultat suggère la présence de nombreuses cristallites de différentes orientations et présentant un degré significatif de désordre. Le diagramme de diffraction électronique de la zone sélectionnée correspond au modèle d'anneaux attendu pour hcp - Ru métal. La mesure des distances inter-anneaux a permis de déterminer le groupe d'espace *$P6_3/mmc$* pour les particules observées par MET. Ce groupe d'espace correspond à celui des particules de Ru^0 synthétisées par voie hydroxyde ainsi qu'à celui des particules présentes au sein du combustible usé [29,32]. Ainsi, les résidus de dissolution de la pastille UO_2/Ru sont principalement composés de nanoparticules métalliques de hcp -Ru présentant la même morphologie et la même taille que les particules initialement présentes au sein de la pastille. Les caractérisations par MET soutiennent l'idée que les nanoparticules de Ru ne se sont pas dissoutes dans les conditions étudiées dans ce travail ou sont dissoutes trop lentement pour observer un changement significatif de morphologie.

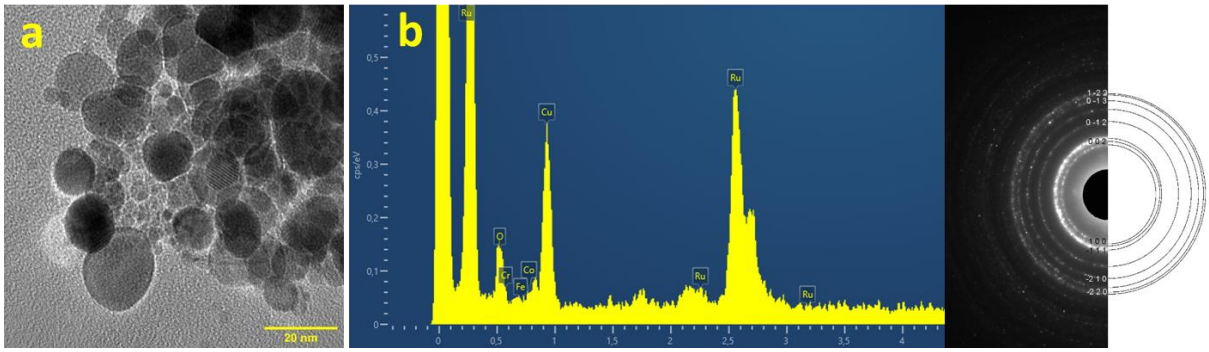


Figure 83 : image obtenue par MET-HR des résidus obtenus après dissolution de la pastille UO_2/Ru dans 0,1 M HNO_3 à 60°C (a) Spectre EDS et cliché SAED des résidus (b).

c) Dissolution du système UO_2 +Ru^0

Afin d'améliorer notre compréhension du rôle du ruthénium dans le mécanisme de dissolution, cet élément a également été introduit sous forme de particules de Ru^0 en suspension dans une solution de HNO_3 0,1 M mise en contact avec une pastille de UO_2. Au sein de ce système, la proportion molaire U/Ru de 3 % a été respectée. L'objectif de cette expérience est de savoir si l'effet catalytique observé en dissolvant le composé modèle UO_2/Ru est relié à l'existence d'une interface solide/solide entre les particules métalliques de Ru et la matrice UO_2.

La Figure 84 permet de comparer les pertes de masse relatives d'une pastille de UO_2 enregistrées dans HNO_3 0,1 M à 60°C en présence ou non de particules de Ru^0 et de visualiser l'évolution de la concentration en acide nitreux lors de la dissolution du système UO_2 + Ru^0.

Les résultats présentés dans la Figure 84(a) montrent clairement que l'introduction de particules de Ru^0 en suspension dans la solution de HNO_3 0,1 M ne conduit pas à une augmentation de la vitesse de dissolution de UO_2. Au contraire, un effet inhibiteur est observé. En effet, la transition entre le mécanisme non catalysé et le mécanisme faiblement catalysé mise en évidence pour UO_2 après 50 jours de dissolution n'est pas observée aussi nettement en présence des particules métalliques de ruthénium. De plus, la production d'acide nitreux est complètement inhibée (Figure 84b) et la concentration en HNO_2 est restée proche de la limite de détection de la méthode de Griess pendant toute la durée de l'expérience (inférieure à 10^{-6} M). Ainsi, la vitesse de dissolution de UO_2 en présence de particules métalliques demeure constante et proche de celle mesurée pour UO_2 de référence pendant la période d'induction (i.e. 6 µg.j^{-1}) (Tableau 11). L'introduction des particules métalliques de ruthénium en suspension dans le milieu de dissolution n'induit donc pas une augmentation de la vitesse de dissolution de UO_2 comparable à celle observée dans le cas du solide UO_2/Ru.

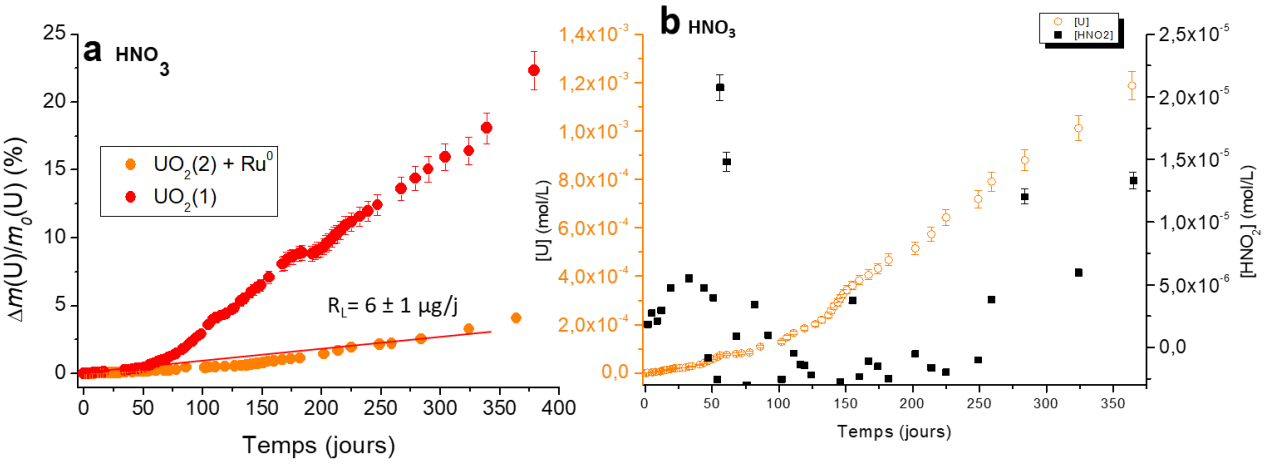


Figure 84 : évolution de la perte de masse relative en uranium (●) (a), de la concentration en uranium (○) et en HNO_2 (▪) (b), pendant la dissolution du système UO_2+Ru^0 dans 0,1 M HNO_3 à 60°C.

d) Dissolution du système UO_2 + Ru^{III}

Les expériences décrites dans cette partie ont pour but d'évaluer l'influence de la présence de Ru(III) en solution de HNO_3 0,1 M sur la cinétique de dissolution de UO_2. Le Ru(III) a été introduit dans le système sous deux formes chimiques différentes : le ruthénium nitrosyle ($Ru(NO)(NO_3)_x(OH)_y$) à une concentration de $1{,}58\times10^{-4}$ M, et le chlorure de ruthénium ($RuCl_3$) à une concentration de $1{,}98\times10^{-4}$ M. Ces concentrations ont été retenues afin de conserver un rapport molaire U/Ru de 3% dans les deux systèmes. La Figure 85a représente les pertes de masse relatives en uranium enregistrées pour les deux systèmes. Elles sont comparées à la perte de masse en uranium enregistrée pour le système de référence UO_2. Parallèlement, la concentration élémentaire en ruthénium a également été suivie (Figure 85b). Sur cette figure il apparaît que la concentration en Ru dissous est stable tout au long de l'expérience de dissolution.

Sur la Figure 85a, on constate que la cinétique de dissolution de UO_2 n'est pas fortement modifiée par l'introduction de Ru(III) en solution quelle que soit sa forme initiale. Pendant les 50 premiers jours de dissolution, la présence de Ru(III) en solution, introduit sous forme d'espèce nitrosyle, n'a aucun effet sur la vitesse de dissolution. Après 50 jours, il semble que sa présence induise une faible diminution de la vitesse de dissolution. Cette observation suggère un impact potentiel du Ru(III) nitrosyle sur le taux de formation des espèces catalytiques produites lors de la dissolution de UO_2 dans l'acide nitrique. Un comportement légèrement différent est observé lorsque le Ru(III) est introduit sous forme de $RuCl_3$ dans le milieu de dissolution. Dans ce cas, la vitesse de dissolution est initialement légèrement plus élevée qu'en l'absence de ruthénium puis demeure constante. Ainsi, aucune augmentation de vitesse n'est mise en évidence après 50 jours de dissolution, ce qui suggère à nouveau un impact potentiel sur le taux de formation des espèces catalytiques produites lors de la dissolution de UO_2 dans l'acide nitrique. Il est important de préciser que des échantillons ont été prélevés afin de mesurer la concentration en HNO_2 au cours des expériences de dissolution réalisées en présence de Ru(III). Cependant, le réactif de Griess semble réagir avec le ruthénium en solution ce qui a perturbé les mesures par spectroscopie UV-visible.

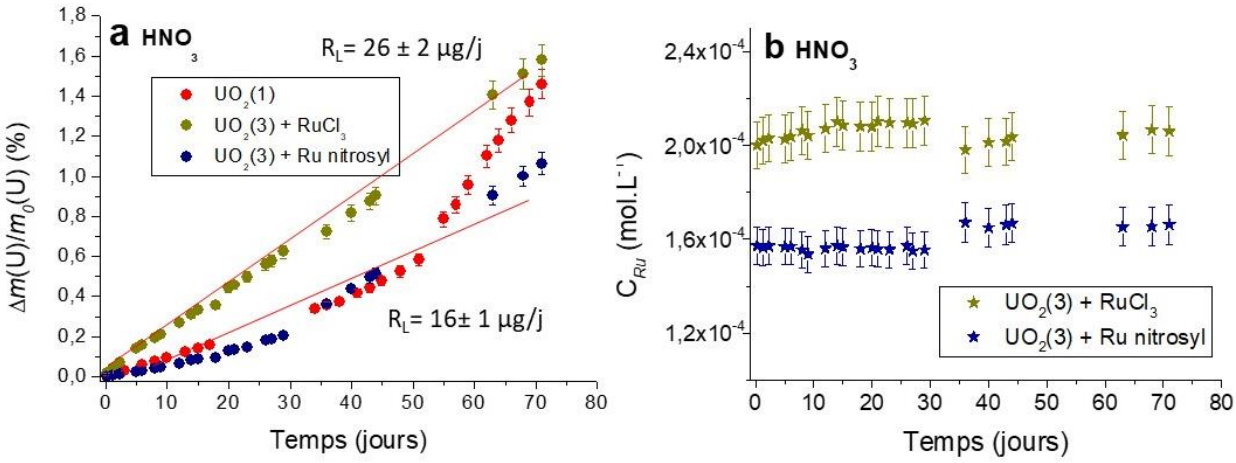


Figure 85 : évolution de la perte de masse relative en uranium pendant la dissolution de UO_2 dans 0,1 M HNO_3 à 60°C en présence de Ru en solution introduit sous forme de $RuCl_3$ (●) et de $Ru(NO)(NO_3)_x(OH)_y$ (●) et comparaison avec le système UO_2 de référence (●) (a). Evolution de la concentration élémentaire en Ru dissous au cours des deux expériences de dissolution (b).

e) Evolution de la concentration en Ru dissous dans les différents systèmes

Au cours des différentes expériences menées en présence de particules de Ru^0, la concentration élémentaire de ruthénium en solution a été analysée par ICP-MS (Figure 86).

Les résultats présentés sur la Figure 86 montrent que la concentration élémentaire en ruthénium dissous dans les différentes expériences demeure très faible. La concentration maximale en Ru dissous est de 5×10^{-7} M et a été mesurée au cours de la dissolution des particules de Ru^0 seules dans une solution de HNO_3 à 0,1 M à 60°C (Figure 86c). Cette

concentration représente une perte de masse relative de 0,02 % après 180 jours de dissolution. Dans les mêmes conditions et pour la même durée de dissolution du système UO_2+Ru^0, seulement 0,002 % en masse de particules de Ru^0 ont été dissoutes (Figure 86a). Lorsque les nanoparticules de Ru^0 sont incorporées au sein de la pastille de UO_2/Ru, 0,01 % en masse des particules de Ru^0 sont dissous après 24 jours. En milieu chlorhydrique, la dissolution des particules de Ru^0 est légèrement plus rapide qu'en milieu nitrique. En effet, 0,05 % en masse des particules sont solubilisés après 34 jours alors que dans le même temps, la totalité de la pastille de UO_2 est dissoute (Figure 86d).

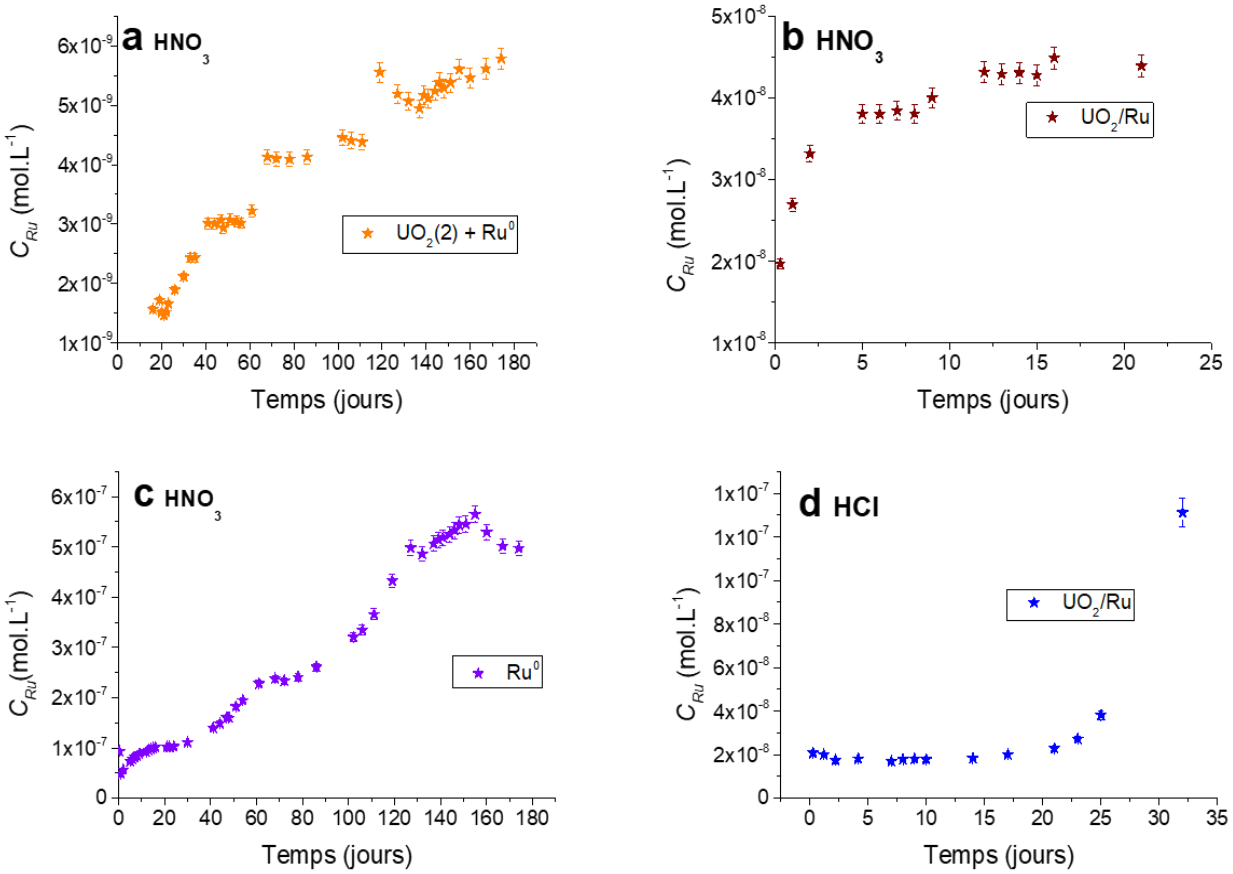


Figure 86 : évolution de la concentration élémentaire en ruthénium obtenue pendant la dissolution du système UO_2 + Ru^0 (a), de la pastille UO_2/Ru (b), des particules de Ru^0 seules (c) dans HNO_3 0,1 M à 60°C et de la pastille UO_2/Ru dans HCl 0,1 M à 60°C (d).

La forme des courbes de dissolution des particules de Ru diffère dans les différents systèmes. En particulier, la forme de l'évolution de la concentration élémentaire en Ru lors de la dissolution du système UO_2/Ru dans les milieux nitrique et chlorhydrique suit celle de la perte de masse en l'uranium (Figure 82a et c). Ce résultat suggère l'existence d'un lien entre la dissolution de la matrice UO_2 et celle des particules de Ru dans le système UO_2/Ru. Il est envisageable que la dissolution de la matrice UO_2 libère en solution de nouvelles particules de ruthénium initialement incorporées au cœur de la pastille. Ainsi, la surface de particules de ruthénium en contact avec la solution augmente au fur et à mesure de la dissolution de la matrice UO_2.

Tableau 11 : récapitulatif des vitesses de dissolution pour l'uranium et le ruthénium dans les différents systèmes étudiés.

Système	**UO_2**		**UO_2/Ru**		**UO_2+Ru^0**	**UO_2+Ru^{III}**		**Ru^0**
Milieu de dissolution	HNO_3	HCl	HNO_3	HCl	HNO_3	HNO_3 + $RuCl_3$	HNO_3 + $Ru(NO)(NO_3)_x(OH)_y$	HNO_3
$R_L(U)$ ($\mu g.j^{-1}$)	***0-50 j*** 5 ± 1 ***50-550 j*** 76 ± 4	4 ± 1	4365 ± 218	1800 ± 96	6 ± 1	26 ± 2	16 ± 1	-
$R_L(Ru)$ ($ng.j^{-1}$)	-	-	3,0 ± 0,2	40 ± 2	1,0 ± 0,1	-	-	17

III. Suivi operando de la dissolution du système UO_2/Ru dans HNO_3 0,1 M à 60°C

La Figure 87a correspond à une séquence d'images enregistrées à un grandissement de ×250. L'aire de la zone observée à ce grandissement atteint 0,18 mm², soit 0,6 % de la surface totale de l'échantillon. A cette échelle d'observation, il apparaît que les fissures formées et les zones endommagées lors de l'étape de frittage constituent des sites de dissolution préférentielle. Ces zones endommagées s'étendent et se creusent à mesure que la réaction progresse, créant ainsi de larges voies d'accès à l'acide nitrique au sein de la pastille.

Des zones de dissolution préférentielle sont également visibles pour un grandissement de ×5000, qui correspond à une aire d'observation de 366 µm² (Figure 87b). A cette échelle, le creusement et l'ouverture d'un pore initialement présent apparaît nettement. Enfin, le suivi de l'évolution de l'interface solide/solution à l'échelle des grains de UO_2 a été réalisé à un grandissement de ×40000, correspondant à une aire d'observation de 6,72 µm². A cette échelle, il est également possible de distinguer les particules métalliques de ruthénium (Figure 87c). La principale observation tirée de la succession des images enregistrées à ce grandissement est l'accumulation des particules de ruthénium à la surface des grains de UO_2. En effet, le nombre de particules déposées en surface, qui apparaissent plus claires que les grains de UO_2 dans le mode d'imagerie retenu, ne cessent d'augmenter alors que la réaction de dissolution progresse. Cette couverture progressive de la surface de la pastille par les particules de ruthénium indique que les particules libérées par la dissolution des couches de grains de UO_2 sont redéposées à la surface de la pastille. Ce résultat indique que les particules libérées en solution ne sont pas (ou peu) dissoutes, ce qui apparaît en accord avec la faible concentration élémentaire en ruthénium mesurée au sein de la solution lors de cette expérience (Figure 86b).

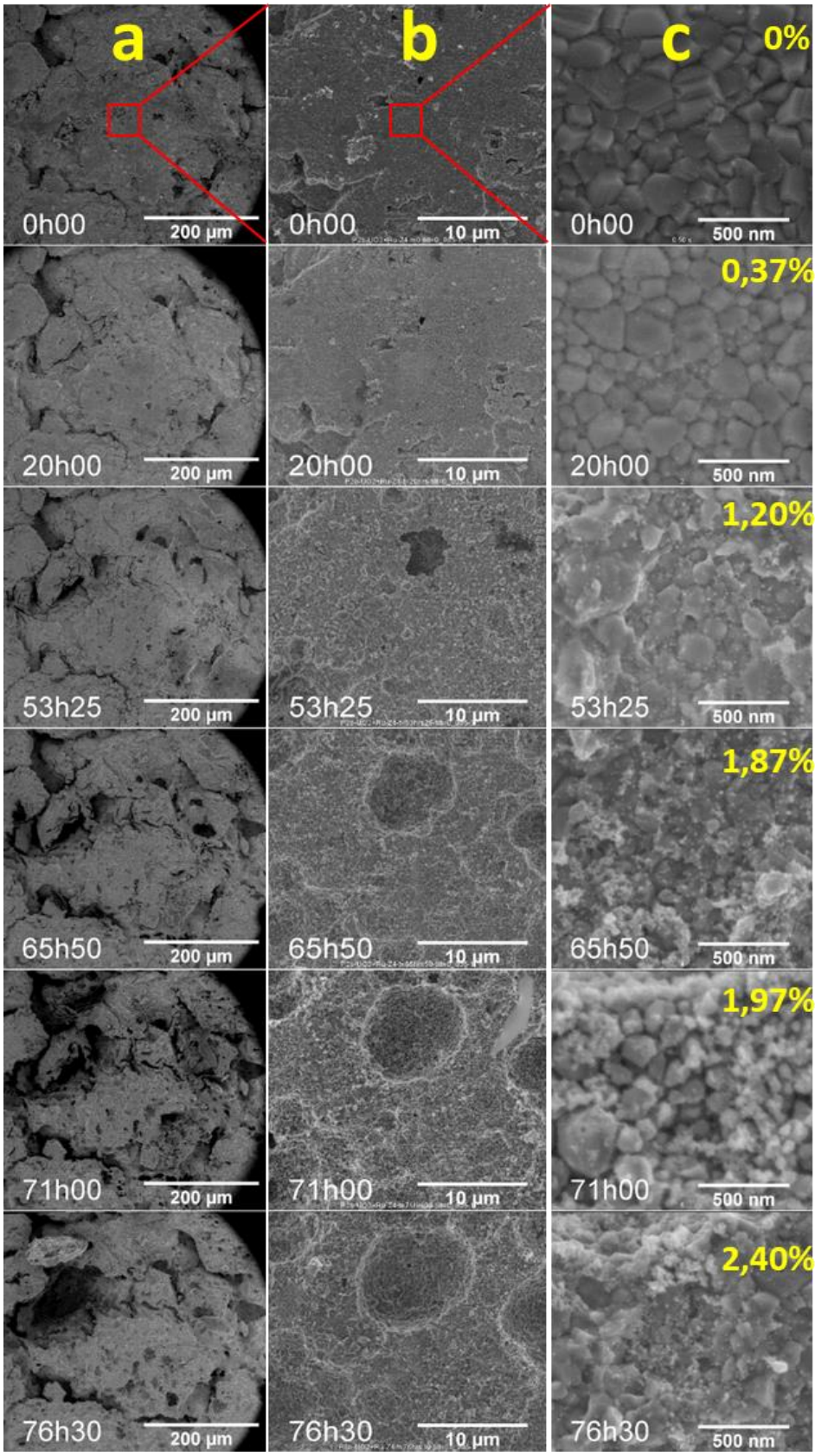


Figure 87 : micrographies MEBE de la surface de la pastille de UO_2/Ru en cours de dissolution dans HNO_3 0,1 M à 60°C enregistrées à différents instants et pour différents grandissements (a ×250, b ×5000 et c ×40000).

IV. Discussion et conclusion

La chimie du ruthénium dans l'acide nitrique est particulièrement complexe et de très nombreuses réactions sont susceptibles d'intervenir à l'interface solide/solution. Afin d'illustrer la multiplicité des réactions redox thermodynamiquement possibles entre les différentes espèces présentes, les potentiels redox de plusieurs couples d'intérêt sont fournis dans la Figure 88a. Avant de proposer un mécanisme susceptible d'expliquer l'effet catalytique observé lors de la dissolution de la pastille UO_2/Ru, il convient de rappeler plusieurs résultats « clés » issus de ce travail.

Tout d'abord, le rôle du ruthénium dans la catalyse de la dissolution de UO_2 a été clairement mis en évidence. La dissolution de UO_2/Ru présente un seul et unique régime de dissolution quel que soit le milieu de dissolution. En effet, la présence de particules de ruthénium augmente la vitesse de dissolution de UO_2 d'un facteur 870 en régime de dissolution non-catalysé ($R_L(U)$ = 5 µg.j^{-1} pour UO_2 avant 50 jours contre 4365 µg.j^{-1} pour UO_2/Ru) et d'un facteur 60 en régime faiblement catalysé ($R_L(U)$ = 76 µg.j^{-1} pour UO_2) (Tableau 11). De plus, un effet catalytique de forte amplitude a également été mis en évidence dans l'acide chlorhydrique. Un autre résultat important est que cet effet catalytique intervient uniquement lorsqu'existe une interface UO_2/Ru^0. En effet, l'effet catalytique n'est pas observé dans le cas des systèmes UO_2+Ru^0 et UO_2+Ru^{III}, un léger ralentissement de la dissolution ayant lieu au contraire.

D'autre part, dans les conditions de l'étude, les particules de Ru^0 se dissolvent très peu. La présence de Ru(III) en solution ne permet pas d'expliquer l'accélération de la dissolution de UO_2 observée. En effet, même lorsque cette espèce est introduite en solution à un niveau de concentration bien supérieur à celui engendré par la dissolution des particules métalliques, la vitesse de dissolution de UO_2 n'est pas augmentée.

Enfin, la production d'espèces azotées en solution avec un pouvoir oxydant élevé vis-à-vis de l'U(IV) avait été évoquée dans la littérature [8,26] pour expliquer l'augmentation de la vitesse de dissolution de UO_2 en présence de particules métalliques d'éléments platinoïdes. Cependant, des concentrations significatives en HNO_2 n'ont jamais été mesurées en présence de particules de Ru^0. A contrario, les résultats obtenus semblent indiquer une plus faible production de HNO_2 qu'en l'absence de particules. Ainsi, même si d'un point de vue thermodynamique, la réaction de réduction des ions nitrate en acide nitreux par Ru^0 est possible, celle-ci doit être limitée cinétiquement ou l'acide nitreux produit est consommé par une autre réaction impliquant le ruthénium. L'une ou l'autre de ces hypothèses expliquerait l'absence d'acide nitreux lors de la dissolution des systèmes UO_2/Ru et UO_2 + Ru^0. Enfin, selon la localisation des particules de Ru^0, soit en contact avec UO_2 (système UO_2/Ru), soit en suspension dans la solution (système UO_2 + Ru^0), la cinétique de dissolution de UO_2 est totalement différente. Comme cela était escompté pour le système UO_2+Ru^0, l'absence de HNO_2 a pour conséquence l'extension de la durée de la période d'induction, période associée

au mécanisme de dissolution non-catalysé de UO_2 en milieu nitrique. Pour la pastille UO_2/Ru, malgré la très faible quantité de HNO_2 mesurée en solution, cette période d'induction est inexistante et un régime de dissolution catalytique s'établit dès les premiers instants. Ainsi, l'existence d'une interface solide/solide entre UO_2 et Ru^0 est nécessaire pour induire l'effet catalytique observé.

La Figure 88b fournit une représentation schématique d'un mécanisme potentiel basé sur les observations réalisées pendant cette étude. Le phénomène clé responsable de l'effet catalytique observé repose sur l'oxydation de Ru^0 en Ru^{II} par les ions nitrate à l'interface particule/solution et sur la réduction simultanée de Ru^{II} à l'interface particule/UO_2. Ce phénomène conduit *in fine* à la formation de NO(g) et de sites de U(VI) au sein de la matrice UO_2. L'uranium(VI) est ensuite solubilisé sous forme d'ion uranyle à l'interface UO_2/solution. Les transferts électroniques de la solution vers UO_2 sont favorisés par la bonne conductivité électrique des particules métalliques, par leur dimension nanométrique et par le contact intime avec la matrice UO_2. Ce phénomène est potentiellement amplifié par l'augmentation de la surface de la pastille couverte par les particules de Ru^0 alors que la dissolution progresse, comme cela a été démontré lors du suivi de l'interface UO_2/Ru par MEBE.

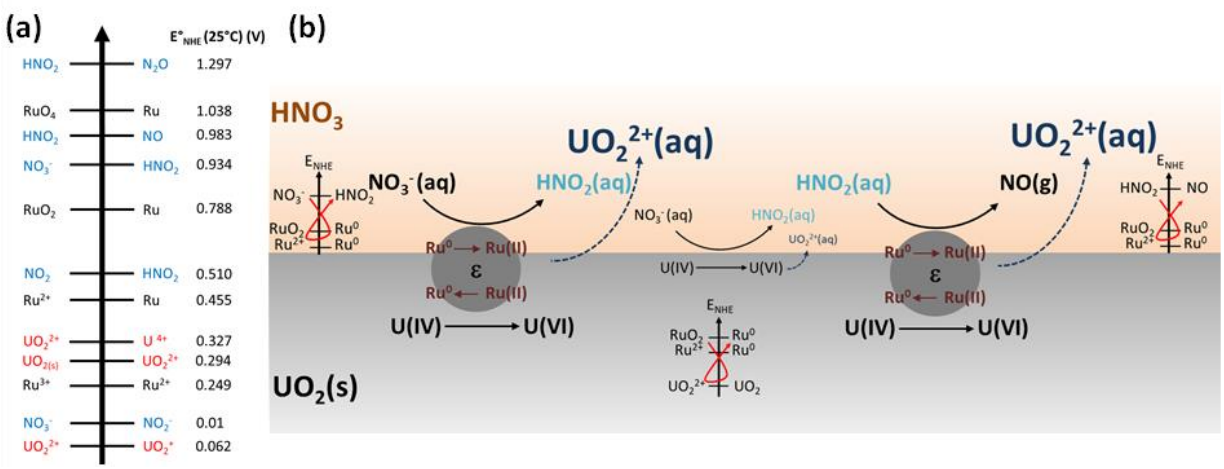
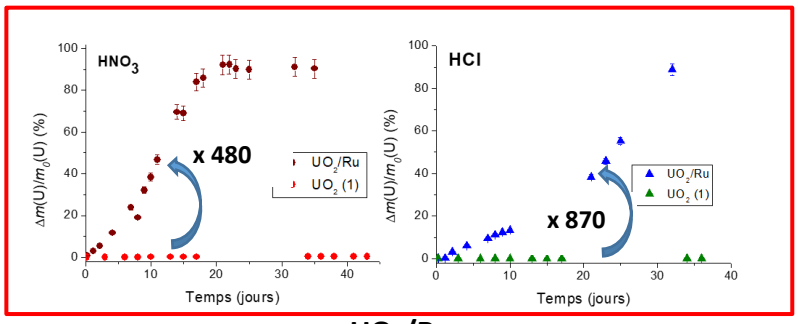


Figure 88 : potentiels redox de plusieurs couples d'intérêt à 25°C (extraits de [164], à l'exception de UO_2^{2+}/UO_2(s) calculés d'après [69]) (a). Mécanisme proposé pour expliquer l'effet catalytique des particules de Ru^0 incorporées dans la matrice d'UO_2 en milieu acide nitrique (b).

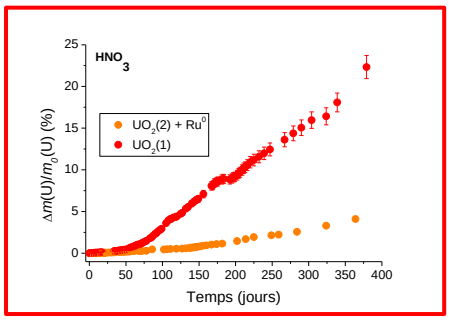
Il convient de noter que le mécanisme mentionné ci-dessus demeure hypothétique puisque la formation de l'espèce NO(g) n'a pas été démontrée expérimentalement. La production de cette espèce au cours de la dissolution de UO_2 a été mise en évidence pour des concentrations élevées en acide nitrique (supérieures à 7 M) [79]. Des techniques analytiques sont donc disponibles pour doser la quantité de NO(g) produite. Compte tenu de leur limite de détection, l'analyse de NO(g) est un défi dans les conditions expérimentales utilisées dans ce travail. Toutefois, la détection de NO(g) confirmerait définitivement le mécanisme suggéré dans ce travail.

Pour finir, il convient de rappeler qu'un effet catalytique des particules de Ru^0 a aussi été mis en évidence au cours de la dissolution de UO_2/Ru dans l'acide chlorhydrique. Dans ce cas, le mécanisme proposé auparavant ne peut en aucun cas avoir lieu. En absence de nitrates, d'autres espèces redox sont alors impliquées. Parmi les candidats potentiels, les couples O_2/H_2O_2 et H_2O_2/H_2O peuvent être évoqués. Néanmoins, une étude complète serait nécessaire pour tenter d'élaborer une proposition de mécanisme dans ce milieu.

Fiche résumé chapitre 4



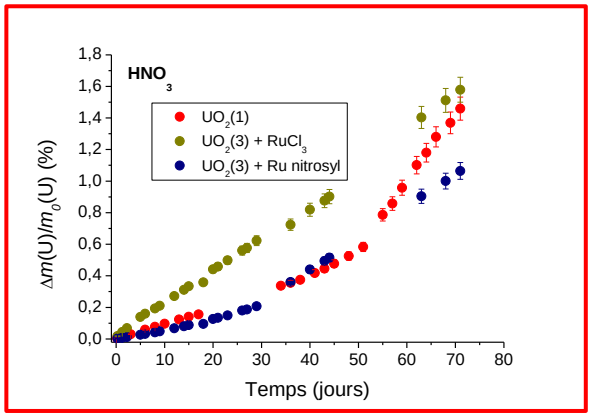
UO_2/Ru



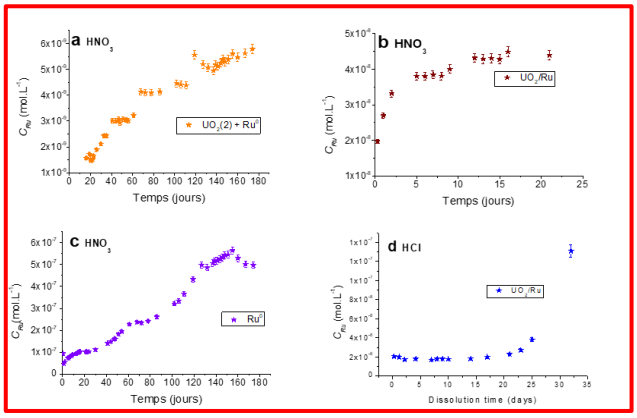
UO_2+Ru^0

Catalyse de la dissolution

Inhibition de la dissolution



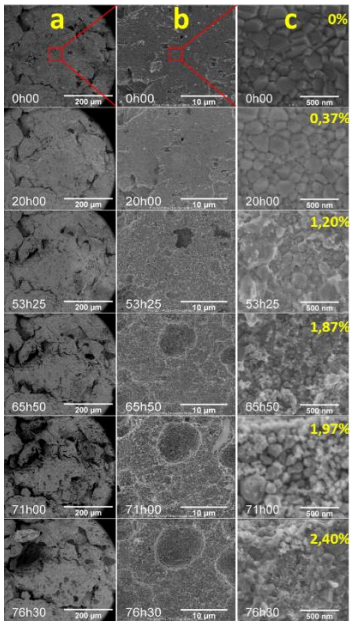
UO_2+$Ru^{III}_{(aq)}$



Ru^0

Pas d'effet sur la dissolution

Pas/Peu de dissolution

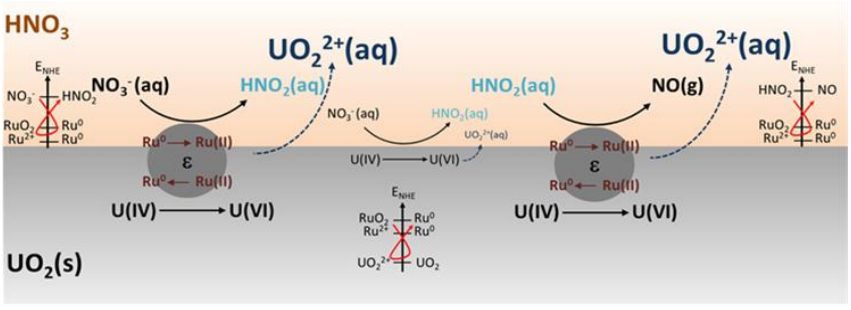


→ **Dissolution hétérogène**

→ **Creusement/ouverture des pores**

→ **Accumulation des particules en surface**

Proposition de mécanisme de catalyse de la dissolution de UO_2 par les particules de Ru^0



CHAPITRE 5 : Dissolution des systèmes UO_2/Rh, UO_2/Pd et UO_2/Mo en conditions « douces »

Ce dernier chapitre est dédié à l'étude de la dissolution de composés modèles de UO_2 incorporant du rhodium, du palladium ou du molybdène dans des conditions dites « douces », plus favorables à la mise en évidence des mécanismes impliquant ces éléments. Certaines de ces expériences sont semblables à celles décrites dans le chapitre précédent consacré à l'effet du Ru. L'objectif de ce chapitre est de comparer l'influence des différents éléments d'intérêt et de mettre en évidence leur différents modes d'action au cours de la dissolution de la matrice UO_2

I. Dissolution du système UO_2/Rh

Pour rappel, dans le chapitre 3, la dissolution d'un composé UO_2 dopé à 3 %mol. en Rh a été étudiée dans HNO_3 4 M à 80°C. Une augmentation de la vitesse de dissolution de l'uranium d'un facteur 2 a été observée quel que soit le mode de dissolution (statique ou dynamique). Concernant le rhodium, il a été observé une très faible vitesse de dissolution de l'élément. De plus, en mode dynamique, les concentrations en acide nitreux et en uranium dissous sont similaires. L'introduction des particules de rhodium ne favorise donc pas de façon significative la production d'acide nitreux. Néanmoins, ces conditions agressives sont favorables à la mise en place rapide du mécanisme autocatalytique de dissolution de UO_2 et il est alors difficile de mettre en évidence l'influence de la présence des particules de rhodium.

Comme pour le système UO_2/Ru et pour le système de référence (UO_2), nous nous sommes donc intéressés à la dissolution de l'échantillon de UO_2/Rh dans HNO_3 et HCl 0,1 M à 60°C en conditions statiques. Une seule et même pastille a été coupée en deux afin de réaliser la dissolution en parallèle dans les deux milieux d'intérêt. Des prélèvements ont été effectués à intervalles de temps réguliers afin d'analyser la concentration en uranium par ICP-AES pour le milieu nitrique et par scintillation liquide alpha pour le milieu chlorhydrique. La quantité de rhodium a été déterminée par ICP-MS. La Figure 89 montre la perte de masse relative en uranium ainsi que l'évolution de la concentration en acide nitreux au cours de l'expérience de dissolution conduite en milieu nitrique.

La Figure 89a, représente l'évolution de la perte de masse relative en uranium en milieu nitrique des composés UO_2/Rh et UO_2 de référence. Une nette augmentation de la vitesse de dissolution est observée en présence de rhodium. 95 % de perte de masse du composé UO_2/Rh sont atteints en environ 110 jours, alors que celle-ci est seulement de 5 % pour UO_2. La vitesse de dissolution du composé UO_2/Rh est de 708 ± 32 µg.j^{-1}, valeur environ 9 fois plus élevée que pour l'échantillon UO_2 de référence (Tableau 11) (76 µg.j-1). De plus, en milieu chlorhydrique (Figure 89c), cette accélération de la dissolution est encore plus marquée. En effet, la vitesse de dissolution du composé UO_2/Rh est de 600 ± 26 µg.j^{-1}, soit une augmentation d'un facteur 150 par rapport à UO_2 dans les mêmes conditions. Le milieu de dissolution n'a donc pas d'impact sur la vitesse de dissolution du composé UO_2/Rh et les particules sont responsables de la catalyse de cette dissolution. En outre, nous avons effectué des mesures de la concentration en acide nitreux (Figure 89b). Les résultats montrent que sur les 70 premiers jours de la dissolution, la concentration en HNO_2 demeure inférieure à 10^{-6} M. Or, c'est au

cours de cette même période que la matrice UO_2 au sein du composé UO_2/Rh s'est dissous le plus rapidement. Après 70 jours, il a été possible de mesurer de l'acide nitreux en solution à des concentrations de l'ordre de 2×10^{-4} M, ce qui suggère que l'acide nitreux serait consommé ou non produit, au début de la dissolution.

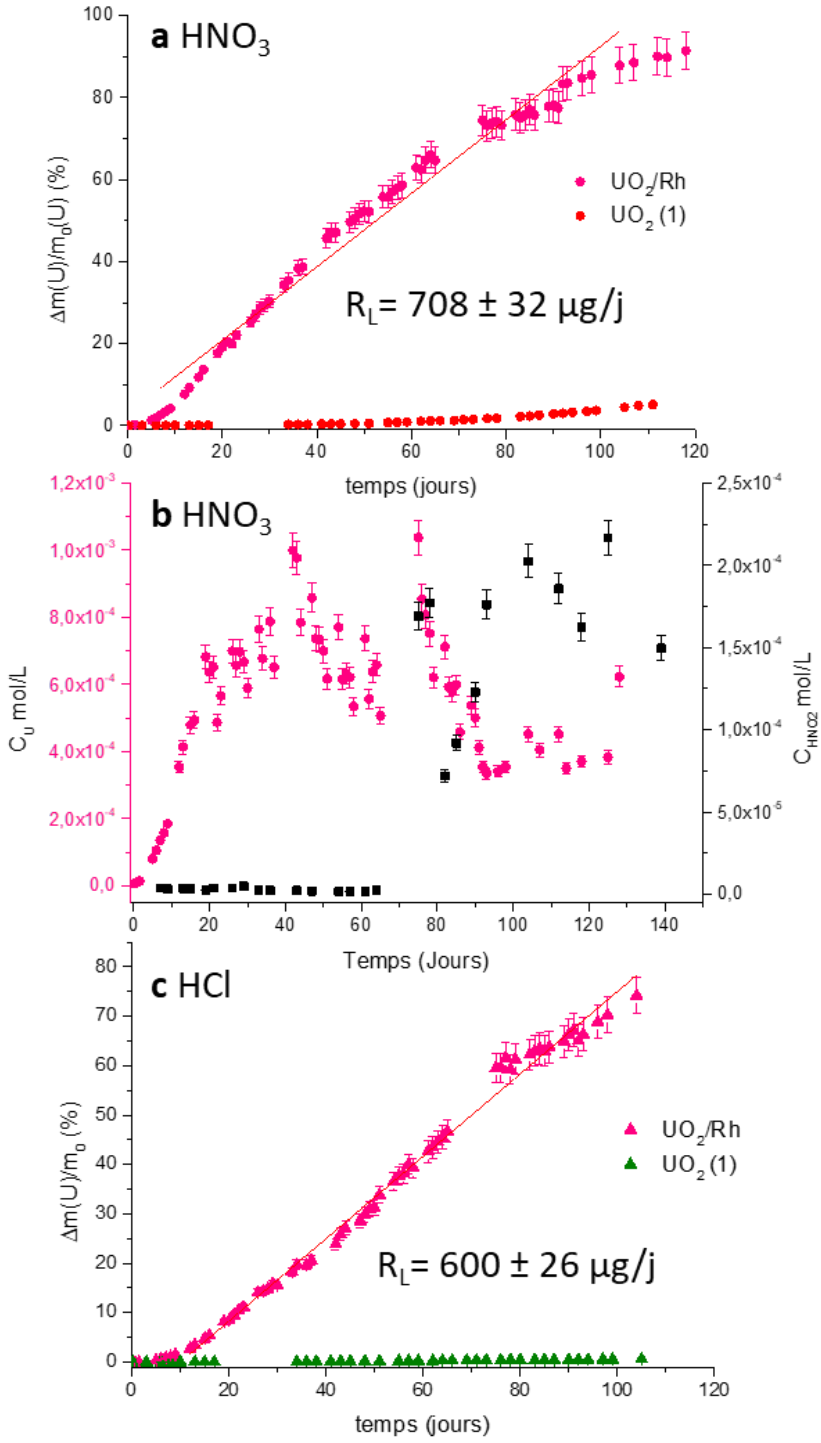


Figure 89 : évolution de la perte de masse relative en uranium lors de la dissolution de UO_2/Rh (●) et de UO_2 (●) dans HNO_3 0,1 M à 60°C (a). Evolution de la concentration en uranium (○)et en HNO_2 (▪) lors de la dissolution de UO_2/Rh dans HNO_3 0,1 M à 60°C (b) Evolution de la perte de masse relative pendant la dissolution de UO_2/Rh (◢) et de UO_2 (◢) dansHCl 0,1 M à 60°C (c).

La Figure 90 représente l'évolution de la concentration élémentaire en rhodium. En milieu nitrique, (Figure 90a), deux régimes cinétiques distincts se succèdent (avant et après 70 jours). Dans le premier régime, la dissolution est très lente et la perte de masse relative en rhodium atteint environ 0,3 % au bout de 70 jours. Ensuite, on peut observer une augmentation de la vitesse de dissolution du rhodium. La perte de masse relative en rhodium à la fin de l'expérience (130 j) atteint alors 1,3 %. L'augmentation de la vitesse de dissolution du rhodium est concomitante à la détection en plus forte concentration de l'acide nitreux.

En milieu chlorhydrique (Figure 90b), le rhodium se dissout jusqu'à atteindre une perte de masse relative d'environ 2 % au bout de 100 jours. La vitesse de dissolution n'est toutefois pas constante et plusieurs régimes cinétiques se succèdent. Plusieurs phénomènes conjugués peuvent expliquer ces variations. Tout d'abord, l'aire de l'interface particule/solution augmente lorsque la dissolution du composé UO_2/Rh progresse, puisque de nouvelles particules sont libérées dans le milieu par dissolution des grains de UO_2. Le ralentissement final de la dissolution des particules suggère quant à lui une possible passivation de la surface des particules. Pour conclure, que l'on soit en milieu nitrique ou en milieu chlorhydrique, les particules de rhodium se dissolvent très peu.

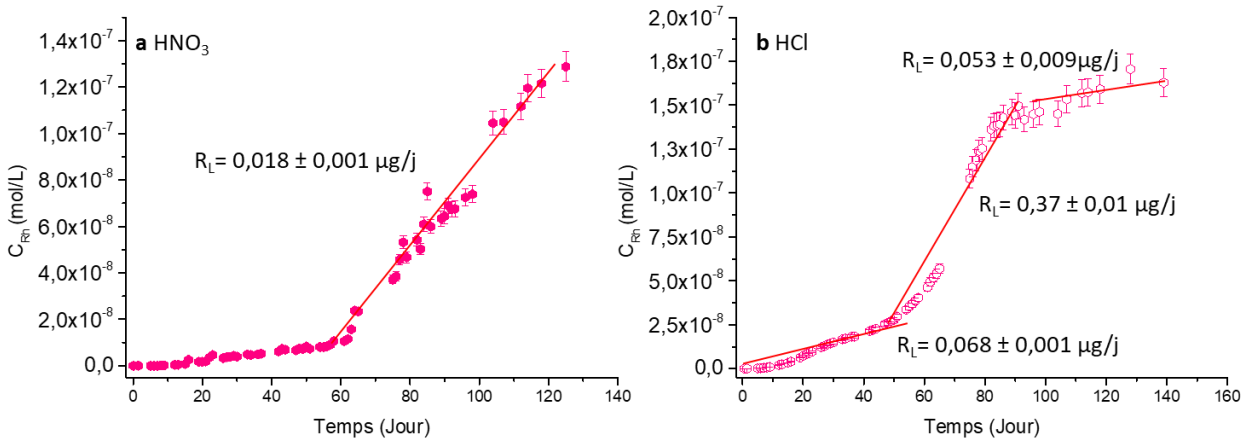
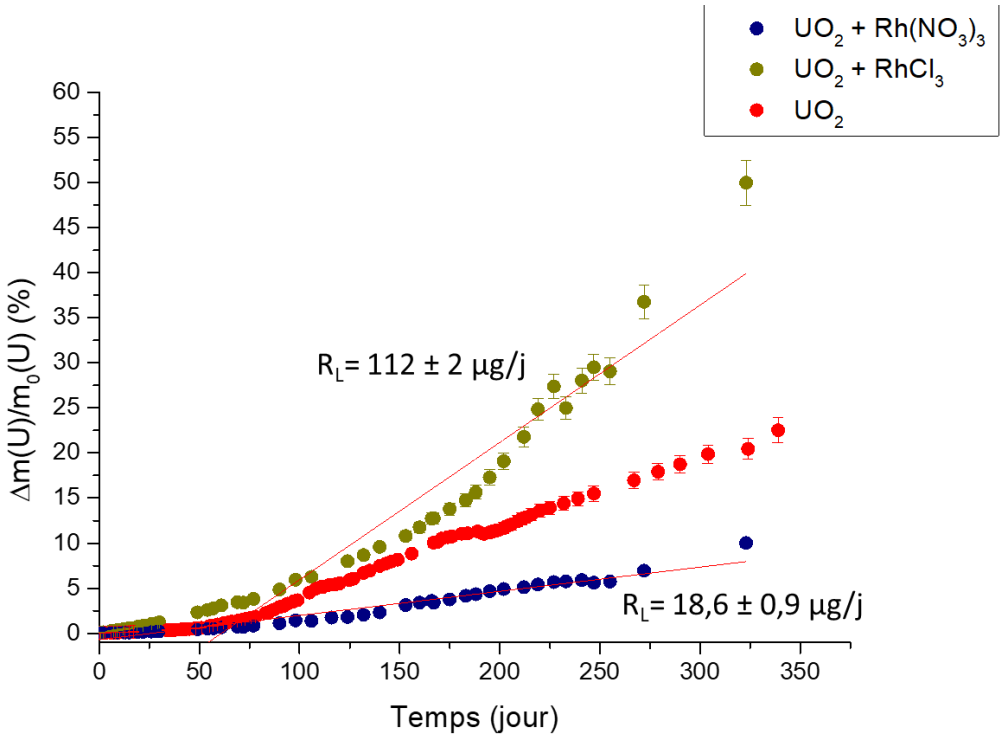


Figure 90: évolution de la concentration élémentaire en Rh pendant la dissolution du système UO_2/Rh dans HNO_3 0,1 M à 60°C (a) et dans HCl 0,1 M à 60°C (b).

La dernière expérience de dissolution menée sur le système UO_2/Rh concerne la dissolution de UO_2 en présence de rhodium introduit en solution sous forme $RhCl_3$ et $Rh(NO_3)_3$. Les résultats de ces expériences sont présentés en Figure 91. Le premier constat que l'on peut faire est que sur l'ajout de rhodium en solution a initialement peu d'influence sur la dissolution de UO_2. Ensuite, au cours des 175 premiers jours, on remarque une accélération de la dissolution de UO_2 notamment dans le cas de l'expérience menée avec RhCl3. La concentration en rhodium en solution demeure constante et comprise entre $1,9\times10^{-4}$ et $2,3\times10^{-4}$ M. Lors de la dissolution des deux sels dans HNO_3 0,1 M, le rhodium se retrouve sous la forme $[Rh(NO_3)(H_2O)_5]^{2+}$ [133] quelle que soit la forme initiale du rhodium. Etant donné la durée très élevée associée à l'apparition du phénomène, le fait d'observer une augmentation de la vitesse dans l'un des deux cas peut être dû à une évolution microstructurale différente de la pastille, liée potentiellement à la présence de défauts

étendus (fissures, arrachements de grains, etc…). Quoiqu'il en soit, l'effet catalytique du rhodium observé en présence de particules métalliques n'est pas observé lorsque l'élément est introduit sous forme d'espèces solubles de Rh(III)



.

Figure 91 : évolution de la perte de masse relative en uranium lors de la dissolution de UO_2 dans HNO_3 0,1 M à 60°C (●) , en présence de $Rh(NO_3)_3$ (●) ou en présence de $RhCl_3$ (●).

II. Dissolution du système UO_2/Pd

Dans le chapitre 3, nous avons procédé à la dissolution d'un composé de UO_2 dopé a 3 % mol. en palladium dans HNO_3 4 M à 80°C. Les observations réalisées ont montré que la présence de palladium augmentait la vitesse de dissolution de la matrice UO_2 d'un facteur 2 environ. De plus, contrairement au rhodium et au ruthénium, le palladium se dissout à plus de 80 % dans l'acide nitrique 4 M à 80 °C alors que la dissolution de UO_2 est totale. En mode dynamique, un rapport équimolaire entre l'acide nitreux et l'uranium est respecté. L'introduction des particules de palladium ne favorise donc pas de façon significative la production d'acide nitreux. Néanmoins, ces conditions agressives sont favorables à la mise en place rapide du mécanisme autocatalytique de dissolution de UO_2 et il est alors difficile de mettre en évidence l'effet lié à la présence des particules de palladium.

Comme pour les systèmes précédents, nous nous sommes intéressés à la cinétique de dissolution du composé UO_2/Pd dans HNO_3 et HCl 0,1 M à 60°C en conditions statiques. Des prélèvements ont été effectués afin de connaitre la quantité d'uranium dissous au cours du temps par analyse ICP-AES pour le milieu nitrique, et par scintillation liquide alpha pour le milieu chlorhydrique. Parallèlement, des analyses par ICP-MS ont permis de connaitre la quantité de palladium dissous au sein de la solution. Une seule et même pastille a été coupée en deux afin de réaliser la dissolution en parallèle dans les deux milieux d'intérêt. La Figure 92 montre les évolutions de la perte de masse relative en uranium obtenue lors de la dissolution du composé UO_2/Pd et de l'échantillon de référence UO_2 dans les deux milieux de dissolution.

Sur la Figure 92a, en milieu nitrique, on peut remarquer que l'évolution de la perte de masse relative en uranium avec ou sans palladium est similaire. La présence de particules de palladium n'a pas d'effet sur la dissolution de UO_2 d'autant plus que les composés dopés avec du palladium sont moins denses que le composé de référence (chapitre 2, Tableau 4). Sur cette courbe, on peut distinguer 2 régimes de dissolution : entre 0 et 50 jours la vitesse de dissolution est de 19 ± 2 $\mu g.j^{-1}$, valeur 3,8 fois plus élevée que dans le cas de UO_2, puis à partir de 50 jours la vitesse augmente pour atteindre 72 ± 4 $\mu g.j^{-1}$. Des mesures de la concentration en acide nitreux ont été réalisées sans que cette espèce n'ait pu être détectée. Pour rappel, la limite de détection de la méthode de Griess est de l'ordre de 10^{-6} M.

La Figure 92b représente la perte de masse relative en uranium des composés UO_2/Pd et UO_2 de référence en milieu HCl 0,1 M à 60°C. Deux régimes de dissolution sont observables pour le composé UO_2/Pd uniquement. Au cours des 40 premiers jours, la vitesse de dissolution est de 5 ± 1$\mu g.j^{-1}$, valeur similaire à la vitesse mesurée pour UO_2 dans les mêmes conditions (4µg/j). Après 40 jours, on peut voir une forte augmentation de la vitesse de dissolution (jusqu'à 61 ± 3 $\mu g.j^{-1}$). Après 170 jours de dissolution, la perte de masse relative en uranium est égale à 12 %. Si l'on compare les deux courbes de dissolution du composé UO_2/Pd en milieu HNO_3 et HCl, les résultats sont assez proches (respectivement 15 % et 12 % de perte de masse

relative après 170 jours de dissolution). Le palladium joue donc un rôle catalytique faible, uniquement visible dans l'acide chlorhydrique.

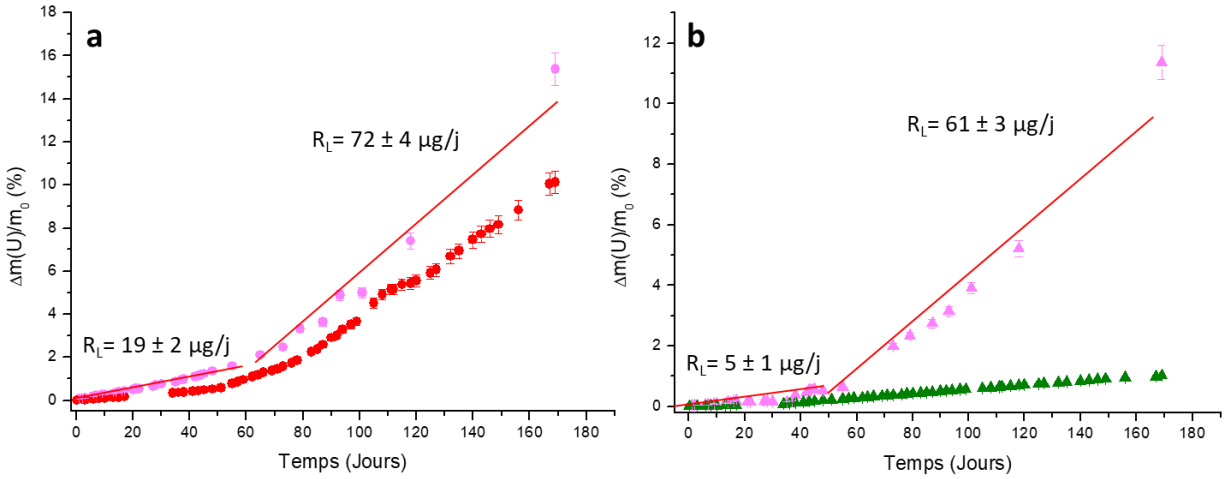


Figure 92: évolution de la perte de masse relative en uranium lors de la dissolution de UO_2 (●) et UO_2/Pd (●) dans HNO_3 0,1 M à 60°C (a) et de UO_2(▲) et UO_2/Pd (▲) dans HCl 0,1 M à 60°C (b).

Le dosage du palladium en solution a été effectué au cours des deux expériences. En milieu nitrique, la quantité de palladium est trop faible pour être détectée par ICP-MS. Cela signifie que la concentration en solution de palladium est inférieure à la limite de détection de la technique (i.e. 10^{-10} M).

La Figure 93 correspond à l'évolution de la concentration de palladium en solution lors de la dissolution en milieu acide chlorhydrique. Au cours des 40 premiers jours de dissolution, la concentration élémentaire en palladium est très proche de la limite de détection. Au-delà de 40 jours, elle augmente pour atteindre finalement 10^{-8} M au bout de 130 jours de dissolution. Cette quantité correspond toutefois à une perte de masse relative de seulement 0,003 % du palladium initial. Il est intéressant de noter que cette augmentation de la concentration en palladium n'intervient que dans l'acide chlorhydrique. Ce milieu est donc plus favorable à la dissolution du palladium métallique que le milieu nitrique.

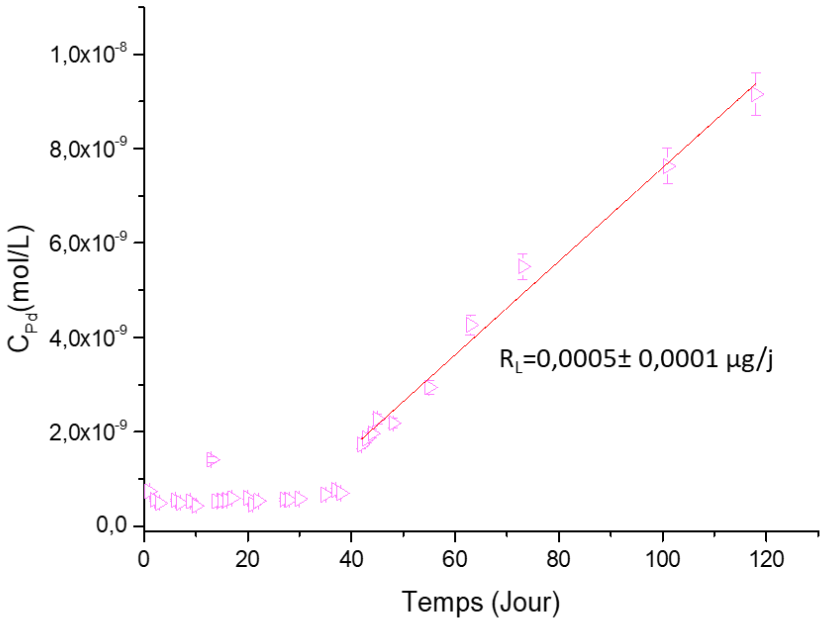


Figure 93 : évolution de la concentration en Pd lors de la dissolution de UO_2/Pd dans HCl 0,1 M à 60°C.

Pour conclure, la présence de palladium au sein de la matrice UO_2 présente un faible effet sur la dissolution de UO_2 dans HNO_3 0,1 M à 60 °C. De plus, dans ces conditions, la concentration en acide nitreux en solution est demeurée inférieure à la limite de détection de la méthode de Griess (10^{-6} M). Pour l'expérience menée en milieu chlorhydrique, on observe une différence de dissolution après 40 jours de dissolution ce qui permet de dire que le palladium a un effet catalytique lors de la dissolution en en milieu acide. Cependant cet effet est visible uniquement en milieu chlorhydrique, permettant une accélération de l'oxydation de l'uranium dans un milieu non oxydant.

Le palladium n'a pas pu être détecté en solution par ICP-MS dans le cas de l'expérience en milieu acide nitrique et il se dissout très peu en milieu acide chlorhydrique.

III. Dissolution du système UO_2/Mo

Pour rappel, dans le chapitre 3, la dissolution d'un composé UO_2 dopé à 3 %mol. en Mo a été étudiée dans HNO_3 4 M à 80°C. Une diminution de la vitesse de dissolution de l'uranium d'un facteur 1,3 a été mise en évidence. Par ailleurs, la vitesse de dissolution du molybdène dans ces conditions est importante. De plus, en mode dynamique, les concentrations en acide nitreux et en uranium dissous sont similaires. L'introduction des particules de molybdène n'influence donc pas de façon significative la production d'acide nitreux. Néanmoins, ces conditions agressives sont favorables à la mise en place rapide du mécanisme autocatalytique de dissolution de UO_2 et il est alors difficile de mettre en évidence l'influence de la présence des particules de molybdène.

Comme pour les systèmes précédents, nous nous sommes intéressés à la dissolution du composé UO_2/Mo dans HNO_3 0,1 M et dans HCl 0,1 M à 60°C en conditions statiques. Des prélèvements ont été effectués afin de déterminer la quantité d'uranium dissous au cours du temps par analyse ICP-AES pour les tests réalisés en milieu nitrique et par scintillation liquide alpha pour les expériences menées en milieu chlorhydrique. Des analyses par ICP-MS ont permis de déterminer la quantité de molybdène dissous dans le milieu. De plus, la concentration en acide nitreux a été déterminée par analyses UV-Visible. Une seule et même pastille a été coupée en deux afin de réaliser la dissolution dans les deux milieux d'intérêt. La Figure 94 montre la perte de masse relative en uranium dans les deux milieux de dissolution ainsi que l'évolution de la concentration en acide nitreux pendant toute la dissolution en milieu nitrique.

La Figure 94a montre que la dissolution du solide UO_2/Mo en milieu nitrique est plus lente que celle du composé UO_2 de référence. En effet, après 460 jours de dissolution, le composé de référence UO_2 est dissous à hauteur de 33 %, contre seulement 17 % pour le solide UO_2/Mo. La vitesse de dissolution du composé UO_2 /Mo est constante est atteint 24,7 ± 0,8 $\mu g.j^{-1}$, soit environ 3 fois moins que la vitesse de dissolution déterminée après 50 jours pour l'échantillon UO_2 de référence (i.e. 76 $\mu g.j^{-1}$). Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Cordara [8] dans les mêmes conditions, mais pour des pertes de masse relative bien inférieures. En milieu chlorhydrique (Figure 94c), on peut constater que les vitesses de dissolution des composés UO_2/Mo et de UO_2, sont proches (i.e. 4 $\mu g.j^{-1}$).

L'analyse de HNO_2 (Figure 94b) montre que cette espèce n'est pas formée au cours des 50 premiers jours de dissolution ou que la concentration est inférieure à 10^{-6} M. Au-delà de 50 jours, la présence de HNO_2 est détectée dans le système. La concentration en HNO_2 est comprise entre 1×10^{-4} et 2×10^{-4} M. Ce comportement s'apparente à celui observé pour UO_2 de référence (Figure 81b), mais la concentration en acide nitreux est supérieure d'un ordre de grandeur environ en présence de Mo. La présence de cette quantité d'acide nitreux dans le système n'a pas d'impact sur la cinétique de dissolution de la matrice UO_2 au sein du composé

UO_2/Mo étant donné que la vitesse de dissolution reste constante, contrairement à celle de UO_2 de référence.

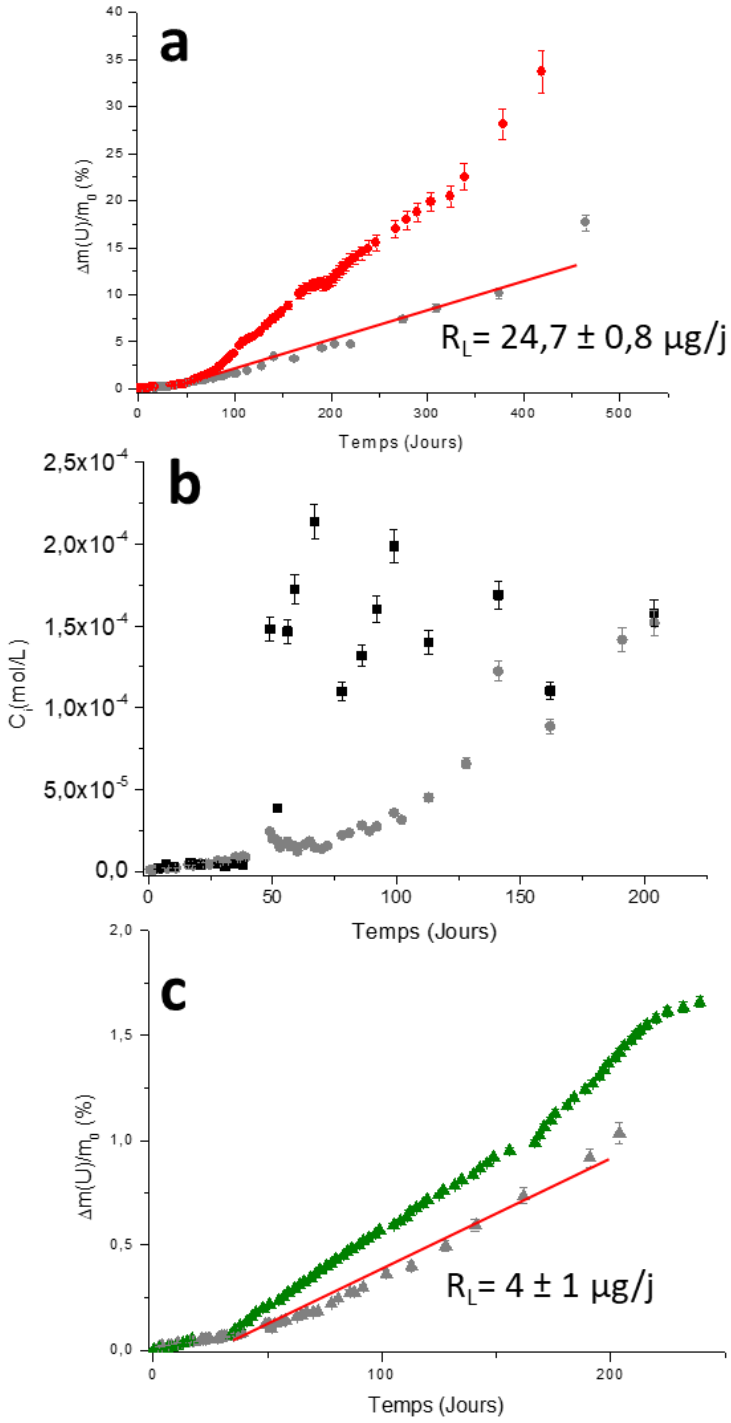


Figure 94 : évolution de la perte de masse relative en uranium lors de la dissolution des pastilles de UO_2/Mo (●) et de UO_2 (●) dans HNO_3 0,1 M à 60°C (a). Evolution de la concentration en uranium (●) et en HNO_2 (▪) lors de la dissolution de la pastille de UO_2/Mo dans HNO_3 0,1 M à 60°C (b) Evolution de la perte de masse relative pendant la dissolution de UO_2/Mo (◢) et de UO_2 (◢) dans HCl 0,1 M à 60°C (c).

Le molybdène a été dosé dans les deux milieux d'étude au cours de ces expériences. La Figure 95a montre l'évolution de la perte de masse relative en molybdène lors de la dissolution de UO_2/Mo dans HNO_3 0,1 M à 60°C. Sur ce graphique, on observe que l'évolution de la perte de masse relative en molybdène est linéaire. Au bout de 460 jours, elle atteint 12 %. Cette perte de masse est proche de la perte de masse relative en uranium enregistrée au même instant. Cependant si l'on compare les vitesses, on constate qu'il existe un facteur 124 entre la vitesse de dissolution de l'uranium (24,7 ± 0,8 µg.j^{-1}) et celle du molybdène (0,20 ± 0,1 µg.j^{-1})

La Figure 95b représente la perte de masse relative en molybdène lors de la dissolution du composé UO_2/Mo dans HCl 0,1 M à 60°C. Sur cette figure, il apparait que le molybdène se dissout également en milieu chlorhydrique. Cependant, la dissolution du molybdène dans ces conditions est beaucoup moins rapide qu'en milieu nitrique. En effet, au bout de 400 jours de dissolution, la perte de masse relative en molybdène atteint seulement 1 %, valeur nettement inférieure à celle relevée en milieu nitrique (≈ 8 %).

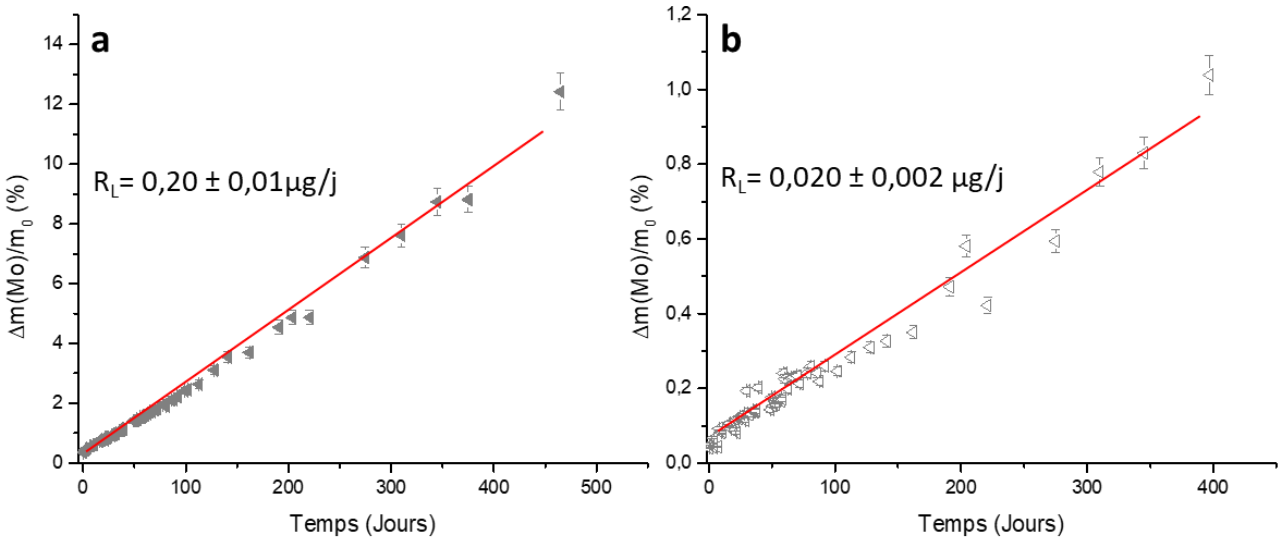


Figure 95 : évolution de la perte de masse relative en molybdène dans HNO_3 (a) et dans HCl (b) 0,1 M lors de la dissolution de UO_2/Mo à 60°C.

Contrairement aux autres éléments de notre étude (Ru, Rh et Pd), le molybdène présente donc un effet inhibiteur de la dissolution de UO_2 en milieu acide nitrique. Il apparaît notamment, que la production d'acide nitreux ne permette pas le passage à un mécanisme de dissolution de UO_2 faiblement catalysé. D'autre part, le Mo se dissout de manière plus importante que les autres éléments, très peu solubles dans ces conditions « douces ». Le fait que le molybdène se dissolve davantage en milieu nitrique qu'en milieu chlorhydrique, et que son effet inhibiteur soit également plus prononcé en milieu nitrique suggère que la dissolution des particules de molybdène consomme les espèces azotées (catalyseurs de la dissolution de UO_2).

IV. Discussion et conclusion

Au cours de cette étude menée en conditions « douces », différents impacts sur la dissolution de la matrice UO_2 ont été observés selon l'élément incorporé (Figure 96). Le Tableau 12 permet de comparer les vitesses de dissolution $R_L(U)$ et $R_L(EP, Mo)$ dans ces conditions et ainsi de quantifier l'impact des éléments incorporés au sein de nos composé modèles.

Tout d'abord, certains éléments catalysent la dissolution de UO_2. En milieu nitrique ou chlorhydrique, l'augmentation de la vitesse de dissolution de la matrice UO_2 en présence de ruthénium est la plus forte (un facteur 60 et 450 est respectivement observé en milieu nitrique et chlorhydrique). De ce fait, l'étude de l'influence du ruthénium sur la cinétique et le mécanisme de dissolution de UO_2 a été la plus poussée au cours de ce travail. L'ensemble des résultats obtenus dans des expériences ciblées a permis de proposer un mécanisme expliquant l'effet catalytique marqué des particules de ruthénium. Le phénomène clé responsable de l'effet catalytique observé repose sur l'oxydation de Ru^0 en Ru^{II} par les ions nitrate à l'interface particule/solution et sur la réduction simultanée de Ru^{II} à l'interface particule/UO_2 (Figure 88). Ce phénomène est responsable de l'augmentation de la vitesse de dissolution en milieu nitrique et ce, alors que la concentration en acide nitreux demeure très faible en solution.

Tableau 12 : récapitulatif des vitesses de dissolution pour l'uranium et les éléments platinoïdes dans les différents systèmes étudiés.

Système	**UO_2**		**UO_2/Ru**		**UO_2/Rh**		**UO_2/Pd**		**UO_2/Mo**	
Milieu de dissolution	HNO_3	HCl	HNO_3	HCl	HNO_3	HCl	HNO_3	HCl	HNO_3	HCl
	0-50 j		***0-30 j***	***0-30 j***	***0-100 j***	***0-100 j***	***0-50 j***	***0-40 j***	***0-450 j***	***0-200 j***
$R_L(U)$	5 ± 1	4 ± 1					19 ± 2	5 ± 1		
($\mu g.j^{-1}$)	***50-550 j***		4365	1800	708	600	***50-170 j***	***40-170 j***	24,7 ±	4 ±
	76 ± 4		± 218	± 96	± 32	± 26	72 ± 4	61 ± 3	0,8	1
$R_L(EP,Mo)$ ($ng.j^{-1}$)	-	-	3,0 ± 0,2	40 ± 2	18 ± 1	***0-50 j*** 68 ± 1 ***50-90 j*** 370 ± 10 ***90-140 j*** 53 ± 9	-	0,5± 0,1	200 ± 10	20± 2
$R_L(U)$dans système/ $R_L(U)$ dans UO_2	-	-	60	450	9	150	1	15	0,33	1

Concernant le rhodium, le facteur d'accélération est de 9 en milieu nitrique, mais il atteint 150 en milieu chlorhydrique. Cette différence d'impact du rhodium entre les deux milieux s'explique, tout comme pour le ruthénium, par l'accélération de la vitesse de dissolution de UO_2 de référence en milieu nitrique lors du passage au mécanisme faiblement catalysé, lequel n'intervient pas en milieu chlorhydrique. Les variations de la concentration en acide nitreux mesurée au cours de la dissolution ne sont pas liées à l'augmentation de la vitesse de dissolution. Au contraire, la vitesse de dissolution du composé UO_2/Rh est maximale alors que l'acide nitreux n'est pas détecté dans le milieu de dissolution. D'autre part, tout comme le ruthénium, les particules de rhodium sont très peu dissoutes dans ce milieu faiblement agressif et l'effet catalytique du rhodium observé en présence de particules métalliques n'est pas reproduit lorsque celui-ci est introduit sous forme d'espèces solubles de Rh(III). Ainsi, il est fort probable que le mécanisme d'action des particules de rhodium s'apparente à celui des particules de ruthénium.

Le palladium semble avoir un effet de plus faible amplitude que le ruthénium et le rhodium sur la cinétique de dissolution de UO_2 en milieu nitrique, étant donné que la vitesse de dissolution de la matrice UO_2 au sein du composé UO_2/Pd est égale à la vitesse de UO_2 de référence. Concernant le milieu chlorhydrique, après une période au cours de laquelle les particules n'ont pas d'impact sur la vitesse de dissolution, celle-ci augmente fortement et devient environ 15 fois plus élevée que celle du composé UO_2 de référence. La concentration en acide nitreux est demeurée inférieure à la limite de détection de la méthode de Griess tout au long de l'expérience réalisée en milieu nitrique. Ainsi, comme pour les autres éléments platinoïdes, l'incorporation de particules de palladium induit une augmentation de la vitesse de dissolution de la matrice UO_2 en milieu nitrique. Cette accélération de la cinétique de dissolution de UO_2 intervient alors que la concentration en acide nitreux demeure très faible en solution. Tout comme le ruthénium et le rhodium, le palladium se dissout très peu dans ces conditions « douces ». Ainsi, avec un impact plus modéré, il est fort probable que le mécanisme d'action des particules de palladium s'apparente à celui des particules de ruthénium et de rhodium.

Le molybdène présente un comportement totalement différent des éléments platinoïdes. En effet, la présence de particules métalliques de molybdène induit une diminution d'un facteur 3 de la vitesse de dissolution de la matrice UO_2 en milieu nitrique alors qu'elle n'a aucun effet significatif en milieu chlorhydrique. Cet effet inhibiteur s'accompagne d'une dissolution importante des particules de molybdène en milieu acide nitrique. En milieu chlorhydrique, la dissolution du Mo est très lente, alors qu'elle a tendance à s'accélérer dans ce milieu pour les éléments platinoïdes (Tableau 12). Comme dans le cas du rhodium, les variations de la concentration en acide nitreux mesurées au cours de la dissolution du composé UO_2/Mo n'entrainent pas de changement de la vitesse de dissolution de la matrice UO_2. Celle-ci demeure constante tout au long de l'expérience. Tout se passe comme si l'acide nitreux produit par le mécanisme de dissolution oxydante de UO_2 était consommé par une réaction parasite. Toutefois, contrairement à ce qui a été observé dans le cas des éléments platinoïdes, la diminution de la quantité de HNO_2 en solution, entraine cette fois logiquement

une baisse de la vitesse de dissolution de UO_2. Cette réaction consommatrice de l'acide nitreux pourrait être la réaction de dissolution des particules de Mo.

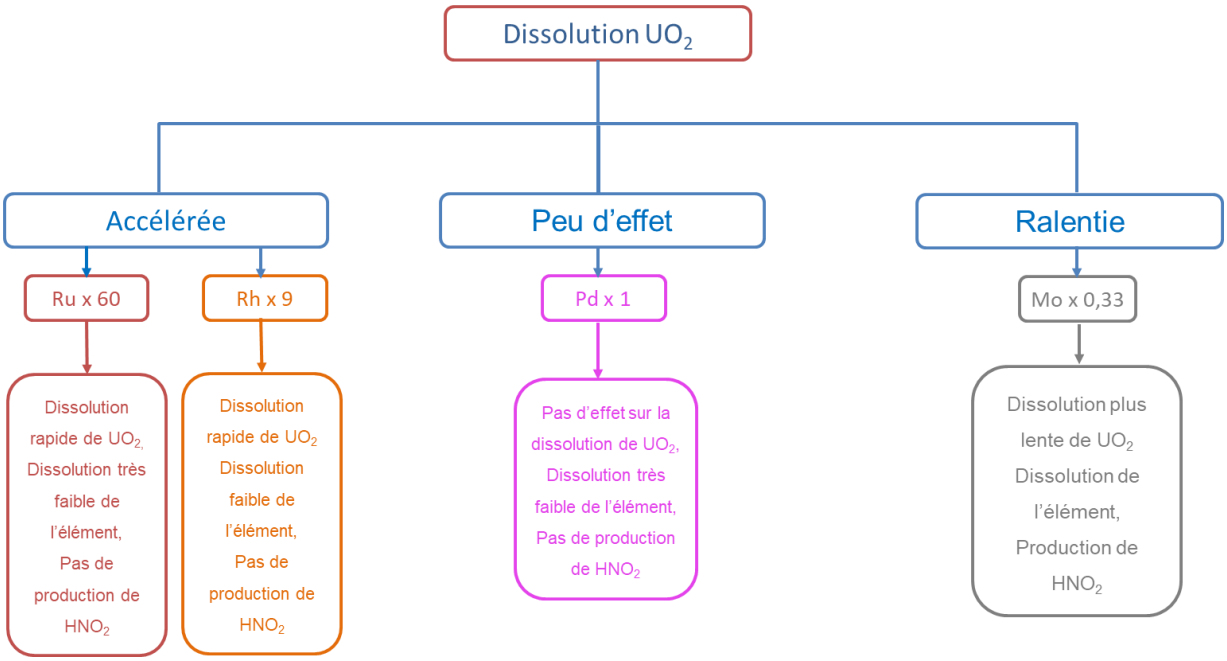


Figure 96 : récapitulatif des observations effectuées lors de la dissolution de UO_2 incorporant 3 % mol. de Rh, Pd ou Mo dans HNO_3 0,1 M à 60°C.

Il est important de noter que le nombre et la taille des particules incorporées au sein des composés modèles varient (chapitre 2 Tableau 5). En effet, les particules de ruthénium, de rhodium et de molybdène sont présentes à la surface du composé modèle et développent immédiatement une surface de contact avec la solution. En revanche, les particules de palladium sont enfouies au sein de la matrice UO_2, par conséquent il est nécessaire d'avoir un avancement de la dissolution plus important pour développer une interface solution/particules. L'effet catalytique moins prononcé des particules de Rh pourrait être lié à leur taille plus élevée et leur nombre plus faible. Ainsi, l'aire de l'interface Rh/UO_2 est plus faible que celle de l'interface Ru/UO_2 bien que la fraction molaire de l'élément platinoïde au sein du composé modèle soit identique.

La Figure 97a permet d'illustrer le mécanisme autocatalytique de dissolution de UO2 en absence de particules métalliques. Dans ce schéma, les réactions caractérisées par des cinétiques différentes impliquant le couple U(VI)/U(IV) mettent en jeu d'une part le couple NO^{3-}/HNO_2 (réaction lente), et d'autre part le couple HNO_2/NO (réaction rapide).

Dans la Figure 97b, on constate que les couples Rh^{3+}/Rh^0 ou Rh^{2+}/Rh^0 et Ru^{2+}/Ru^0 occupent tous une position intermédiaire entre les couples des espèces présentes dans l'acide nitrique et ceux de l'uranium. Ainsi, il n'existe pas d'impossibilité thermodynamique à la transposition du mécanisme décrit précédemment pour le Ru au Rh. On constate également que l'effet catalytique des particules peut avoir lieu en absence de HNO_2, puisque Ru et Rh métal peuvent être oxydés par les ions nitrate. La forme oxydée de ces métaux peut servir d'intermédiaire réactionnel pour in fine oxyder l'U(IV) au sein du solide en retrouvant sa forme réduite initiale.

Ce mécanisme explique l'impact plus marqué de la présence des particules en conditions douces, c'est-à-dire en absence de HNO_2, par rapport aux conditions agressives ou le mécanisme d'autocatalyse classique de UO_2 se met en place.

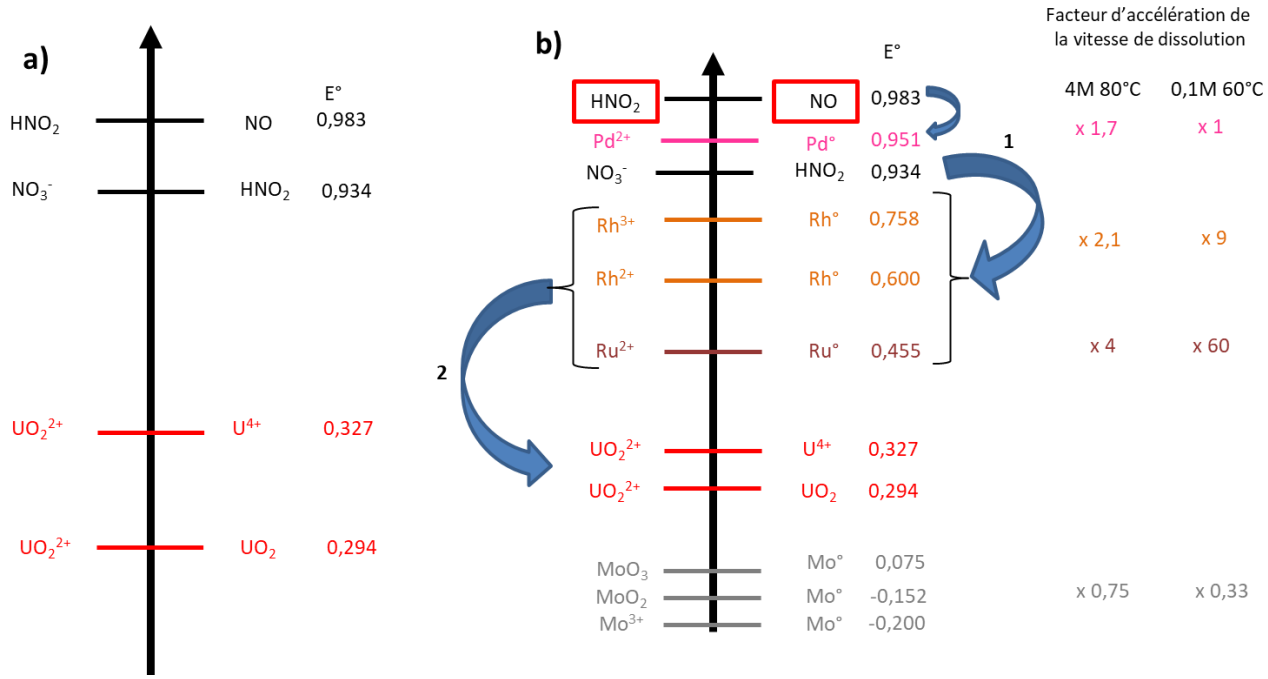


Figure 97: potentiels chimiques des couples HNO_2/NO, NO_3^-/HNO_2 , UO_2^{2+}/U^{4+} et UO_2^{2+}/UO_2 (a) et échelle de potentiels chimique des couples d'intérêts de notre étude.

Dans cette figure également, le couple Pd^{2+}/Pd^0 occupe une position intermédiaire entre les couples NO_3^-/HNO_2 et HNO_2/NO. Cette position particulière par rapport aux autres éléments platinoïdes rend ce métal impossible à oxyder par les ions nitrates. Ainsi, la suite du mécanisme catalytique impliquant les éléments Rh et Ru ne peut avoir lieu. C'est pourquoi, en absence d'HNO_2, non seulement les particules de Pd^0 ne se dissolvent pas, mais aussi la présence de Pd^0 n'a aucun effet sur la vitesse de dissolution de UO_2. En revanche, en conditions plus agressives et lorsque la dissolution de UO_2 aboutit in fine à la production de HNO_2, ce dernier peut jouer le rôle d'oxydant pour le Pd et le même genre de mécanisme de transfert électronique vers la matrice UO_2 pourrait avoir lieu. Les résultats obtenus en conditions agressives concernant le Pd suggèrent que, contrairement au Ru et au Rh, la réaction d'oxydation des particules de Pd^0 conduit plutôt à la mise en solution des ions Pd^{2+} qu'à l'oxydation de l'U(IV) au sein de la matrice UO_2. Ainsi, sur la base de ces éléments très simples, la chimie redox des éléments platinoïdes peut expliquer leurs effets différenciés.

Bien évidemment sur cette figure également, apparaît la spécificité des couples du Mo. Compte tenu de leurs potentiels standards plus faibles que ceux du couple U(VI)/U(IV), le même genre de mécanisme est inenvisageable. Dans cette description, le Mo métallique apparaît plutôt entrer en compétition avec l'U(IV) dans la réaction d'oxydation par les ions nitrates, comme par HNO_2. Cette réaction d'oxydation conduirait in fine à la mise en solution des ions Mo(+III). Il est toutefois probable que la seule consommation des espèces azotées oxydantes pour U(IV) ne puisse expliquer le ralentissement de la dissolution de UO_2 observé

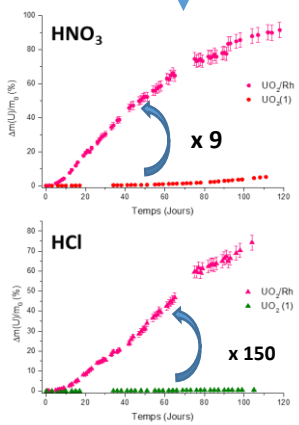
en présence de Mo sous forme métallique. Contrairement aux éléments platinoïdes, Mo^0 peut réduire U(VI) en U(IV) et s'oxyder sous forme MoO_2 à l'interface particules/UO_{2+x}. Ces deux rôles conjugués du Mo (à la fois compétiteur et réactif) vis-à-vis de la matrice UO_2 pourrait conduire au ralentissement de la vitesse observée expérimentalement à la fois en conditions de retraitement et en conditions douces.

Fiche résumé chapitre 5

Dissolution en conditions statiques HNO_3 et HCl 0,1 M à 60°C des composés UO_2/Rh, UO_2/Pd et UO_2/Mo

Dosage de l'uranium, EP et de HNO_2

UO_2/Rh

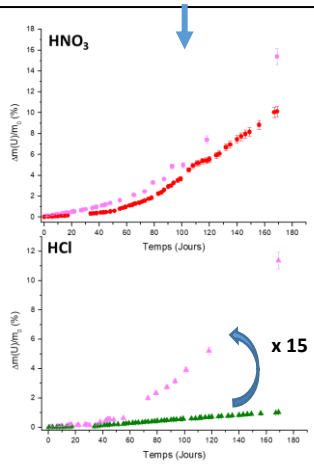


→ Catalyse de la dissolution dans HNO_3 et dans HCl

→ Faible présence de HNO_2

→ Rh très peu soluble

UO_2/Pd



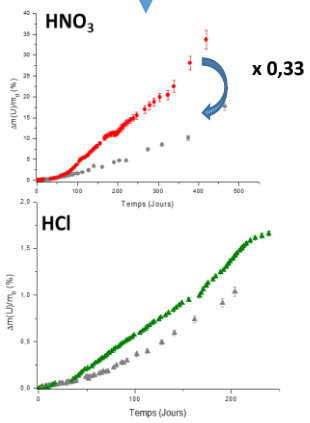
→ Pas d'effet dans HNO_3

→ Catalyse de la dissolution dans HCl

→ Absence de HNO_2

→ Pd très peu soluble

UO_2/Mo

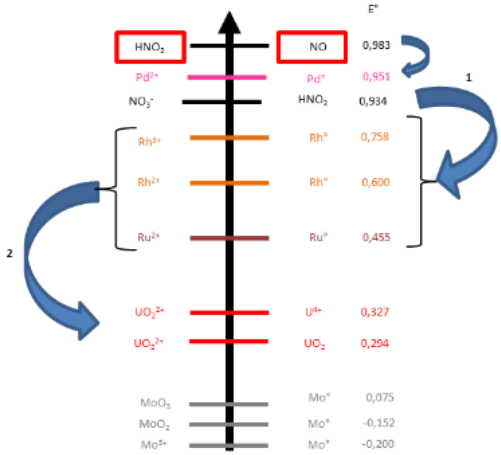


→ Inhibition de la dissolution dans HNO_3

→ Pas d'effet dans HCl

→ Faible présence de HNO_2

→ Dissolution du Mo



Proposition d'un mécanisme d'oxydo-réduction en 2 étapes :

→ oxydation des platinoïdes par NO_3^- en intermédiaire

→ oxydation de UO_2 par l'intermédiaire

→ réduction des platinoïdes : retour à la forme métallique

→ dissolution U

Conclusion générale

Dans le cœur du réacteur, les assemblages combustibles sont soumis à un flux neutronique intense. Cette étape du cycle de vie du combustible soumet les pastilles à de fortes contraintes entrainant des modifications physico-chimiques importantes. A sa sortie du réacteur, le combustible usé demeure composé essentiellement d'uranium à hauteur de 95 % massiques. Le reste du combustible est composé de plutonium (1 %), mais également de nombreux produits de fission (4 %). Au sein du combustible usé, les éléments platinoïdes (Ru, Rh et Pd) se retrouvent principalement sous forme de précipités métalliques, associés au Mo et au Tc. Au sein d'un combustible de type UOx placé dans un réacteur à eau pressurisée (REP) à 60 GWj.t_U^{-1}, les éléments platinoïdes et le Mo représentent 0,6 % mol. du combustible usé dans les proportions molaires suivantes : Rh = 5 %, Pd = 20 %, Ru = 30 %, Mo = 45 % [8]. Toutefois, les quantités d'éléments platinoïdes et de molybdène dans un combustible MOx usé sont supérieures à celles rencontrées dans un combustible de type UOx. L'augmentation dans les MOx est très variable car elle dépend du taux de combustion et de la teneur en plutonium du combustible et du type de réacteur.

Les éléments platinoïdes et le molybdène sont problématiques pour de nombreuses étapes du procédé PUREX. Leur comportement est donc actuellement étudié au cours de ces différentes étapes. Néanmoins, assez peu d'études ont été consacrées à leur influence sur la cinétique et les mécanismes et de la dissolution de la matrice UO_2. Au cours de ce travail de thèse, nous avons donc tenté de quantifier l'impact individuel des éléments platinoïdes (Ru, Rh et Pd) et du molybdène sur la cinétique de dissolution de UO_2 dans différentes conditions et de comprendre les mécanismes responsables des effets mis en évidence. Pour réaliser cette étude, nous avons donc préparé des composés modèles incorporant 3 % molaires de chaque élément. Cette teneur est supérieure à celle des combustibles usés actuellement retraités, mais pourrait être atteinte dans certains combustibles MOx irradiés en fonction de leur taux de combustion. Tous les composés modèles préparés ont ensuite été caractérisés, puis soumis à des tests de dissolution dans différentes conditions. Lorsqu'ils ont pu être isolés, les résidus de dissolution ont, par ailleurs, été caractérisés.

La synthèse des composés modèles à base de UO_2 incorporant 3 % mol. de Ru, Rh, Pd ou Mo a été réalisée par voie humide en utilisant la co-précipitation d'hydroxydes. L'étape de conversion en oxyde à 800°C sous Ar/4 % H_2 a conduit à l'obtention de poudres de morphologies similaires au sein desquelles les éléments platinoïdes et le Mo sont inclus. Un fois la poudre de UO_2 obtenue, celle-ci a été compactée sous forme de pastille puis frittée à 1600°C (ou 1500°C pour UO_2/Pd) sous atmosphère Ar/4 % H_2 afin d'obtenir des pastilles présentant une densité supérieure à 90 %. Cet objectif a été atteint pour l'ensemble des systèmes à l'exception de deux pastilles dont le taux de densification est de 88 et 89 %. Une observation par MEBE a permis de révéler la présence de particules métalliques en surface des pastilles. Par ailleurs, l'analyse de ces clichés MEBE a également permis de déterminer la taille des grains et des particules présentes en surface. Les particules de ruthénium et de rhodium mesurent respectivement 10 et 50 nm et recouvrent de manière homogène la surface de la pastille. Par contre, très peu de particules de palladium sont visibles à la surface de la pastille. Leur diamètre atteint 200 nm. De même, les particules de molybdène sont difficilement observables. Les quelques particules visibles présentent un diamètre moyen de 50 nm. L'analyse par MET-EDS des lames ultra-minces FIB découpées dans les composés

modèles synthétisés a confirmé la nature métallique des particules d'éléments platinoïdes et de molybdène ainsi que l'absence de ces éléments au sein de la matrice UO_2.

Une fois la caractérisation des échantillons réalisée, nous nous sommes intéressés à l'étude de la vitesse de dissolution de ces solides en conditions de retraitement (HNO_3 4 M à 80°C) et à la quantification de l'impact individuel des éléments platinoïdes et du molybdène. Deux types de protocoles expérimentaux ont été employés : le mode statique impliquant un faible renouvellement de la solution et des ouvertures répétées du réacteur pour réaliser des prélèvements de solution et le mode dynamique, impliquant un fort renouvellement de la solution sans ouverture du réacteur. Au cours de ces tests de dissolution, des prélèvements ont été effectués pour doser l'uranium, les éléments platinoïdes ainsi que l'acide nitreux. Les vitesses de dissolution obtenues en conditions statiques sont plus élevées que celles relevées en conditions dynamiques. Cependant, l'utilisation de conditions statiques a permis de mettre en place les expériences de suivi operando de l'évolution de l'interface solide/ solution en cours de dissolution. Ce suivi operando a mis en évidence le caractère hétérogène de la dissolution pour tous les solides préparés. Plusieurs zones de dissolution préférentielles ont été mises en évidence, parmi lesquelles les défauts étendus tels que les fissures, les fractures ou les zones d'arrachement de grains mais également les pores. La dissolution préférentielle des joints de grains n'a jamais été observée. De plus, pour les systèmes UO_2 et UO_2/Pd, le développement de faciès de dissolution dont la topographie est caractéristique de l'orientation cristalline des grains et la formation de puits de corrosion intra-granulaire de formes géométriques définies ont été mis en évidence. Concernant le comportement des particules lors de la dissolution en conditions statiques, il est apparu que les particules de ruthénium et de rhodium ne se dissolvaient pas et s'accumulaient en surface de la pastille, alors que les particules de palladium et de molybdène se dissolvaient et n'étaient pas (ou peu) observées lors du suivi operando.

La détermination des vitesses de dissolution a été effectuée sur la base des résultats obtenus en conditions dynamiques. La présence de particules métalliques de Ru, Rh ou Pd entraîne une augmentation de la vitesse de dissolution de UO_2 d'un facteur 1,7 à 4. Le mécanisme responsable de cet effet ne modifie pas drastiquement le taux de production de l'acide nitreux, car le rapport des concentrations en uranium et en HNO_2 demeure proche de l'unité, comme le prévoient les équations bilans de la dissolution catalytique de UO_2 dans l'acide nitrique. En revanche, la présence de molybdène sous forme de particules métalliques conduit à un ralentissement de la dissolution vis-à-vis de UO_2, sans modification du taux de production d'acide nitreux (dans ce cas aussi, le rapport molaire U : HNO_2 demeure proche de 1). Les vitesses de dissolution des éléments platinoïdes et du molybdène ont également été évaluées et peuvent être classées selon la séquence : $R_L(Rh) < R_L(Ru) << R_L(Mo) < R_L(Pd)$. Cette différence de durabilité chimique entraîne une répartition finale différente des éléments entre la solution et les résidus de dissolution, alors que la dissolution de la matrice UO_2 est complète.

La suite des travaux a été consacrée à l'étude de la cinétique de dissolution de ces mêmes composés dans des conditions dites « douces », plus favorables à la mise en évidence des mécanismes impliquant les éléments platinoïdes et le Mo (0,1 M à 60°C). Dans ces

conditions, il a été démontré que la présence de particules de ruthénium augmentait la vitesse de dissolution de UO_2 d'un facteur 60 ($R_L(U)$ = 4365 ± 218 µg.j^{-1} pour UO_2/Ru contre 76 µg.j^{-1} pour UO_2) dans HNO_3 0,1M et en régime faiblement catalysé, et d'un facteur 450 en milieu HCl ($R_L(U)$ = 1800 ± 100 µg.j^{-1} pour UO_2/Ru contre 4 µg.j^{-1} pour UO_2). Dans un second temps, le ruthénium a été ajouté sous forme de particules métalliques en suspension dans la solution d'acide nitrique ou sous forme de sels de Ru(III) dissous en solution. Aucun effet n'a été observé dans les deux cas. D'autre part, dans les conditions de l'étude, les particules de Ru^0 se dissolvent faiblement. La présence de Ru(III) en solution ne peut donc pas expliquer l'accélération observée concernant la dissolution de UO_2. Enfin, les analyses réalisées au cours de ces différentes expériences ont montré que la concentration en acide nitreux demeure très proche de la limite de détection de la méthode de Griess (< 10^{-6}M). Les valeurs apparaissent même plus faibles que celles déterminées en l'absence de particules de ruthénium. Sur la base des résultats précédents, une proposition de mécanisme a été élaborée, dans laquelle le phénomène clé responsable de l'effet catalytique observé repose sur l'oxydation de Ru^0 en Ru^{II} par les ions nitrate à l'interface particule/solution et sur la réduction simultanée de Ru^{II} à l'interface particule/UO_2. Ce phénomène conduit *in fine* à la formation de NO(g) et de sites d'uranium(VI) à la surface de la matrice UO_2. L'uranium(VI) est ensuite solubilisé sous forme uranyle à l'interface UO_2/solution. Les transferts électroniques de la solution vers UO_2 sont favorisés par la bonne conductivité électrique des particules métalliques, par leur dimension nanométrique et par le contact intime avec la phase UO_2. Ce phénomène est potentiellement amplifié par l'augmentation de la surface de la pastille couverte par les particules de Ru^0 alors que la dissolution progresse, comme cela a été démontré lors du suivi operando de l'évolution de l'interface UO_2/Ru par MEBE.

Il convient de noter que le mécanisme mentionné ci-dessus demeure hypothétique puisque la formation de l'espèce NO(g) n'a pas été démontrée expérimentalement. Des techniques analytiques sont néanmoins disponibles dans la littérature pour doser la quantité de NO(g) produite. Cependant, la production de cette espèce au cours de la dissolution de UO_2 a été mise en évidence seulement pour des concentrations élevées en acide nitrique (supérieures à 7 M). Compte tenu de la limite de détection des méthodes disponibles, l'analyse de NO(g) constitue un défi dans les conditions expérimentales retenues dans le cadre de ce travail. Toutefois, la détection de NO(g) confirmerait définitivement le mécanisme suggéré lors de cette étude.

Pour finir, il convient de rappeler qu'un effet catalytique des particules de Ru^0 a aussi été mis en évidence au cours de la dissolution de l'échantillon de UO_2/Ru dans l'acide chlorhydrique. Dans ce cas, le mécanisme proposé auparavant ne peut en aucun cas avoir lieu. En absence d'ions nitrate, d'autres espèces redox doivent être impliquées. Parmi les candidats potentiels, les couples O_2/H_2O_2 et H_2O_2/H_2O peuvent être évoqués. Néanmoins, une étude complète serait nécessaire pour tenter d'élaborer une proposition de mécanisme dans ce milieu.

Enfin, nous avons étudié la dissolution en conditions douces (HNO_3 0,1 M à 60°C) des autres composés modèles (UO_2/Rh, UO_2/Pd et UO_2/Mo). Pour le système incorporant du rhodium, un effet catalytique a été observé en milieux nitrique et chlorhydrique, entrainant

une augmentation de la vitesse de dissolution respectivement d'un facteur et 150. De plus, la concentration en HNO_2 demeure très proche de la limite de détection de la méthode de Griess tant que la perte de masse relative en UO_2 est inférieure à 70 %. D'autre part, les particules de rhodium ne se dissolvent pas. Cette étude révèle de nombreuses similitudes entre les systèmes UO_2/Ru et UO_2/Rh, bien que l'impact du rhodium sur la vitesse de dissolution de la matrice UO_2 soit moindre. Cela nous amène à conclure que le mécanisme d'action du rhodium est similaire à celui du ruthénium.

Le palladium n'a quant à lui pas d'effet sur la vitesse de dissolution de UO_2 dans HNO_3 0,1 M et à 60°C. Cependant, en milieu chlorhydrique après une période sans effet notable du palladium, on observe une augmentation de la vitesse d'un facteur 15. Les analyses de la concentration en HNO_2 n'ont pas permis de détecter la présence de cette espèce. Les particules de palladium ne se dissolvent pas dans ces conditions douces tout comme les particules de rhodium et de ruthénium. A nouveau, des similitudes sont apparues entre les systèmes UO_2/Ru, UO_2/Rh et UO_2/Pd, bien que l'impact du palladium soit plus modéré que celui du rhodium et, *a fortiori*, que celui du ruthénium sur la vitesse de dissolution de UO_2.

En revanche, le molybdène induit un effet complétement différent des éléments platinoïdes. En effet, contrairement aux trois autres éléments, la présence de particules de molybdène entraîne un ralentissement de la dissolution de UO_2 en milieu nitrique comme en milieu chlorhydrique. Cette effet est accompagné de la dissolution des particules dans le milieu. L'analyse de la concentration en acide nitreux en solution a révélé que, dans de telles conditions, la dissolution du composé UO_2/Mo produisait une quantité d'acide nitreux mesurable contrairement aux 3 autres systèmes.

La comparaison des résultats obtenus pour les différents systèmes, associée à la connaissance des propriétés redox des éléments introduits, a finalement permis de conforter l'hypothèse mécanistique élaborée sur la base de l'étude complète menée pour le ruthénium. Le positionnement des couples redox des éléments introduits dans UO_2, d'une part par rapport aux couples des espèces azotées présentes dans HNO_3 et, d'autre part par rapport au couple U(VI)/U(IV) dans l'échelle des potentiels standards est de nature à expliquer l'impact différencié de la présence de Ru, Rh, Pd et Mo sur la vitesse de dissolution de la matrice UO_2. En effet, il semble y avoir plusieurs réactions redox successives lors de ce mécanisme. Pour résumer, le phénomène à l'origine de l'effet observé pour les éléments platinoïdes serait un échange électronique entre la solution et la matrice UO_2 catalysé par la présence des particules métalliques. Ce type de mécanisme fonctionne pour le ruthénium et le rhodium en milieu nitrique dilué et explique l'effet particulièrement marqué de ces deux éléments sur la dissolution de UO_2 observé en absence d'acide nitreux. Compte tenu de la position des couples redox du palladium, ce phénomène ne peut intervenir qu'en présence d'acide nitreux, c'est-à-dire dès lors que s'installe le mécanisme de dissolution autocatalytique de UO_2. Pour finir, compte tenu de la position des couples redox associés au molybdène sur l'échelle des potentiels, le Mo métallique apparaît plutôt entrer en compétition avec l'uranium(IV) dans la réaction d'oxydation par les ions nitrates ou par HNO_2 lors de la dissolution.

A l'issue de ce travail de thèse, plusieurs interrogations demeurent, ce qui ouvre la voie vers d'autres études. En particulier, ce travail a été focalisé sur un combustible modèle de type UOx. Il paraît pertinent de réaliser une étude similaire en utilisant un composé de type MOx. En général, les composés simulants du MOx sont des oxydes mixtes uranium/cérium, car le cérium est connu pour présenter plusieurs analogies avec le plutonium au sein de la structure fluorine de la matrice UO_2. De plus, la quantité d'éléments platinoïdes dans ce type de combustible est plus importante conduisant éventuellement à un impact différent. Compte tenu de la chimie redox complexe du cérium, on peut également s'attendre à des effets conjoints des éléments sur la cinétique de dissolution.

De plus, ce travail de thèse a mis en évidence le rôle inhibiteur du molybdène lors de la dissolution. Cet effet spécifique peut se révéler problématique pour le retraitement des combustibles usés, imposant un ralentissement de la cadence de dissolution en tête de procédé. Le molybdène peut se retrouver sous deux formes au sein du combustible usé : sous forme métallique, tel que nous l'avons étudié, ou sous forme d'oxyde (MoO_2). Il devrait plus probablement être réparti entre ces deux formes, ce qui conduirait cet élément à contrôler le potentiel chimique d'oxygène dans le combustible usé (à travers le couple Mo^0/MoO_2). Il apparaît donc important de réaliser une étude complète concernant la dissolution de composés modèles, au sein desquels le molybdène serait incorporé en quantités et sous forme différentes (particules métalliques et/ou oxyde). Ainsi, l'impact de la spéciation du molybdène sur la vitesse et le mécanisme de dissolution de UO_2 pourrait être mis en évidence. De plus, lors de la dissolution du combustible usé, si la concentration de molybdène devient élevée, la précipitation de molybdates de zirconium incorporant du plutonium a été observée, conduisant à une perturbation du bilan de matière. L'étude du comportement du molybdène lors de la dissolution pourrait contribuer à une meilleure compréhension de ce phénomène dans l'optique d'y remédier efficacement.

Pour finir, de façon plus générale, l'étude du comportement et de l'impact des éléments platinoïdes et du molybdène en conditions environnementales pourrait également présenter un intérêt. En effet, des études de lixiviation de composés modèles de type $(U,Ce)O_2$ et de MOx frais sont actuellement en cours dans un contexte de stockage direct des combustibles usés ou d'un entreposage de longue durée en piscine. Reproduire ces études en incorporant les éléments platinoïdes aux composés simulants du MOx permettrait d'évaluer leur devenir et d'identifier leur impact sur la durabilité chimique du MOx dans l'entreposage en piscine ou dans l'environnement de stockage en formation géologique profonde. Les conditions de lixiviation imposées par ce milieu diffèrent drastiquement des conditions imposées par le retraitement. En particulier, des conditions anoxiques et réductrices, un pH proche de la neutralité voire éventuellement alcalin, peuvent totalement modifier le comportement et l'impact des éléments platinoïdes et du molybdène sur la durabilité chimique des solides.

Références bibliographiques

[1] Radioactivite : Cycle du combustible, (n.d.). https://www.laradioactivite.com/site/pages/Cycle_Combustible_Nucleaire.htm (accessed June 17, 2021).
[2] Y. Guérin, Monographie DEN, CEA, (2009).
[3] H. Kleykamp, The chemical states of fission producs in oxyde fuels at different stages of the nuclear fuel cycle, Nucl. Technonoly. 80 (1987) 412–422.
[4] S. Szenknect, Cinétique et thermodynamique de dissolution de phases d'intérêts pour l'amont et l'aval du cycle du combustible nucléaire, Habilitation à diriger des recherches, 2017.
[5] J.I. Bramman, R.M. Sharpe, D. Thom, G. Yates, Metallic fission-product inclusions in irradiated oxide fuels, J. Nucl. Mater. 25 (1968) 201–215. https://doi.org/10.1016/0022-3115(68)90045-7.
[6] H. Kleykamp, Post-irradiation examinations and composition of the residues from nitric acid dissolution experiments of high-burnup lwr fuel, J. Nucl. Mater. 171 (1990) 181–188. https://doi.org/10.1016/0022-3115(90)90364-S.
[7] M.H. Kaye, B.J. Lewis, W.T. Thompson, Thermodynamic treatment of noble metal fission products in nuclear fuel, J. Nucl. Mater. 366 (2007) 8–27. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2006.11.014.
[8] T. Cordara, Effet de la présence de produits de fission sur les mécanismes de dissolution de composés modèles à base d'uranium, Thèse de l'université de Montpellier, 2017.
[9] L. E. Thomas, Microstructural analysis of LWR spent fuels at high burnup, J. Nucl. Mater. 188 (1992) 80–89.
[10] W. Hocking, A. Duclos, L. Johnson, Study of Fission-Product Segregation in Used Candu Fuel by X-Ray Photoelectron-Spectroscopy (xps) .2., J. Nucl. Mater. 209 (1994) 1–26. https://doi.org/10.1016/0022-3115(94)90243-7.
[11] J. Champion, Produits de fission, (1988) 12.
[12] Y. Ando, K. Nishihara, H. Takano, Estimation of Spent Fuel Compositions from Light Water Reactors, J. Nucl. Sci. Technol. 37 (2000) 924–933. https://doi.org/10.1080/18811248.2000.9714974.
[13] Y. Ando, T. Yamamoto, Y. Sugou, Analysis of Measured Isotopic Compositions of High-Burnup BWR MOX Fuel, J. Nucl. Sci. Technol. 48 (2011) 384–397. https://doi.org/10.1080/18811248.2011.9711714.
[14] H. Kleykamp, The solubility of selected fission products in UO2 and (U, Pu)O2, J. Nucl. Mater. 206 (1993) 82–86. https://doi.org/10.1016/0022-3115(93)90236-R.
[15] A. Vaudano, Le traitement-recyclage du combustible nucléaire usé - Quelques caractéristiques des combustibles nucléaires, intéressant leur traitement, Monogr. DEN CEA. (2008) 37–41.
[16] S. Imoto, Chemical state of fission products in irradiated UO2, J. Nucl. Mater. 140 (1986) 19–27.
[17] K. Kurosaki, M. Uno, S. Yamanaka, Chemical states of fission products in irradiated uranium-plutonium mixed oxide fuel, Undefined. (1999). https://www.semanticscholar.org/paper/Chemical-states-of-fission-products-in-irradiated-Kurosaki-Uno/a60d5d87ab1948738debfad31281dee5d0de0e4d (accessed December 13, 2021).
[18] M. Bourgeois, Retraitement du combustible - Principales opérations, Génie Nucl. (2015). https://doi.org/10.51257/a-v1-bn3650.

[19] B. Dinh, P. Baron, J. Duhamet, Opérations de séparation du procédé PUREX, Monogr. DEN. (2008) 55–70.
[20] F. Mousset, Electro-volatilisation du ruthénium en milieu nitrique. - Influences de la nature des formes chimiques du ruthénium et de la composition des solutions modèles de dissolution, phdthesis, Chimie ParisTech, 2004. https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00002223 (accessed June 2, 2021).
[21] C. Lefebvre, Spéciation du ruthénium dans les phases organiques TBP/TPH (structure et réactivité), These de doctorat, Montpellier, 2018. http://www.theses.fr/2018MONTS004 (accessed June 2, 2021).
[22] T. Dirks, Ruthenium Speciation in Extraction Phases of Nuclear Fuel Recycling Processes, phdthesis, Université Montpellier, 2020. https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-03173635 (accessed December 13, 2021).
[23] A. Thevenet, Optimisation de molécules complexantes du Ru et du Tc pour le recyclage des combustibles nucléaires usés, Thèse Univ. Montp. 2. (2020) 243.
[24] C. Laurin, Transformations physico-chimiques du ruthénium lors de la vitrification des déchets nucléaires, (n.d.) 271.
[25] Y. Ikeda, Y. Yasuike, Y. Takashima, K. Nishimura, S. Hasegawa, Acceleration Effect of Noble Metals on Dissolution Rate of UO_2 Powders in Nitric Acid, J. Nucl. Sci. Technol. 30 (1993) 485–487. https://doi.org/10.1080/18811248.1993.9734506.
[26] T. Cordara, S. Bertolotto, L. Claparede, S. Szenknect, A. Mesbah, R. Podor, C. Lavalette, N. Dacheux, Impact of platinum group metals (Ru, Pd, Rh) on the dissolution of UO2, J. Nucl. Mater. 528 (2020) 151836. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.151836.
[27] H. Kleykamp, J. Nucl. Mater. 131 (1985) 221–246.
[28] P.A. Finn, J.C. Hoh, S.F. Wolf, M.T. Surchik, E.C. Buck, J.K. Bates, Spent Fuel Reaction: the Behavior of the ε-Phase Over 3.1 Years., (1996) 465.
[29] D. Cui, V.V. Rondinella, J.A. Fortner, A.J. Kropf, L. Eriksson, D.J. Wronkiewicz, K. Spahiu, Characterization of alloy particles extracted from spent nuclear fuel, J. Nucl. Mater. 420 (2012) 328–333. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.10.015.
[30] D.J. Wronkiewicz, C.S. Watkins, A.C. Baughman, F.S. Miller, S.F. Wolf, Corrosion Testing of a Simulated Five-Metal Epsilon Particle in Spent Nuclear Fuel, MRS Online Proc. Libr. 713 (2002) 141. https://doi.org/10.1557/PROC-713-JJ14.4.
[31] J.V. Crum, D. Strachan, A. Rohatgi, M. Zumhoff, Epsilon metal waste form for immobilization of noble metals from used nuclear fuel, J. Nucl. Mater. 441 (2013) 103–112. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.05.043.
[32] E.C. Buck, E.J. Mausolf, B.K. McNamara, C.Z. Soderquist, J.M. Schwantes, Nanostructure of metallic particles in light water reactor used nuclear fuel, J. Nucl. Mater. 461 (2015) 236–243. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.03.001.
[33] H. Kleykamp, The chemical state of the fission products in oxide fuels, J. Nucl. Mater. 131 (1984) 221–246.
[34] T. Adachi, T. Muromura, H. Takeishi, T. Yamamoto, Metallic phases precipitated in UO2 fuel: II. Insoluble residue in simulated fuel, J. Nucl. Mater. 160 (1988) 81–87. https://doi.org/10.1016/0022-3115(88)90011-6.
[35] T. Muromura, T. Adachi, H. Takeishi, Z. Yoshida, T. Yamamoto, K. Ueno, Metallic phases precipitated in UO2 fuel. I. Phases in simulated fuel, J. Nucl. Mater. 151 (1988) 327–333.
[36] I. Sato, H. Furuya, K. Idemitsu, T. Arima, K. Yamamoto, M. Kajitani, Distribution of molybdenum in FBR fuel irradiated to high burnup, J. Nucl. Mater. 247 (1997) 46–49. https://doi.org/10.1016/S0022-3115(97)00062-7.

[37] J. Spino, P. Peerani, Oxygen stoichiometry shift of irradiated LWR-fuels at high burn-ups: Review of data and alternative interpretation of recently published results, J. Nucl. Mater. 375 (2008) 8–25. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.10.007.
[38] M. Khair, Oxydo-réduction et spéciation des produits de fission corrosifs dans les combustibles oxydes: évaluation des bénéfices d'un combustible tamponné en pO2, (n.d.) 220.
[39] L. Brewer, R.H. Lamoreaux, The Mo-O system (Molybdenum-Oxygen), Bull. Alloy Phase Diagr. 1 (1980) 85–89. https://doi.org/10.1007/BF02881199.
[40] Hj. Matzke, Oxygen potential measurements in high burnup LWR U02 fuel, J. Nucl. Mater. 223 (1995) 1–5. https://doi.org/10.1016/0022-3115(95)00004-6.
[41] P.M. Martin, M. Ripert, G. Carlot, P. Parent, C. Laffon, A study of molybdenum behaviour in UO2 by X-ray absorption spectroscopy, (2004). https://doi.org/10.1016/J.JNUCMAT.2004.01.006.
[42] S. Nicoll, H. Matzke, R.W. Grimes, C.R.A. Catlow, The behaviour of single atoms of molybdenum in urania, J. Nucl. Mater. 240 (1997) 185–195. https://doi.org/10.1016/S0022-3115(96)00716-7.
[43] G. Giacchetti, C. Sari, Behavior of Molybdenum in Mixed-Oxide Fuel, Nucl. Technol. 31 (1976) 62–69. https://doi.org/10.13182/NT76-A31699.
[44] H. Yeong-Keong, K. Jong-Goo, P. Yang-Soon, P. Soon-Dal, S. Kyu-Seok, BEHAVIORS OF MOLYBDENUM IN UO_2 FUEL MATRIX, Nucl. Eng. Technol. 43 (2011) 309–316. https://doi.org/10.5516/NET.2011.43.3.309.
[45] Desk Handbook - Phase Diagrams For Binary Alloys 2010 | PDF | Thermodynamic Equilibrium | Phase (Matter), Scribd. (n.d.). https://www.scribd.com/document/381086022/Desk-Handbook-Phase-Diagrams-for-Binary-Alloys-2010 (accessed October 28, 2021).
[46] R. Güldner, H. Schmidt, Optimization of process parameters for the sintering of MOX fuel, J. Nucl. Mater. 178 (1991) 152–157. https://doi.org/10.1016/0022-3115(91)90380-P.
[47] H. Elbel, J. Klews, R. Löb, Dependence of the UO2-PuO2 pellet structure on fabrication parameters, J. Nucl. Mater. 153 (1988) 160–168. https://doi.org/10.1016/0022-3115(88)90208-5.
[48] R.J. White, S.B. Fisher, P.M.A. Cook, R. Stratton, C.T. Walker, I.D. Palmer, Measurement and analysis of fission gas release from BNFL's SBR MOX fuel, J. Nucl. Mater. 288 (2001) 43–56. https://doi.org/10.1016/S0022-3115(00)00591-2.
[49] S. Chaigne, Etude de la mise en forme en forme des combustibles céramiques nucléaires par le procédé de coulage-gélification : application à l'oxyde de cérium et à des systèmes à base d'uranium, thèse de l'université de Limoges, 2018. http://aurore.unilim.fr/ori-oai-search/notice/view/2018LIMO0083 (accessed June 14, 2021).
[50] S.K. Kantan, R.V. Raghavan, G.S. Tendolkar, Proceeding: 2nd united nations intern. conf. on peaceful uses of atomic energy, united nations, Genève, 6 (1958) 132.
[51] N. Clavier, N. Hingant, M. Rivenet, S. Obbade, N. Dacheux, N. Barré, F. Abraham, X-Ray Diffraction and μ-Raman Investigation of the Monoclinic-Orthorhombic Phase Transition in Th1−xUx(C2O4)2·2H2O Solid Solutions, Inorg. Chem. 49 (2010) 1921.
[52] D. Vivien, J. Livage, C. Mazières, Rev. Int. Hautes Températures Réfraction. 71 (1969) 199.
[53] T. Kimura, Y. Kobayashi, Coprecipitation of uranium and thorium with barium sulfate, J. Radioanal. Nucl. Chem. - J RADIOANAL NUCL CHEM. 91 (1985) 59–65. https://doi.org/10.1007/BF02036309.

[54] R. Oringer, R.W. Woodard, C.E. Larson, THE COPRECIPITATION OF THORIUM AND URANIUM PEROXIDES, Tennessee Eastman Corp., Oak Ridge, Tenn., 1946. https://doi.org/10.2172/4361568.
[55] G. Rousseau, Coprécipitation de Th, Eu, La et Ac avec UO2 comme phase d'accueil, Thèse L'Université Nantes. (2002).
[56] B. Chapelet-Arab, L. Duvieubourg, G. Nowogrocki, F. Abraham, S. Grandjean, U(IV)/Ln(III) mixed site in polymetallic oxalato complexes. Part III: Structure of Na[Yb(C2O4)2(H2O)]·3H2O and the derived quadratic series (NH4+)1−x[Ln1−xUx(C2O4)2(H2O)]·(3+x)H2O, Ln=Y, Pr–Sm, Gd, Tb, J. Solid State Chem. 179 (2006) 4029–4036. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.09.007.
[57] F. Abraham, B. Arab-Chapelet, M. Rivenet, C. Tamain, S. Grandjean, Actinide oxalates, solid state structures and applications, Coord. Chem. Rev. 266–267 (2014) 28–68. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2013.08.036.
[58] S. Hubert, K. Barthelet, B. Fourest, G. Lagarde, N. Dacheux, N. Baglan, Influence of the precursor and the calcination temperature on the dissolution of thorium dioxide, J. Nucl. Mater. 297 (2001) 206–213. https://doi.org/10.1016/S0022-3115(01)00604-3.
[59] W.W. Wendlandt, Thermal decomposition of rare earth metal oxalates, Anal Chem. 31 (1959) 408–410.
[60] J. Noirot, Monographie DEN, CEA, 2009.
[61] T. Chave, A. Grunenwald, A. Ayral, P. Lacroix-Desmazes, S.I. Nikitenko, Sonochemical deposition of platinum nanoparticles on polymer beads and their transfer on the pore surface of a silica matrix, J. Colloid Interface Sci. 395 (2013) 81–84. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.12.029.
[62] Z.G. Wu, M. Munoz, O. Montero, The synthesis of nickel nanoparticles by hydrazine reduction, Adv. Powder Technol. 21 (2010) 165–168. https://doi.org/10.1016/j.apt.2009.10.012.
[63] H. Ghanbarabadi, B. Khoshandam, Controlled synthesis of Nix-Co(1-x) bimetallic nanoparticles using the thermogravimetric method, Chem. Eng. Res. Des. 137 (2018) 174–185. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.07.023.
[64] A. Vaudano, Le traitement-recyclage du combustible nucléaire usé - Les étapes en tête du procédé PUREX, Monogr. DEN. (2008) 33–86.
[65] C. Wen, NONCATALYTIC HETEROGENEOUS SOLID-FLUID REACTION MODELS, Ind. Eng. Chem. 60 (1968) 34–54. https://doi.org/10.1021/IE50705A007.
[66] J. villeraux, Génie de la réaction chimique - conception et fonctionnement des réacteurs - Librairie Eyrolles, 1999. https://www.eyrolles.com/Sciences/Livre/genie-de-la-reaction-chimique-conception-et-fonctionnement-des-reacteurs-9782852067592/ (accessed September 9, 2021).
[67] S. Bertolotto, Etude de la réactivité d'échantillons monocristallins de UO2 vis-à-vis des processus de dissolution en milieu nitrique., Thèse, Thèse de l'université Montpellier, 2020. https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-03329690 (accessed January 3, 2022).
[68] Y. Ikeda, Y. Yasuike, Y. Takashima, Y.Y. Park, Y. Asano, H. Tomiyasu, 17O NMR Study on dissolution reaction of UO2 in nitric acid-mechanism of electron transfer, J. Nucl. Sci. Technol. 30 (1993) 962–964.
[69] P. Berger, "Etude du mécanisme de dissolution par oxydoréduction chimique et électrochimique des bioxydes d'actinides (UO2, NpO2, PuO2, AmO2) en milieu aqueux acide", thèse de l'université Paris VI, n°1988 PA06 6073, (1988).

[70] S. Fournier, Etude de la dissolution des oxydes mixtes (U,Pu)O2 à forte teneur en plutonium, Thèse Univ. Montp. 2. (2001).
[71] M. Shabbir, R.G. Robins, Kinetics of the dissolution of uranium dioxide in nitric acid.I., J. Appl. Chem. 18 (1968) 129–134.
[72] A.R. Burkin, Institution of Mining and Metallurgy (Great Britain), eds., Leaching and reduction in hydrometallurgy, Institution of Mining and Metallurgy, London, 1975.
[73] R.F. Taylor, E.W. Sharratt, L.E.M. d. Chazal, D.H. Logsdail, Dissolution rates of uranium dioxide sintered pellets in nitric acid systems, J. Appl. Chem. 13 (1963) 32–40.
[74] Y. Ikeda, Y. Yasuike, K. Nishimura, S. Hasegawa, Y. Takashima, Kinetic study on dissolution of UO2 powders in nitric acid, J. Nucl. Mater. 224 (1995) 266–272. https://doi.org/10.1016/0022-3115(95)00059-3.
[75] T. Dalger, S. Szenknect, F. Tocino, L. Claparède, A. Mesbah, P. Moisy, N. Dacheux, Kinetics of dissolution of Th0.25U0.75O2 sintered pellets in various acidic conditions, J. Nucl. Mater. 510 (2018) 109–122.
[76] T. Fukasawa, Y. Ozawa, F. Kawamura, Generation and Decomposition Behavior of Nitrous Acid during Dissolution of UO2 Pellets by Nitric Acid, Nucl. Technol. 94 (1991) 108–113. https://doi.org/10.13182/NT91-A16226.
[77] O.N. Pogorelko, O.A. Ustinov, Effect of the urea on the dissolution of U, UO2 and U3O8 in concentrated HNO3 and on the release of nitrogen oxides, Radiochemistry. 35 (1993) 182–186.
[78] D. Narasimhan, N. Bhatt, M. Shetty, G. Sreekumar, N.K. Pandey, K. Mudali, R. Natarajan, J. Joshi, Dissolution of nuclear materials in aqueous acid solutions, Rev. Chem. Eng. 35 (2018). https://doi.org/10.1515/revce-2017-0063.
[79] P. Marc, A. Magnaldo, A. Vaudano, T. Delahaye, E. Schaer, Dissolution of uranium dioxide in nitric acid media: what do we know?, EPJ N - Nucl. Sci. Technol. 13 (2017) 1–13.
[80] S.E. Schwartz, W.H. White, Kinetics of the reactive dissolution of the nitrogen oxides and oxyacids in aqueous solution, Brookhaven National Lab., Upton, NY (USA), 1981. https://www.osti.gov/biblio/5182184-kinetics-reactive-dissolution-nitrogen-oxides-oxyacids-aqueous-solution (accessed September 10, 2021).
[81] J.Y. Park, Y.N. Lee, Solubility and decomposition kinetics of nitrous acid in aqueous solution, J Phys Chem U. S. 92:22 (1988). https://doi.org/10.1021/j100333a025.
[82] P. Marc, Etude de réactions hétérogènes autocatalytiques. Application à la dissolution de dioxyde d'uranium, Université de Lorraine, 2014.
[83] Y. Wada, K. Morimoto, H. Tomiyashu, Photochemical dissolution of UO2, powder in nitric acid solution at room temperature, Radiochim. Acta. 72 (1996) 83–91.
[84] F. Charlier, Réactions autocatalytiques hétérogènes - Vers le dimensionnement des réacteurs industriels de dissolution de dioxyde d'uranium, Thèse de l'université de Lorraine, 2017.
[85] A. Inoue, Mechanism of the oxidative dissolution of UO2 in HNO3 solution, J. Nucl. Mater. 138 (1986) 152–154. https://doi.org/10.1016/0022-3115(86)90271-0.
[86] A. Inoue, T. Tsujino, Dissolution rates of uranium oxide (U3O8) powders in nitric acid, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 23 (1984). https://doi.org/10.1021/i200024a020.
[87] Y. Zhao, J. Chen, Studies on the dissolution kinetics of ceramic uranium dioxide particles in nitric acid by microwave heating, J. Nucl. Mater. 373 (2008) 53–58. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.03.271.
[88] M. Shabbir, R.G. Robins, Kinetics of the dissolution of uranium dioxide in nitric acid. II, J. Appl. Chem. 19 (1969) 52–56. https://doi.org/10.1002/jctb.5010190205.

[89] K. Nishimura, T. Chikazawa, Effect of nitrous acid on dissolution of UO2 powders in nitric acid - Optimal conditions for dissolving UO2, J. Nucl. Sci. Technol. 32 (1995) 157.
[90] D. Sicsic, Modélisation thermodynamique et cinétique de la réduction de l'acide nitrique concentré., Thèse de l'université Pierre et Marie Curie, 2011.
[91] S. Homma, J. Koga, S. Matsumoto, T. Kawata, Dissolution Rate Equation of UO2 Pellet, J. Nucl. Sci. Technol. 30 (1993) 959–961. https://doi.org/10.1080/18811248.1993.9734571.
[92] N. Desigan, N.P. Bhatt, U. Kamachi Mudali, R. Natarajan, J.B. Joshi, Mechanism of dissolution of nuclear fuel in nitric acid relevant to nuclear fuel reprocessing, J. Radioanal. Nucl. Chem. 132 (2017) 141–149.
[93] S. Bertolotto, S. Szenknect, S. Lalleman, A. Magnaldo, P. Raison, M. Odorico, R. Podor, L. Claparede, N. Dacheux, Effect of surface orientation on dissolution rate and surface dynamics of UO2 single crystals in nitric acid, Corros. Sci. 176 (2020) 109020. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.109020.
[94] B. Herrmann, Dissolution de pastilles d'UO2 non irradiées dans l'acide nitrique, Proj. Retraitement Trait. Déchets. Rèf. KfK 3673 (1984).
[95] A. Inoue, Nuclear-Fuel Reprocessing of (u,pu)o2 Fuel, Nucl. Technol. 90 (1990) 186–190. https://doi.org/10.13182/NT90-A34413.
[96] T. Dalger, L. Claparede, S. Szenknect, P. Moisy, N. Dacheux, Dissolution of Th0.25U0.75O2 sintered pellets: Impact of nitrate ions and nitrous acid, Hydrometallurgy. 204 (2021) 105717. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105717.
[97] A.T. T. Sakurai N. Ishikawa, Y. Komaki, The composition of NOx generated in the dissolution of uranium-dioxide, Nucl. Technol. 83 (1988) 24–30.
[98] C. Delwaulle, Etude de la dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique : une nouvelle approche visant à la conpréhension des mécanismes interfaciaux, Thèse Inst. Polytech. Lorraine. (2011).
[99] L. Claparède, F. Tocino, S. Szenknect, A. Mesbah, N. Clavier, P. Moisy, N. Dacheux, Dissolution of Th1-xUxO2: Effects of chemical composition and microstructure, J. Nucl. Mater. 457 (2015) 304–316.
[100] T. Cordara, S. Szenknect, L. Claparede, R. Podor, A. Mesbah, C. Lavalette, N. Dacheux, Kinetics of dissolution of UO2 in nitric acid solutions: A multiparametric study of the non-catalysed reaction, J. Nucl. Mater. (2017). https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.09.038.
[101] R.A.B. A.C. Lasaga G.W. Fisher, D.E. Anderson, R.J. Kirkpatrick, Rewiews in mineralogy, Kinet. Geochem. Process. 8 (1981).
[102] A.C. Lasaga, Fundamental approaches in describing mineral dissolution and precipitation rates, Chem. Weather. Rates Silic. Miner. 31 (1995) 23–86.
[103] S. Bertolotto, Etude de la réactivité d'échantillons monocristallins de UO2 vis-à-vis des processus de dissolution en milieu nitrique., (n.d.) 269.
[104] T. Fukasawa, Y. Ozawa, Relationship between dissolution rate of uranium dioxide pellets in nitric acid solutions and their porosity, J. Radioanal. Nucl. Chem. 6 (1986) 345–356.
[105] M. Virot, S. Szenknect, T. Chave, N. Dacheux, P. Moisy, S.I. Nikitenko, Uranium carbide dissolution in nitric solution: Sonication vs. silent conditions, J. Nucl. Mater. 441 (2013) 421–430. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.06.021.

[106] 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.
[107] D. Horlait, L. Claparède, F. Tocino, N. Clavier, J. Ravaux, S. Szenknect, R. Podor, N. Dacheux, Environmental SEM monitoring of Ce1-xLnxO2-x/2 mixed-oxide microstructural evolution during dissolution, J. Mater. Chem. A. 2 (2014) 5193–5203.
[108] 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, (n.d.) 208.
[109] N. Hingant, N. Clavier, N. Dacheux, N. Barre, S. Hubert, S. Obbade, F. Taborda, F. Abraham, Preparation, sintering and leaching of optimized uranium thorium dioxides, J. Nucl. Mater. 385 (2009) 400–406. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.12.011.
[110] C.L. Corkhill, D.J. Bailey, F. Tocino, M.C. Stennett, J.A. Miller, J.L. Provis, K.P. Travis, N.C. Hyatt, Role of Microstructure and Surface Defects on the Dissolution Kinetics of CeO2, a UO2 Fuel Analogue, ACS Appl. Mater. Interfaces. 8 (2016) 10562–10571.
[111] C.L. Corkhill, E. Myllykylä, D.J. Bailey, S.M. Thornber, J. Qi, P. Maldonaldo, M.C. Stennett, A. Hamilton, N.C. Hyatt, Contribution of Energetically Reactive Surface Features to the Dissolution of CeO2 and ThO2 Analogues for Spent Nuclear Fuel Microstructures, ACS Appl. Mater. Interfaces. 6 (2014) 12279–12289.
[112] S. Szenknect, A. Mesbah, D. Horlait, N. Clavier, S. Dourdain, J. Ravaux, N. Dacheux, Kinetics of Structural and Microstructural Changes at the Solid/Solution Interface during Dissolution of Cerium(IV)-Neodymium(III) Oxides, J. Phys. Chem. C. 116 (2012) 12027–12037. https://doi.org/10.1021/jp3007602.
[113] S. Finkeldei, F. Brandt, K. Rozov, A. Bukaemskiy, S. Neumeier, D. Bosbach, Dissolution of ZrO 2 based pyrochlores in the acid pH range: A macroscopic and electron microscopy study, Appl. Geochem. 49 (2014) 31–41.
[114] D. Horlait, Caractérisation structurale d'oxydes mixtes MIV1-xLnIIIxO2-x/2 (M = Ce, Th) préparés par voie oxalique. Etude multiparamétrique de la dissolution et évolution microstructurale., phdthesis, Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2011. https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00769666 (accessed January 27, 2022).
[115] G.B. F. Dabosi B. Baroux., Corrosion localisée, EDP Sci. Paris. (1994).
[116] K.R. Seddon, 3. Ruthenium, Coord. Chem. Rev. 67 (1985) 171–242. https://doi.org/10.1016/0010-8545(85)85014-1.
[117] P. Swain, C. Mallika, R. Srinivasan, U.K. Mudali, R. Natarajan, Separation and recovery of ruthenium: a review, J. Radioanal. Nucl. Chem. 298 (2013) 781–796. https://doi.org/10.1007/s10967-013-2536-5.
[118] Atlas of Eh-pH Diagrams - [PDF Document], Vdocuments.Net. (2005). https://vdocuments.net/atlas-of-eh-ph-diagrams-56892b7f8793c.html
[119] J.M. Fletcher, C.E. Lyon, A.G. Wain, The partition coefficients of nitratonitrosylruthenium complexes between nitric acid and TBP phases, J. Inorg. Nucl. Chem. 27 (1965) 1841–1851. https://doi.org/10.1016/0022-1902(65)80328-1.
[120] J.M. Fletcher, P.G.M. Brown, E.R. Gardner, C.J. Hardy, A.G. Wain, J.L. Woodhead, Nitrosylruthenium nitrato complexes in aqueous nitric acid, J. Inorg. Nucl. Chem. 12 (1959) 154–173. https://doi.org/10.1016/0022-1902(59)80106-8.
[121] D.J. Pruett, The Solvent Extraction Behavior of Ruthenium I - The Nitric Acid-Tri-n-Butyl Phosphate System, Radiochim. Acta. 27 (1980) 115–120. https://doi.org/10.1524/ract.1980.27.2.115.

[122] R. Natarajan, K. Dhamodharan, P.K. Sharma, S. Pugazhendi, V. Vijayakumar, N.K. Pandey, R.V. Subba Rao, Optimization of flowsheet for scrubbing of ruthenium during the reprocessing of fast reactor spent fuels, Sep. Sci. Technol. Phila. 48 (2013) 2494–2498. https://doi.org/10.1080/01496395.2013.807828.

[123] R.M. Wallace, The composition of some nitrato nitrosylruthenium complexes, J. Inorg. Nucl. Chem. 20 (1961) 283–289. https://doi.org/10.1016/0022-1902(61)80277-7.

[124] D. Scargill, C.E. Lyon, N.R. Large, J.M. Fletcher, Nitratoaquo complexes of nitrosylruthenium III, J. Inorg. Nucl. Chem. 27 (1965) 161–171. https://doi.org/10.1016/0022-1902(65)80206-8.

[125] J.M. Fletcher, Complexes derived from (RuNO) III and Ru IV, J. Inorg. Nucl. Chem. 8 (1958) 277–287. https://doi.org/10.1016/0022-1902(58)80191-8.

[126] T. Dirks, T. Dumas, P. Solari, M. Charbonnel, Ruthenium Nitrosyl Structure in Solvent ExtractionSystems: A Comparison of Tributyl Phosphate, Tetrabutyl Urea, N -Methyl, N -Octyl Ethylhexanamide,and N , N , N ', N '-Tetraoctyl Diglycolamide, (2019). https://doi.org/10.1021/ACS.IECR.9B02555.

[127] H. Shuto, T.H. Okabe, K. Morita, Ruthenium Solubility and Dissolution Behavior in Molten Slag, Materials Transactions, Vol. 52, No. 10 (2011) pp. 1899 to 1904.

[128] F. Mousset, C. Eysseric, F. Bedioui, Studies of dissolution solutions of ruthenium metal, oxide and mixed compounds in nitric acid, (2004). https://www.semanticscholar.org/paper/Studies-of-dissolution-solutions-of-ruthenium-oxide-Mousset-Eysseric/7b0c005b86d17568df836466a2f79489ab8cb294 (accessed November 16, 2021).

[129] J. Matthey, The Discoverers of the Rhodium Isotopes, Johns. Matthey Technol. Rev. (2011). https://www.technology.matthey.com/article/55/2/124-134/ (accessed October 18, 2021).

[130] F. Sergeur, Le rhodium devient le métal le plus cher au monde, Capital.fr. (2020). https://www.capital.fr/economie-politique/le-rhodium-devient-le-metal-le-plus-cher-au-monde-1359840 (accessed October 18, 2021).

[131] C. Wiraseranee, T.H. Okabe, K. Morita, Dissolution Behavior of Rhodium into Molten Slag, in: J. Hwang, J. Drelich, J. Downey, T. Jiang, M. Cooksey (Eds.), 2nd Int. Symp. High-Temp. Metall. Process., John Wiley & Sons, Chichester, 2011: pp. 143–150. https://www.webofscience.com/wos/woscc/full-record/WOS:000324306200018 (accessed October 18, 2021).

[132] Solubilization of Rhodium in Hydrochloric Acid Using an Alkali Metal Salt Method | SpringerLink, (n.d.). https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs11663-019-01740-8 (accessed October 18, 2021).

[133] D. Vasilchenko, S. Vorob'eva, S. Tkachev, I. Baidina, A. Belyaev, S. Korenev, L. Solovyov, A. Vasiliev, Rhodium(III) Speciation in Concentrated Nitric Acid Solutions, Eur. J. Inorg. Chem. 2016 (2016) 3822–3828. https://doi.org/10.1002/ejic.201600523.

[134] S. Watanabe, T. Sato, M. Harigai, Y. Inaba, K. Takeshita, J. Onoe, Chemical forms of rhodium ion in pure water and nitric acid solution studied using ultraviolet-visible spectroscopy and first-principles calculations, IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 835 (2020) 012001. https://doi.org/10.1088/1757-899X/835/1/012001.

[135] Platinum-Group Metals, (2021) 2.

[136] L. Chahen, georg Süss-Fink, Complexes plan-carrés de palladium à configuration "trans": nouveaux ligands, coordination et potentiel catalytique pour le couplage de Suzuki, université Marseille III, 2007.

[137] R. Poirot, Extraction du palladium par un malonamide: comportement et spécificités par rapport aux lanthanides, Thèse de l'université Montpellier 2(2014) 215.

[138] E.C. Frias, H.K. Pitsch, J. Ly, C. Poitrenaud, Palladium complexes in concentrated nitrate and acid solutions, Talanta. 42 (1995) 1675–1683. https://doi.org/10.1016/0039-9140(95)01626-0.

[139] T. Fujii, H. Yamana, M. Watanabe, H. Moriyama, Extraction of palladium from nitric acid solutions by octyl(phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoyl- methylphosphine oxide, (n.d.) 3.

[140] C.K. Jørgensen, V. Parthasarathy, M. Ahlgrén, M. Rantala, The Influence of Nitrate and Other Anions on the Absorption Spectra of Palladium(II)., Acta Chem. Scand. 32a (1978) 957–962. https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.32a-0957.

[141] P. Tarapcik, Extraction of Palladium from Nitrate Solutions with Tbp in Tetrachloromethane, Radiochem. Radioanal. Lett. 49 (1981) 353–360.

[142] S. Hlushak, J.P. Simonin, S. De Sio, O. Bernard, A. Ruas, P. Pochon, S. Jan, P. Moisy, Speciation in aqueous solutions of nitric acid, Dalton Trans. 42 (2013) 2853–2860. https://doi.org/10.1039/C2DT32256K.

[143] S.A. El-Reefy, J.A. Daoud, H.F. Aly, Extraction of palladium from nitrate solution by triphenylphosphine or triphenylphospine oxide in chloroform, J. Radioanal. Nucl. Chem. 158 (1992) 303–312. https://doi.org/10.1007/BF02047117.

[144] N.T. Hung, M. Watanabe, T. Kimura, Solvent Extraction of Palladium(II) with Various Ketones from Nitric Acid Medium, Solvent Extr. Ion Exch. 25 (2007) 407–416. https://doi.org/10.1080/07366290701285538.

[145] Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry - 8th edition, n.d. http://www.springer.com/series/562 (accessed October 15, 2021).

[146] E. ESBELIN, Thèse université de paris VI : “étude de la complexation et de la précipitation du molybdène (VI) par le zirconium (IV) en milieu trés acide. application à la dissolution du combustible nucléaire irradié,” 1999.

[147] L. Claparède, N. Clavier, N. Dacheux, P. Moisy, R. Podor, J. Ravaux, Influence of Crystallization State and Microstructure on the Chemical Durability of Cerium-Neodymium Mixed Oxides, Inorg. Chem. 50 (2011) 9059–9072. https://doi.org/10.1021/ic201269c.

[148] L. Claparède, Influence de paramètres physico-chimiques et microstructuraux sur la dissolution d’oxydes mixtes $Th_{1-x}U_xO_2$, $Th_{1-x}Ce_xO_2$ et $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$, Université de Montpellier, 2011.

[149] J.I.G. Alonso, D. Thoby-Schultzendorff, B. Giovanonne, J.-P. Glatz, G. Pagliosa, L. Koch, Characterization of spent nuclear fuel dissolver solutions and dissolution residues by inductively coupled plasma mass spectrometry, J. Anal. At. Spectrom. 9 (1994) 1209. https://doi.org/10.1039/ja9940901209.

[150] J. Lausch, R. Berg, L. Koch, M. Coquerelle, J. Glatz, C. Walker, K. Mayer, Dissolution Residues of Highly Burnt Nuclear-Fuels, J. Nucl. Mater. 208 (1994) 73–80. https://doi.org/10.1016/0022-3115(94)90199-6.

[151] B.K. McNamara, E.C. Buck, C.Z. Soderquist, F.N. Smith, E.J. Mausolf, R.D. Scheele, Separation of metallic residues from the dissolution of a high-burnup BWR fuel using nitrogen trifluoride, J. Fluor. Chem. 162 (2014) 1–8. https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2014.02.010.

[152] J. Martinez, N. Clavier, A. Mesbah, F. Audubert, X.F. Le Goff, N. Vigier, N. Dacheux, An original precipitation route toward the preparation and the sintering of highly reactive

uranium cerium dioxide powders, J. Nucl. Mater. 462 (2015) 173–181. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.03.053.

[153] G. Leinders, T. Cardinaels, K. Binnemans, M. Verwerft, Accurate lattice parameter measurements of stoichiometric uranium dioxide, J. Nucl. Mater. 459 (2015) 135–142. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.01.029.

[154] V.A. Alekseyev, L.A. Anan'yeva, R.P. Rafal'skiy, Effects of composition on lattice parameter of UO/sub 2+x/, Int Geol Rev U. S. 23:10 (1981). https://doi.org/10.1080/00206818109451000.

[155] D. Bernache-Assolant, J.-P. Bonnet, Frittage: aspect physico-chimique - partie 1: frittage en phase solide, (2005).

[156] B. François, R. Delmas, G. Cizeron, W.O. Kingery, Inhibition of sintering by developing gas pressure in pores, Rev Met. 64 (1967) 1079–1083.

[157] C. Baghra, D.B. Sathe, J. Sharma, H. Vetal, A. Prakash, M. Afzal, J.P. Panakkal, Estimation Of Micro-Homogeneity Of Plutonium In Sintered (U-Pu)O_2 Mixed Oxide Pellets Using Lr 115 Alpha Autoradiography Film, (2011) 4.

[158] I. Arganda-Carreras, V. Kaynig, C. Rueden, K.W. Eliceiri, J. Schindelin, A. Cardona, H. Sebastian Seung, Trainable Weka Segmentation: a machine learning tool for microscopy pixel classification, Bioinforma. Oxf. Engl. 33 (2017) 2424–2426. https://doi.org/10.1093/bioinformatics/btx180.

[159] D.J. Stokes, Principles and Practice of Variable Pressure/Environmental Scanning Electron Microscopy (VP-ESEM), John Wiley & Sons, Ltd, 2008.

[160] 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, phdthesis, Université Montpellier, 2019. https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02939580 (accessed January 3, 2022).

[161] F. Liu, T.H. Yan, B. Li, G.A. Ye, Dissolution behavior of irradiated fuels in nitric acid and characteristics of insoluble residue, J. Radioanal. Nucl. Chem. 326 (2020) 337–341. https://doi.org/10.1007/s10967-020-07350-y.

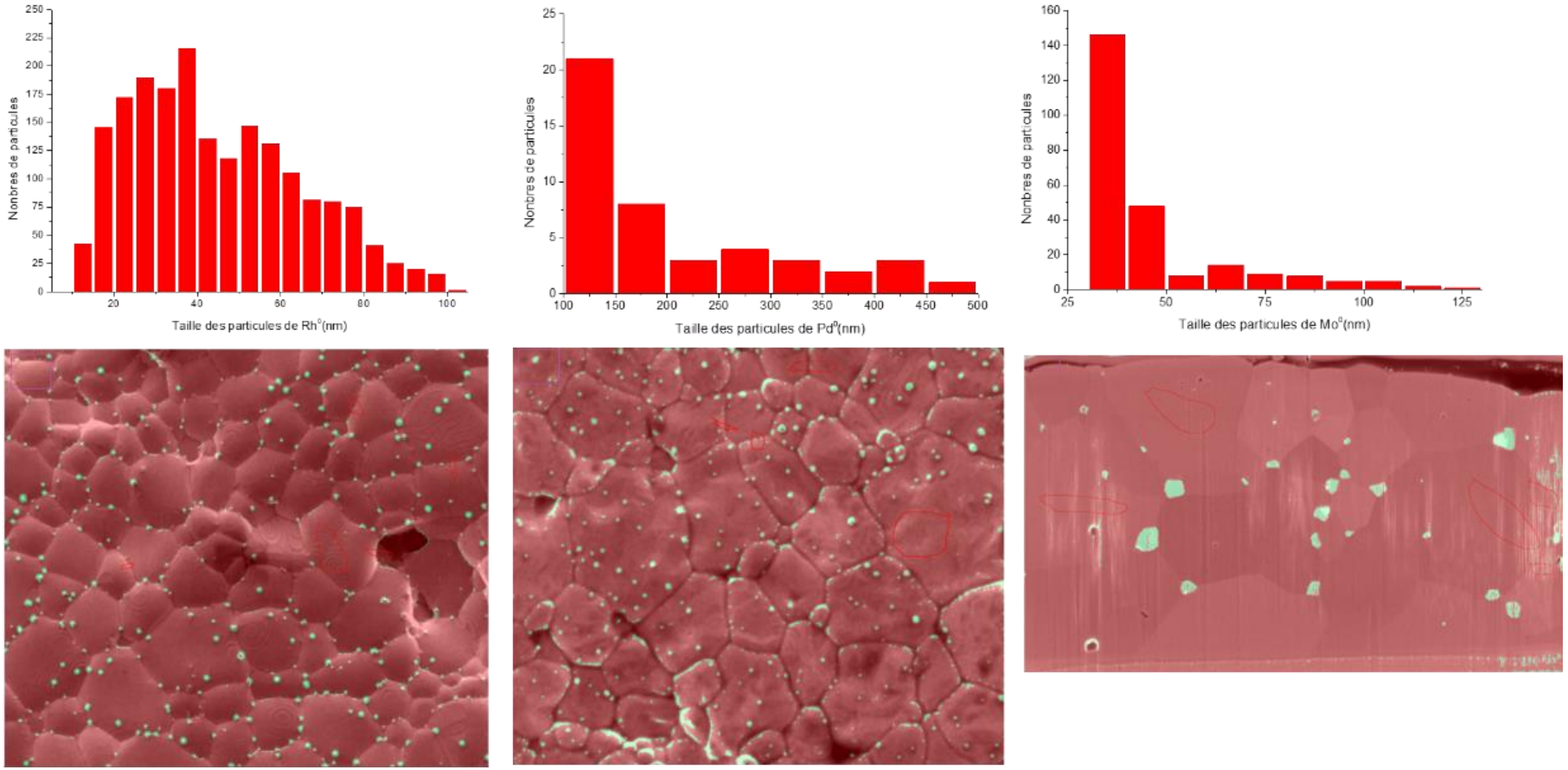
[162] M.O. T. Adachi T. Sonobe, W. Kawamura, H. Takeishi, K. Gunji, T. Kimura, T. Suzuki, Y. Nakahara, T. Muromura, Y. Kobayashi, H. Okashita, T. Yamamoto, Dissolution study of spent PWR fuel : Dissolution behavior and chemical properties of insoluble residues, J. Nucl. Mater. 174 (1990) 60–71.

[163] M. Shabbir, R.G. Robins, The effect of crystallographic orientation on the dissolution of uranium dioxide in nitric acid, J. Nucl. Mater. 25 (1968) 236–237. https://doi.org/10.1016/0022-3115(68)90049-4.

[164] P. Vanysek, Electrochemical Series, 0 (2000) 11.

Annexe

Annexe 1 : Distribution de la taille des particules de rhodium, palladium et molybdène



Résumé :

Le combustible usé contient de nombreux produits de fission dont les éléments platinoïdes (Ru, Rh et Pd) et le molybdène. Ces produits de fission se retrouvent essentiellement dans le combustible usé sous forme de précipités métalliques. La première étape du retraitement est la dissolution du combustible en milieu acide nitrique concentré. Ce travail de thèse vise à déterminer l'impact de ces éléments, incorporés sous forme de particules métalliques au sein de la matrice UO_2, sur la cinétique et les mécanismes de la dissolution. Dans ce cadre, plusieurs systèmes modèles à base de UO_2 incorporant chaque élément platinoïde et le molybdène à hauteur de 3 % molaires ont été synthétisés par voie humide. Pour chaque système, des pastilles denses et de microstructure proche de celle du combustible usé ont été préparées par frittage à haute température sous atmosphère réductrice, puis caractérisées. L'étude de la dissolution des composés modèles a été menée dans les conditions de retraitement des combustibles usés afin de quantifier l'effet de la présence des éléments platinoïdes et du molybdène sur la vitesse de dissolution de UO_2. Des expériences de dissolution à l'échelle macroscopique ont été réalisées ainsi que le suivi *operando* de l'évolution de l'interface solide/liquide par MEBE. Des expériences de dissolution des composés modèles ont également été réalisées dans des conditions plus douces et adaptées à la mise en évidence des mécanismes impliquant ces éléments. L'ensemble des résultats obtenus a permis de comparer l'influence des éléments d'intérêt et de mettre en évidence leur différents modes d'action au cours de la dissolution de la matrice UO_2 en milieu acide nitrique.

Abstract :

Although a spent nuclear fuel is composed of about 96 wt. % of UO_2, its composition and microstructure display an extreme complexity due to the presence of more than 30 fission products. Fission products found as metallic precipitates are mainly composed of the noble metals Ru, Rh, Pd, Mo. The first step of the spent nuclear fuel reprocessing is the dissolution in a concentrated nitric acid solution. In this context, this Ph. D. work focuses on the impact of these elements on the kinetics of dissolution of the UO_2 matrix. Model samples of UO_2 incorporating 3 mol. % of Ru, Rh, Pd or Mo were prepared using a wet chemistry route, then were sintered at high temperature under reducing atmosphere. The speciation, morphology as well as the spatial distribution of the elements in the sintered samples were determined. The pellets exhibited similar microstructure. Then, the synthesized samples were submitted to dissolution tests in order to quantify the impact of the presence of the metallic particles on the dissolution rate of UO_2. Dissolution experiments were carried out under conditions representative of the reprocessing of SNF. The dissolution rate of each model compound was determined at macroscopic scale and compared to that of UO_2. At microscopic scale, the evolution of the solid/liquid interface was monitored by MEBE. Additionally, specific dissolution experiments were designed to identify the mechanisms involving these elements. The obtained results allows to compare the influence of each element of interest and to improve our understanding of their specific role during the dissolution of UO_2 in nitric acid.