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

En Chimie Séparative, Matériaux et Procédés

École doctorale Sciences Chimiques Balard n°459

Unités de recherche : CEA Marcoule – CEA Cadarache – Institut de Chimie Séparative de Marcoule

Étude multi-échelle de la dissolution d'oxydes mixtes hétérogènes $U_{1-x}Th_xO_2$ modèles de l'évolution sous irradiation de combustibles MOX de RNR-Na

Présentée par Charles HOURS
Le 21 décembre 2023

Sous la direction de Nicolas DACHEUX

Devant le jury composé de

Jean AUPIAIS, Directeur de Recherches CEA-DAM, CEA-DAM DIF	Rapporteur
Sylvie DELPECH, Directrice de Recherches CNRS, IJCLab	Rapporteure
Philippe MOISY, Directeur de Recherches CEA, CEA Marcoule	Président du jury
Jean-Marc HEINTZ, Professeur des Universités, ENSMAC	Examinateur
Nicolas GOLLES, Ingénieur, BUR/DTE	Examinateur
Nicolas DACHEUX, Professeur des Universités, Université de Montpellier	Directeur de thèse
Laurent CLAPAREDE, Maître de conférences, Université de Montpellier	Co-encadrant
Nathalie REYNIER-TRONCHE, Ingénieur-Chercheur, CEA Marcoule	Invitée
Isabelle VIALLARD, Ingénieur-Chercheur, CEA Cadarache	Invitée

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

Remerciements

Cette thèse est le fruit d'une coopération tripartite entre l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM), le DMRC sur le centre CEA de Marcoule et le DEC sur le centre CEA de Cadarache. Travailler sur un sujet mêlant l'expertise d'autant de monde fut une expérience très enrichissante et j'espère avoir pu, au cours de cette thèse, faire honneur aux attentes de chacun. À ce titre, je suis reconnaissant de l'accueil et de l'encadrement reçus de la part de mon directeur de thèse, Nicolas Dacheux, ainsi que de mes encadrants Nathalie Reynier-Tronche, Laurent Claparède et Isabelle Viallard. Votre expertise ainsi que l'aide et le soutien que vous m'avez apportés ont été essentiels à la réussite de la thèse. Je vous en suis profondément reconnaissant.

Un grand merci aux membres du jury Philippe Moisy, Jean Aupiais, Sylvie Delpech, Jean-Marc Heintz et Nicolas Golles pour avoir accepté d'examiner ce manuscrit et avoir proposé des discussions riches et intéressantes lors de la soutenance.

Je tiens à remercier toutes les personnes appartenant au LDCI et qui avaient toutes à cœur de maintenir une atmosphère accueillante. Bénédicte et Émilie, merci pour m'avoir accueilli au sein de votre laboratoire. Un grand merci également à Sasha, Zyad, Priscilla, Charlène et Eleonora, il faut qu'on se refasse un de ces fameux burgers marcouliens ! Merci aussi à Sophie, Martin, Loïc, Guillaume, Sandrine et Mathieu. Je garderai toujours un très bon souvenir du temps en votre compagnie.

Aussi, je tiens à remercier tout le personnel de l'ICSM pour votre sympathie et rigueur quotidiennes. Nicolas et Stéphanie pour votre expertise et disponibilité. Les doctorants et stagiaires du laboratoire pour votre accueil et votre camaraderie. Merci à Théo, Thomas, Alison, Sofian, Thomas, Pierre, Paul-Henri et Muhammad. Elizabeth, pour ton amitié depuis le Master et nos repas réguliers. Lorenzo, ce fut un plaisir d'encadrer ton stage et je te souhaite toute la réussite possible pour ta thèse et le futur. Joseph, pour ces heures passées ensemble à se creuser la tête devant le MEB. Renaud, pour ta sympathie et ton expertise dans le développement de nouvelles méthodes. Béatrice et Xavier pour votre aide . Florent pour ton aide et ta pédagogie concernant la microsonde.

Un grand merci également aux équipes du DEC pour votre accueil sur le centre de Cadarache. Étienne et Akram pour votre pédagogie pendant que vous m'enseigniez votre art de la statistique. Karine pour ton aide précieuse et la visite mémorable du LECA/STAR. Laurence pour ton expertise sur PRODHEL.

Introduction générale

Je tiens à adresser mes plus sincères remerciements à mes amis, qui ont été une source inestimable de soutien et d'encouragement au cours de ces années. Merci à Hugo pour son amitié et le formidable accueil au sein du groupe de « coinche ». Ève et Juliette les fonctionnaires de profession. Flo et B les fiers bretons, on se voit bientôt d'ailleurs ! Claire pour tes conseils patrimoniaux. Romain pour cette journée mémorable à Disneyland et les explications qui s'ensuivirent. Quentin, pour nos fous rires bêtes et discussions fructueuses, parfois les deux ensemble, en ligne et à vélo. Stéphane, pour ton aide précieuse (plus que tu ne le penses) et les moments inoubliables à chercher Wallace.

Enfin, je tiens à remercier ma famille, en particulier mes parents, mon frère, ma grand-mère et mon oncle, qui a toujours été présente et à l'écoute au fil des années. Ce ne fut pas facile, mais vous avez réussi à me supporter jusque-là !

Pour finir, j'espère que toute personne lisant ce manuscrit y trouvera quelque chose d'intérêt. Que sa lecture vous soit agréable !

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE 16

CHAPITRE 1 : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE 22

1 INTRODUCTION 24
2 LE COMBUSTIBLE NUCLEAIRE DES REACTEURS A NEUTRONS RAPIDES 25
2.1 Fabrication du combustible 26
2.2 Comportement sous irradiation 28
2.3 Retraitement du combustible irradié MOX de RNR-Na 30
2.4 Enjeux de l'étude expérimentale 32
3 SYNTHESE DES COMPOSES MODELES 33
3.1 Substitution du plutonium par le thorium 33
3.2 Préparation d'oxydes mixtes $U_{1-x}Th_xO_2$ hétérogènes 34
3.3 Synthèse d'oxydes mixtes par la voie hydroxyde 35
3.4 Obtention des pastilles d'oxydes mixtes hétérogènes par frittage 37
CARACTERISATION DES COMPOSES MODELES HETEROGENES 38
3.5 Caractérisation de l'hétérogénéité de répartition spatiale 38
3.6 Approche géostatistique de l'hétérogénéité de répartition spatiale 41
3.7 Analyse de l'hétérogénéité de répartition spatiale par réseau de Delaunay 44
4 ÉTUDE DE LA DISSOLUTION DES OXYDES D'ACTINIDES EN MILIEU NITRIQUE 47
4.1 Dissolution de UO_2 en conditions de retraitement 47
4.2 Cas de la dissolution de $(U,Pu)O_2$ 50
4.3 Dissolution des oxydes mixtes $U_{1-x}Th_xO_2$ 51
4.4 Paramètres d'influence pour la dissolution 53
4.5 Chimie des inclusions métalliques de (Mo, Ru, Rh, Pd) 56
5 ÉTUDE DE LA DISSOLUTION A L'ECHELLE MICROSCOPIQUE 58
5.1 Observation de la dissolution à l'échelle microscopique 59
5.2 Évolution de la surface au cours de la dissolution 61
6 CONCLUSION 64

CHAPITRE 2 : SIMULATION DE L'EVOLUTION SOUS IRRADIATION DE COMBUSTIBLES MOX DE RNR-NA 66

1 CONTEXTE DE L'ETUDE 68
1.1 Méthodologie 68
1.2 Présentation des combustibles de référence 69
2 SIMULATION DE L'EVOLUTION ELEMENTAIRE SOUS IRRADIATION 70
2.1 Évolution des actinides sous irradiation 70
2.2 Production d'éléments platinoïdes et de molybdène 72
3 CARACTERISATION DE L'HETEROGENEITE CATIONIQUE DES COMBUSTIBLES DE REFERENCE 74
3.1 Analyse du réseau de Delaunay des microstructures de référence 74
3.2 Caractérisation par analyse géostatistique 76
3.3 Conclusion de la caractérisation des combustibles de référence 77
4 SIMULATION DE L'EVOLUTION DE L'HETEROGENEITE SOUS IRRADIATION 78
4.1 Évolution de la surface occupée par les hétérogénéités riches en plutonium au cours de l'irradiation 78
4.2 Estimation des incertitudes de mesure de la fraction surfacique occupée par les hétérogénéités . 80
4.3 Analyse des microstructures simulées 82
5 CONCLUSION 84

CHAPITRE 3 : SYNTHESE ET CARACTERISATION D'OXYDES MIXTES HETEROGENES MODELES DU COMPORTEMENT SOUS IRRADIATION DE MOX DE RNR-NA 87

1 INTRODUCTION 89
2 SYNTHESE ET CARACTERISATION DES POUDRES D'OXYDES MIXTES $U_{1-x}Th_xO_2$ CONTENANT OU NON DES ELEMENTS METALLIQUES (MO, RU, RH, PD) 91
2.1 Synthèse par voie hydroxyde des poudres d'$U_{1-x}Th_xO_2$ contenant ou non les éléments (Mo, Ru, Rh, Pd) 91
2.2 Caractérisation des poudres 95
3 FABRICATION ET CARACTERISATION DES PASTILLES HETEROGENES DE $U_{1-x}Th_xO_2$ 97
3.1 Fabrication des pastilles hétérogènes de $U_{1-x}Th_xO_2$ 97
3.2 Caractérisation des pastilles hétérogènes de $U_{1-x}Th_xO_2$ 98
4 FABRICATION ET CARACTERISATION DES PASTILLES $U_{1-x}Th_xO_2$ HETEROGENES CONTENANT DES INCLUSIONS METALLIQUES (MO, RU, RH, PD) 102
4.1 Fabrication des pastilles $U_{1-x}Th_xO_2$ hétérogènes contenant des inclusions métalliques (Mo, Ru, Rh, Pd) 102
4.2 Caractérisation des pastilles $U_{1-x}Th_xO_2$ contenant 7,6 %mol (Mo, Ru, Rh, Pd) 103
5 CARACTERISATION DES HETEROGENEITES 108
5.1 Étude statistique des cartographies EDS 108
5.2 Étude géostatistique des cartographies EDS 112
5.3 Étude des réseaux de Delaunay des pastilles $U_{1-x}Th_xO_2$ hétérogènes 115
6 DISCUSSION SUR LA REPRESENTATIVITE DES OXYDES MIXTES HETEROGENES $U_{1-x}Th_xO_2$ MODELES 117
7 CONCLUSION 119

CHAPITRE 4 : ÉTUDE DE LA DISSOLUTION D'OXYDES MIXTES HETEROGENES $U_{1-x}Th_xO_2$ A L'ECHELLE MACROSCOPIQUE 121

1 INTRODUCTION 123
2 PROTOCOLE EXPERIMENTAL 123
2.1 Dissolutions en conditions statiques 124
2.2 Suivi operando de la dissolution par MEB en mode environnemental (MEBE) 125
2.3 Détermination des vitesses de dissolution 125
2.4 Récupération des résidus de dissolution 127
3 DISSOLUTION D'OXYDES MIXTES $U_{1-x}Th_xO_2$ 128
3.1 Dissolution de pastilles $U_{1-x}Th_xO_2$ homogènes et hétérogènes 128
3.2 Suivi operando de la dissolution d'une pastille hétérogène de $U_{1-x}Th_xO_2$ 130
3.3 Effets de la température et de l'acidité 133
4 ÉTUDE DES RESIDUS DE DISSOLUTION DES OXYDES MIXTES $U_{1-x}Th_xO_2$ 135
4.1 Caractérisation des résidus de dissolution des oxydes mixtes $U_{1-x}Th_xO_2$ hétérogènes 135
4.2 Dissolution de poudres frittées modélisant la présence d'hétérogénéités peu solubles 138
5 EFFET DE LA TENEUR EN HETEROGENEITES AU SEIN DU MATERIAU 140
6 DISSOLUTION D'OXYDES MIXTES HETEROGENES DE $U_{1-x}Th_xO_2$ INCORPORANT 7,6 %MOL D'ELEMENTS METALLIQUES (MO, RU, RH, PD) 143
6.1 Effets de la température et de l'acidité 144
6.2 Suivi operando de la dissolution d'oxydes mixtes hétérogènes de $U_{1-x}Th_xO_2$ contenant 7,6 %mol d'éléments métalliques (Mo, Ru, Rh, Pd) 146
6.3 Effets de la teneur en hétérogénéités sur la durabilité chimique 148
6.4 Dissolution des phases métalliques de référence (Mo, Ru, Rh, Pd) 149
6.5 Étude des résidus de dissolution 150
7 DISCUSSION/CONCLUSION 152
7.1 Discussion sur les études de dissolution 152
7.2 Conclusion du chapitre 155

CHAPITRE 5 : ÉTUDE DE LA DISSOLUTION D'OXYDES MIXTES HETEROGENES $U_{1-x}Th_xO_2$ A L'ECHELLE MICROSCOPIQUE 157

1 INTRODUCTION 159
2 ÉTUDE DE L'EVOLUTION DE LA DISSOLUTION PAR PHOTOGRAMMETRIE A L'AIDE DU SUIVI *OPERANDO* 160

2.1 Méthodologie d'utilisation du logiciel Mex Alicona *160*
2.2 Détermination des vitesses de dissolution *161*
2.3 Limites et enjeux de la méthode *163*
3 ÉTUDE D'ECHANTILLONS PARTIELLEMENT DISSOUS PAR OBSERVATION MEBE 164
3.1 Présentation de la méthode *164*
3.2 Vérification des taux d'avancement *167*
4 PRESENTATION DES RESULTATS 168
4.1 Observations par MEBE d'un échantillon partiellement dissous d'oxyde mixte homogène de formule $U_{0,72}Th_{0,28}O_2$ *168*
4.2 Effet de la présence d'hétérogénéités *170*
4.3 Cas de l'échantillon de $U_{0,62}Th_{0,38}O_2$ incorporant 20,8 %mol d'hétérogénéités *175*
5 ÉTUDE DE L'INTERFACE SOLIDE/SOLUTION DES ECHANTILLONS PARTIELLEMENT DISSOUS 179
5.1 Évolution de la surface au cours de la dissolution *180*
5.2 Quantification de la surface occupée par les hétérogénéités par cartographie X-EDS *182*
6 DISCUSSION 184
6.1 Conclusions sur la méthode d'étude par enrobage *184*
6.2 Conclusions sur les études d'enrobage *185*
6.3 Discussion sur la pastille de $U_{0,62}Th_{0,38}O_2$ contenant 20,8 %mol d'hétérogénéités *187*
7 CONCLUSION 188

CONCLUSION GENERALE 190

ANNEXE A : SIMULATION DE L'EVOLUTION NEUTRONIQUE EN CONDITIONS D'IRRADIATION RNR A L'AIDE DU MODULE PRODHEL 197

ANNEXE B : PRODUITS CHIMIQUES UTILISES 200

ANNEXE C : FONCTIONNEMENT DE L'ICP-OES 200

ANNEXE D : PROTOCOLE EXPERIMENTAL DU SUIVI *OPERANDO* 201

RÉFÉRENCES 202

Table des figures

Figure 1 : Représentation schématique de (a) un cœur de RNR-Na, (b) un assemblage combustible Phénix accompagné d'une aiguille combustible standard et (c) une aiguille standard Phénix [20]..... 25
Figure 2 : Schéma simplifié de fabrication des procédés COCA et RNR pour la fabrication du combustible (U,Pu)O_2 de réacteurs à neutrons rapides, d'après [23]. 26
Figure 3 : Cartographie X réalisée par microsonde de Castaing de la concentration en plutonium d'une pastille de MOX de type COCA (24 % Pu/(U+Pu)) [6]..... 27
Figure 4 : Distribution chimique des principaux produits de fission en RNR (issu de Guérin [21] à partir d'une figure proposée par Kleykamp [8]). 29
Figure 5 : Micrographies MEB d'une pastille frittée de UO_2 dopé avec 3 %mol d'inclusions métalliques (Ru, Rh, Pd) [16] (a) et d'un combustible de type UOx irradié dans un REP [18] (b). 36
Figure 6 : Schéma représentant les différentes porosités au sein d'une pastille de (U,Pu)O_2 polycristalline frittée [65]. 37
Figure 7 : Homogénéisation progressive d'agglomérats présentant (a) une mauvaise dispersion et une mauvaise distribution, (b) une bonne dispersion mais une mauvaise distribution, (c) une mauvaise dispersion mais une bonne distribution, (d) une bonne dispersion et bonne distribution et (e) le cas idéal d'une microstructure de type réseau cristallin (tiré de Zhang et al. [82]). 39
Figure 8 : Représentation schématique de la méthodologie utilisée pour l'étude géostatistique d'une microstructure hétérogène avec (a) l'étude de paires de données, (b) la définition de la distance entre deux points de données, (c) la semi-variance d'une paire de points, (d) la distance initiale d'étude d'une paire de points, (e) l'effet de l'augmentation de la distance sur la semi-variance d'une paire, (f) la classification des pas et (g) l'obtention puis l'étude du semivariogramme à partir des semi-variances obtenues. Reproduit à partir de Arregui-Mena et al. [86]. 44
Figure 9 : Schéma représentant la construction d'un réseau de Delaunay (tiré de Gostick [92]). 45
Figure 10 : Variation du désordre de surface AD_{Del} en fonction de la teneur en particules Af, selon [93]. 46
Figure 11 : Représentation schématique de l'évolution de la dissolution d'un matériau de type oxyde en conditions statiques, d'après Dalger [17]..... 49
Figure 12 : Effet de la température sur la dissolution de pastilles frittées de UO_2 (d'après Ziouane [129] à partir de Taylor et al. [95]). 53
Figure 13 : Effet de (a) l'acidité, (b) la concentration en ions nitrate et acide nitrique et (c) la concentration en nitrate d'uranyle et acide nitrique sur l'aptitude à la dissolution de UO_2 (par Ziouane [129] à partir de Uriarte et Rainey [96]). 54
Figure 14 : Évolutions des pertes de masse normalisées $N_L(U)$ relevées lors de la dissolution dans HNO_3 0,1 mol.L^{-1} à 60 °C, d'échantillons frittés de UO_2 et de UO_2 + 3% mol d'inclusions mono ou polymétalliques de ruthénium, de rhodium et/ou de palladium. EP = éléments platinoïdes ensembles (Ru, Rh, Pd). 57
Figure 15 : Mécanisme proposé par Cordara [16] pour expliquer l'augmentation de la vitesse de dissolution de UO_2 en présence de 3 %mol d'éléments platinoïdes (Ru, Rh, Pd). 58
Figure 16 : Suivi operando par cartographie X-EDS réalisé lors de la dissolution d'échantillons frittés de $U_{0,5}Th_{0,5}O_2$ dans HNO_3 2 M à (a) t = 0 min, (b) t = 90 min, (c) t = 180 min et (d) t = 300 min (à partir de Tocino [15]). 60
Figure 17 : Comparaison des vitesses de dissolution des zones d'intérêt d'un oxyde fritté $U_{0,5}Th_{0,5}O_2$ lors de sa dissolution dans HNO_3 2 M à 90 °C [15]. 61

Figure 18 : Évolution de la surface d'une pastille de UO_2 au cours de la dissolution : surface obtenue avant dissolution (a) et après dissolution (b) [96]..... 62
Figure 19 : Représentations schématiques de (a) une réaction hétérogène solide-liquide dans une faille avec diffusion interne et externe de la matière [150] et (b) évolution de la morphologie de la faille lors de sa dissolution selon que l'effet catalytique ξ soit faible (gauche) ou fort (droite) [112]. 63
Figure 20 : Cartographies réalisées par microsonde, relatives à la teneur en plutonium : (a) microstructure de référence pour le combustible RNR de référence et (b) microstructure de référence pour le combustible COCA de référence. 69
Figure 21 : Simulation des taux de fission (en at.%) et taux de combustion (en GWj/tMLi) après irradiation pour le combustible COCA de référence en fonction de la cote (en mm/bas de la colonne fissile)..... 70
Figure 22 : Simulations de (a) l'évolution (avant, pendant et après irradiation) au PFM des teneurs massiques en U et en Pu pour le combustible COCA de référence et (b) l'évolution de la teneur en fonction de la cote à la date de fin d'irradiation. 71
Figure 23 : Teneur massique en plutonium en fonction du taux de combustion (GWj/tMLi) atteint en fin d'irradiation pour le combustible COCA de référence. 72
Figure 24 : Simulations de (a) les teneurs massiques en Mo, Ru, Rh et Pd selon la cote pour le combustible COCA de référence à 104,7 GWj/tMLi et (b) l'évolution (avant, pendant et après irradiation) des teneurs massiques en Mo, Ru, Rh et Pd pour le combustible COCA de référence. 72
Figure 25 : Méthode de construction du réseau de Delaunay avec (a) la micrographie initiale, (b) le seuillage matrice/inclusions, (c) la cartographie des centres de masse des inclusions et (d) le réseau de Delaunay. 74
Figure 26 : Semivariogrammes en X (horizontal) et en Y (vertical) obtenus pour le (a) combustible RNR de référence et (b) combustible COCA de référence. 76
Figure 27 : Teneur massique en plutonium après irradiation selon la teneur massique initiale pour différents taux de combustion simulés pour le combustible COCA de référence. 79
Figure 28 : Évolution de la présence d'inclusions insolubles de plutonium dans le combustible COCA de référence pour un taux de combustion simulé de (a) 0 GWj/tMLi, (b) 20 GWj/tMLi, (c) 40 GWj/tMLi, (d) 60 GWj/tMLi, (e) 80 GWj/tMLi, (f) 100 GWj/tMLi, (g) 120 GWj/tMLi et (h) 140 GWj/tMLi. 80
Figure 29 : Évolution de la variance entre les fractions surfaciques moyennes selon l'arête a des sous-volumes de la microstructure du combustible COCA de référence. 81
Figure 30 : (a) Évolution de la surface occupée par les hétérogénéités insolubles pour les combustibles de référence RNR et COCA accompagnée de données expérimentales pour le combustible COCA et (b) évolution du diamètre moyen des hétérogénéités au cours de l'irradiation pour les combustibles de référence. 82
Figure 31 : Distance inter-particulaire moyenne en fonction (a) du taux de combustion et (b) de la teneur surfacique observée en hétérogénéités pour les combustibles de référence. 83
Figure 32 : Schéma simplifié de la méthode d'obtention des pastilles d'oxydes mixtes hétérogènes polies. 90
Figure 33 : Schéma simplifié de la synthèse hydroxyde sans (gauche) et avec (droite) ajout préalable de chlorures de Mo, Ru, Rh et Pd. 92
Figure 34 : Micrographie MEB (mode SE) d'une poudre nanométrique d'hydroxyde d'uranium et de thorium. 93
Figure 35 : Micrographies obtenues par MEB (mode SE) de poudres de $U_{1-x}Th_xO_2$ obtenues après calcination à 800 °C (a), (b) et (c) ou à 1200°C (d), (e) et (f) sous atmosphère réductrice (Ar/H_2 4 %). 94
Figure 36 : (a) Diffractogrammes enregistrés pour des poudres de $U_{1-x}Th_xO_2$ présentant différentes valeurs de x et calcinées à 800 °C (x = 0,28) ou à 1200 °C (x = 0,59 et 0,78) et (b) comparaison des

paramètres de maille obtenus par affinement de Rietveld avec des données de Xiao et al. [164] et de Kanno et al. [47]. Les étoiles rouges (☆) correspondent à la fiche JCPDS 01-089-7119 de $U_{0,43}Th_{0,57}O_2$ et l'astérisque (*) indique les raies liées au porte-échantillon. 97
Figure 37 : Micrographies obtenues par MEB d'une pastille hétérogène de $U_{0,68}Th_{0,32}O_2$ (type Pa1) contenant 10,4 %mol d'hétérogénéités après frittage à 1600 °C puis polissage. 99
Figure 38 : Cartographie X-EDS des teneurs en thorium relevée au sein d'une pastille hétérogène de $U_{0,68}Th_{0,32}O_2$ de type Pa1 contenant 10,4 %mol d'hétérogénéités. 100
Figure 39 : Détermination de la surface des pores (en rouge) sur une micrographie MEB en mode BSE d'une pastille hétérogène polie de $U_{1-x}Th_xO_2$ associée à la méthode SESAM. 101
Figure 40 : Micrographies obtenues par MEB d'une pastille de $U_{0,72}Th_{0,28}O_2$ de type Pa8 contenant 9,8 %mol d'hétérogénéités + 7,6 %mol d'inclusions métalliques (Mo, Ru, Rh, Pd) (a) après frittage à 1550 °C et (b) après polissage. Les cercles orange montrent des inclusions métalliques en clair. 104
Figure 41 : Micrographies des tranches (a) une pastille hétérogène de $U_{1-x}Th_xO_2$ (encadré en (e)) et (b), (c) et (d) une pastille hétérogène de $U_{1-x}Th_xO_2$ contenant des inclusions de (Mo, Ru, Rh, Pd).... 104
Figure 42 : Cartographie X-EDS des éléments Mo, Ru, Rh et Pd isolés et regroupés. Le tableau présente les rapports massiques de chacun de ces éléments par rapport à l'ensemble des éléments métalliques. 106
Figure 43 : Cartographies non quantitatives X-EDS pour plusieurs éléments d'une grande inclusion métallique riche en molybdène au sein d'une pastille $U_{1-x}Th_xO_2$ hétérogène contenant 7,6 %mol d'inclusions métalliques (Mo, Ru, Rh, Pd). 107
Figure 44 : Micrographies X-EDS de pastilles polies de $U_{1-x}Th_xO_2$ contenant des hétérogénéités à hauteur de (a) 5,2 %mol, (b) 10,3 %mol, (c) 15,3 %mol, (d) 20,8 %mol et (e) 25,0 %mol. (f) Nombre cumulé de particules et surface occupée par les particules en fonction de leur diamètre de cercle équivalent. 110
Figure 45 : (a) Schéma des axes d'une pastille frittée tels que considérés dans cette étude et (b) semivariogrammes d'une pastille hétérogène $U_{0,64}Th_{0,36}O_2$ contenant 15,3 %mol d'hétérogénéités (Pa5). 112
Figure 46 : Évolution de la valeur du palier pour les semivariogrammes des pastilles de $U_{1-x}Th_xO_2$ hétérogènes. 114
Figure 47 : (a) Exemples de réalisations d'une microstructure simulée $U_{1-x}Th_xO_2$ à 3,2 %surfacique d'hétérogénéités obtenues en supprimant aléatoirement 40% des hétérogénéités d'une microstructure à 5,2 %mol d'hétérogénéités et (b) distance inter-particulaire moyenne des pastilles $U_{1-x}Th_xO_2$, des microstructures simulées et des combustibles MOX de RNR-Na étudiés au cours du Chapitre 2. 116
Figure 48 : Évolution de la masse dissoute d'uranium et de thorium au cours de la dissolution d'une pastille hétérogène de $U_{0,68}Th_{0,32}O_2$ contenant 10,4 %mol d'hétérogénéités (90 °C, HNO_3 2 mol.L^{-1}). La figure illustre les étapes de régime linéaire et de dissolution résiduelle telles que décrites par Dalger et al. [39]. Les droites en pointillés illustrent la mesure des vitesses de dissolution. 126
Figure 49 : Évolution de la masse dissoute d'uranium et de thorium au cours de la dissolution d'une pastille homogène de $U_{0,72}Th_{0,28}O_2$ et d'une pastille hétérogène de $U_{0,68}Th_{0,32}O_2$ contenant 10,4 %mol d'hétérogénéités (60 °C, HNO_3 2 mol.L^{-1}). 128
Figure 50 : Évolution du taux d'avancement (en %mol) de la dissolution d'une pastille hétérogène de $U_{0,68}Th_{0,32}O_2$ avec et sans suivi operando dans HNO_3 2 mol.L^{-1} à 60 °C. 131
Figure 51 : Micrographies MEBE de la surface d'une pastille hétérogène de $U_{0,68}Th_{0,32}O_2$ contenant 10,4 %mol d'hétérogénéités dissoute dans HNO_3 2 mol.L^{-1} à 60 °C après (a) aucune dissolution, (b) 6 heures, (c) 16 heures, (d) 22 heures, (e) 28 heures, (f) 52 heures, (g) 68 heures, (h) 108 heures et (i) 152 heures de dissolution. Les micrographies correspondent à un taux d'avancement de 0, 1,1, 2,5, 3,6, 4,4, 6,3, 7,7, 12 et 27 %mol, respectivement. Les flèches jaunes et oranges correspondent à des

hétérogénéités qui se déchaussent et ne sont plus visibles lors de l'observation suivante, respectivement de 68 h à 108 h et de 108 h à 152 h. 132
Figure 52 : Micrographies MEBE de la surface d'une pastille hétérogène de $U_{0,68}Th_{0,32}O_2$ contenant 10,4 %mol d'hétérogénéités dissoute dans HNO_3 2 mol.L^{-1} à 60 °C (a) solide initial, et (b) après 12 heures, (c) 22 heures et (d) 44 heures de dissolution. Les micrographies correspondent respectivement à des taux d'avancement de 0, 2,1, 3,6 et 5,8 %mol. 133
Figure 53 : Évolution de la masse dissoute d'uranium et de thorium au cours de la dissolution d'une pastille hétérogène de $U_{0,68}Th_{0,32}O_2$ contenant 10,4 %mol d'hétérogénéités dans HNO_3 à 2 et 4 mol.L^{-1} à (a) 60 °C et (b) 90 °C. (c) et (d) illustrent les premiers instants des expériences. 134
Figure 54 : Micrographies MEB d'une pastille hétérogène de $U_{0,68}Th_{0,32}O_2$ partiellement dissoute dans HNO_3 2 mol.L^{-1} à 60 °C. 135
Figure 55 : Micrographies MEB des résidus collectés après dissolution d'une pastille hétérogène de $U_{0,68}Th_{0,32}O_2$ contenant 10,4 %mol d'hétérogénéités dans HNO_3 2 mol.L^{-1} et à 90 °C. Les résidus de Type I correspondent aux hétérogénéités de composition $U_{0,41}Th_{0,59}O_2$ ((a), (b), (c), (d), (e) et (f)) et les résidus de Type II correspondent aux hétérogénéités de composition $U_{0,22}Th_{0,78}O_2$ ((g), (h), (i), (j), (k) et (l)). 137
Figure 56 : Évolution de la perte de masse relative en thorium lors de la dissolution de poudres homogènes de (a) $U_{0,41}Th_{0,59}O_2$ et (b) $U_{0,22}Th_{0,78}O_2$ calcinées à 1600 °C (HNO_3 2 mol.L^{-1}, 90 °C). 139
Figure 57 : Micrographies MEB des résidus collectés à l'issue de la dissolution, dans HNO_3 2 mol.L^{-1} et à 90 °C, de poudres homogènes de $U_{1-x}Th_xO_2$ calcinées à 1600 °C. Les résidus de Type III correspondent aux poudres frittées homogènes de $U_{0,41}Th_{0,59}O_2$ ((a), (b) et (c)) tandis que les résidus de Type IV correspondent aux poudres frittées homogènes de $U_{0,22}Th_{0,78}O_2$ ((d), (e) et (f)). 140
Figure 58 : (a) Évolution des pertes de masse normalisées déterminées à partir du relâchement de l'uranium au cours de la dissolution, dans HNO_3 2 mol.L^{-1} et à 60 °C, de pastilles hétérogènes $U_{1-x}Th_xO_2$ présentant différentes teneurs en hétérogénéités et (b) comparaison des vitesses de dissolution normalisées (R_L(i = U, Th)) obtenues par rapport à celle d'une pastille homogène de composition $U_{0,72}Th_{0,32}O_2$. 141
Figure 59 : (a) Comparaison des vitesses de dissolution normalisées (R_L(i = U, Th)) obtenues pour des oxydes hétérogènes $U_{1-x}Th_xO_2$ à la vitesse de dissolution normalisée d'une pastille homogène $U_{0,72}Th_{0,32}O_2$ lors de leur dissolution dans HNO_3 2 mol.L^{-1} et à 60 °C et (b) évolution du rapport $R_L(U+Th)/R_{L,homo}(U+Th)$ en fonction de la distance inter-particulaire moyenne au sein des oxydes mixtes de $U_{1-x}Th_xO_2$. 143
Figure 60 : Évolution des masses dissoutes en uranium et en thorium obtenue lors de la dissolution d'une pastille de $U_{0,68}Th_{0,32}O_2$ contenant 10,4 %mol d'hétérogénéités et d'une pastille de $U_{0,70}Th_{0,30}O_2$ contenant 10,1 %mol d'hétérogénéités et incorporant 7,6 %mol de (Mo, Ru, Rh, Pd) (60 °C, HNO_3 2 mol.L^{-1}). 144
Figure 61 : Évolution de la perte de masse calculée à partir du relâchement de l'uranium et du thorium lors de la dissolution d'une pastille de $U_{0,70}Th_{0,30}O_2$ contenant 10,1 %mol d'hétérogénéités et incorporant 7,6 %mol de (Mo, Ru, Rh, Pd) dans HNO_3 à 2 et 4 mol.L^{-1} à (a) 60 °C et (b) 90 °C. 145
Figure 62 : Micrographies MEBE de la surface d'une pastille hétérogène de $U_{0,70}Th_{0,30}O_2$ contenant 10,1 %mol d'hétérogénéités et incorporant 7,6 %mol de (Mo, Ru, Rh, Pd) lors de sa dissolution dans HNO_3 2 mol.L^{-1} et à 60 °C (a) solide initial, (b) après 3 heures, (c) 6 heures et (d) 14 heures de dissolution. Les micrographies correspondent respectivement à des taux d'avancement de 0, 3,1, 7,7 et de 47 %mol. Les flèches rouges et jaunes pointent respectivement une hétérogénéité riche en thorium et une fissure, siège d'une dissolution préférentielle. 147
Figure 63 : (a) Évolution des pertes de masse normalisées de l'uranium obtenue lors de la dissolution d'oxydes mixtes de $U_{1-x}Th_xO_2$ incorporant 7,6 %mol d'éléments (Mo, Ru, Rh, Pd) et présentant diverses teneurs en hétérogénéités (HNO_3 2 mol.L^{-1} ; T = 60 °C) et (b) comparaison des vitesses de

dissolution normalisées de l'uranium avec celle obtenue pour une pastille homogène. Les valeurs obtenues pour les oxydes mixtes exempts d'éléments métalliques (Mo, Ru, Rh, Pd) (en bleu) sont ajoutées à titre de comparaison. 149
Figure 64 : Évolution des pertes de masse relatives de Mo, Ru, Rh et Pd obtenue lors de la dissolution, dans HNO_3 2 mol.L^{-1} et à 60 °C, d'une pastille de $U_{0,70}Th_{0,30}O_2$ contenant 10,1 %mol d'hétérogénéités et incorporant 7,6 %mol de (Mo, Ru, Rh, Pd). 150
Figure 65 : Micrographies en mode BSE et X-EDS obtenues pour les résidus de dissolution collectés après dissolution quasi-totale, dans HNO_3 2 mol.L^{-1} et à 60 °C, d'une pastille de $U_{0,70}Th_{0,30}O_2$ contenant 10,1 %mol d'hétérogénéités et incorporant 7,6 %mol de (Mo, Ru, Rh, Pd). Les flèches jaunes représentent les particules sphériques riches en palladium visibles sur la micrographie X-EDS du palladium. 151
Figure 66 : Cartographies en mode X-EDS associées à l'uranium, au thorium, au molybdène, au ruthénium, au rhodium et au palladium obtenues pour les résidus de dissolution collectés après la dissolution quasi-totale, dans HNO_3 2 mol.L^{-1} et à 60 °C, d'une pastille de $U_{0,70}Th_{0,30}O_2$ contenant 10,1 %mol d'hétérogénéités et incorporant 7,6 %mol de (Mo, Ru, Rh, Pd). 151
Figure 67 : Méthode d'obtention des reconstructions 3D à partir du logiciel MEX Alicona avec (a), (b) et (c) des micrographies MEB tiltées à respectivement -10 °, 0 ° et 10 °, (d) la reconstruction de surface obtenue par photogrammétrie sur le logiciel MEX Alicona et (e) la carte de hauteur en niveaux de gris. 160
Figure 68 : Évolution (a) du taux d'avancement obtenu par reconstruction 3D en trois zones et (b) comparaison de la moyenne des trois zones avec les valeurs obtenues par ICP-OES lors du suivi operando de la dissolution d'une pastille hétérogène de $U_{0,68}Th_{0,32}O_2$ dans HNO_3 2 mol.L^{-1} à 60 °C. 162
Figure 69 : Photographie d'un enrobé en résine époxy contenant deux pastilles partiellement dissoutes (flèches jaunes) et des morceaux de verre pour la tenue (flèches vertes). 164
Figure 70 : Décalage de distance de travail à compenser par le porte-échantillon selon la tranche. 166
Figure 71 : Représentation schématique en vue de dessus et vue de face du plan de symétrie d'un cylindre et de son opération de symétrie, la rotation, nécessaire pour retrouver le volume géométrique de la pastille. 166
Figure 72 : Micrographies BSE d'une demi-pastille homogène de $U_{0,72}Th_{0,28}O_2$ avant (haut, vue du dessus) et après (bas, vue de face) enrobage dans de la résine époxy suite à sa dissolution partielle dans HNO_3 2 mol.L^{-1} à 60 °C. Les barres jaunes représentent l'emplacement approximatif de l'angle de coupe de la tranche présentée. Les flèches vertes et oranges pointent vers des parties de l'échantillon non rattachées à la structure principale respectivement car il s'agit d'éclats ou qu'elles le sont à une profondeur autre que celle présentée ici. Le cadre rouge correspond à la zone mise en évidence dans la Figure 73. 169
Figure 73 : Micrographies BSE de tranches de la demi-pastille de $U_{0,72}Th_{0,28}O_2$ après l'ablation de différentes épaisseurs de l'échantillon enrobé. La flèche verte représente des débris déposés dans la galerie dont les bords sont représentés par les traits rouges. 170
Figure 74 : Micrographies BSE d'une demi-pastille hétérogène de $U_{0,68}Th_{0,32}O_2$ contenant 10,4 %mol d'hétérogénéités après enrobage dans de la résine époxy suite à sa dissolution partielle dans HNO_3 2 mol.L^{-1} à 60 °C. Le cadre jaune représente la zone mise en évidence dans la figure 75. 171
Figure 75 : Micrographies BSE de tranches de la demi-pastille hétérogène de $U_{0,68}Th_{0,32}O_2$ contenant 10,4 %mol d'hétérogénéités après ablation de différentes épaisseurs de l'échantillon enrobé. 172
Figure 76 : Micrographies BSE du reliquat de demi-pastille hétérogène de $U_{0,68}Th_{0,32}O_2$ contenant 10,4 %mol d'hétérogénéités après enrobage dans de la résine époxy suite à sa dissolution partielle dans HNO_3 2 mol.L^{-1} à 60 °C. 173

Figure 77 : Évolution du taux d'avancement (en %mol) lors de la dissolution dans HNO_3 2 mol.L^{-1} à 60 °C des demi-pastilles hétérogènes de $U_{0,68}Th_{0,32}O_2$ avant leur récupération puis enrobage dans une résine époxy. 174
Figure 78 : Comparaison entre deux tranches des demi-pastilles de $U_{0,68}Th_{0,32}O_2$ partiellement dissoutes dans HNO_3 2 mol.L^{-1} à 60 °C. Le cadre jaune représente la tranche du volume géométrique initial de la pastille avant dissolution. 174
Figure 79 : Micrographies BSE de plusieurs tranches de la demi-pastille hétérogène de $U_{0,62}Th_{0,38}O_2$ contenant 20,8 %mol d'hétérogénéités après enrobage dans de la résine époxy suite à sa dissolution partielle dans HNO_3 2 mol.L^{-1} à 60 °C. Le cadre jaune correspond à la reconstruction 3D présentée dans la Figure 80..... 175
Figure 80 : Différents angles de vue pour la reconstruction 3D de l'intérieur du réseau de cavités de l'enrobage n°4. 176
Figure 81 : Micrographie SE avant enrobage de la surface supérieure de la demi-pastille de $U_{0,62}Th_{0,38}O_2$ partiellement dissoute dans HNO_3 2 mol.L^{-1} à 60 °C..... 177
Figure 82 : (a) Représentation schématique de la demi-pastille $U_{0,62}Th_{0,38}O_2$ contenant 20,8 %mol d'hétérogénéités (bleu) et du réseau de cavités internes en forme de demi-ellipsoïde (vert) et (b) taille des demi-axes et taux d'avancement du réseau de porosités internes retenus pour le calcul du taux d'avancement global de la demi-pastille. 178
Figure 83 : Schéma de présentation de la méthode de détermination de l'interface solide/solution, surlignée en rouge, qui va ignorer les interfaces entre pixels noir et blanc de la porosité interne. .. 180
Figure 84 : Aire projetée mesurée par enrobage des oxydes mixtes homogène $U_{0,72}Th_{0,28}O_2$ et hétérogène $U_{0,68}Th_{0,32}O_2$ en fonction de leur taux d'avancement lors de leur dissolution dans HNO_3 2 mol.L^{-1} à 60 °C..... 181
Figure 85 : Cartographie X-EDS semi-quantitative réalisée sur une demi-pastille de $U_{0,68}Th_{0,32}O_2$ contenant 10,4 %mol d'hétérogénéité enrobée après sa dissolution partielle dans HNO_3 2 mol.L^{-1} à 60 °C. Le cadre rouge correspond à la zone présentée dans la Figure 86. 182
Figure 86 : (a) Détail de la cartographie semi-quantitative X-EDS présentée en Figure 85 et (b) trinarisation de la cartographie avec la matrice en bleu et les hétérogénéités en rouge. 183
Figure 87 : Exemple d'historique d'irradiation représentant la puissance linéique au plan de flux maximum (PFM) au cours du temps en Jours Equivalent Pleine Puissance (JEPP)..... 198
Figure 88 : Exemple de puissance linéique en fonction de la cote normalisée à la puissance linéique au PFM en début d'irradiation). 199

Liste des tableaux

Tableau 1 : Comparaison entre différentes valeurs d'énergie d'activation de la dissolution de UO_2 en milieu nitrique (M = chauffe par micro-onde), d'après une compilation réalisée par Marc et al. [104]. 50
Tableau 2 : Teneurs relatives des éléments d'intérêt par rapport à la somme de (Mo, Ru, Rh, Pd) après stabilisation à 6,8 %mol au PFM pour le combustibles COCA de référence. 73
Tableau 3 : Fractions surfaciques occupées par les hétérogénéités, densités surfaciques, diamètres moyens des hétérogénéités, distances inter-particulaires moyennes et désordres de surface mesurés et attendus (d'après Bray et al. [93]) pour les combustibles RNR et COCA de référence. 75
Tableau 4 : Portée effective et isotropie des combustibles RNR et COCA de référence. L'isotropie est mesurée en divisant la moyenne de semivariance la plus faible par la plus élevée des axes X et Y, tel qu'expliqué par Benito et al. [156]. 77
Tableau 5 : Coefficient de détermination d'une régression puissance et incertitude relative attendue de mesure de la fraction surfacique occupée par les hétérogénéités pour différentes microstructures de type COCA. 81
Tableau 6 : Principales caractéristiques d'intérêt des combustibles de référence étudiés. 85
Tableau 7 : Rendements de précipitation des cations obtenus lors de la précipitation hydroxyde (mesurés par ICP-OES). 92
Tableau 8 : Stœchiométries attendues et mesurées par EDS et par ICP-OES. 95
Tableau 9 : Surface spécifique des poudres homogènes d'oxydes mixtes $U_{1-x}Th_xO_2$ contenant ou non des éléments métalliques (Mo, Ru, Rh et Pd). 96
Tableau 10 : Stœchiométries moyennes, masses et fractions molaires des différentes populations de poudres contenues dans les pastilles hétérogènes de $U_{1-x}Th_xO_2$ frittées à 1600 °C. 98
Tableau 11 : Densités, distributions porosimétriques et surfaces spécifiques (déterminées par la méthode SESAM) relevées pour les différentes pastilles d'oxydes mixtes $U_{1-x}Th_xO_2$. 102
Tableau 12 : Stœchiométries moyennes, masses et fractions molaires relatives des différentes populations de poudres contenues au sein des pastilles de $U_{1-x}Th_xO_2$ contenant 7,6 %mol (Mo, Ru, Rh, Pd) frittées à 1550 °C. 103
Tableau 13 : Densités et caractéristiques porales de diverses pastilles d'oxydes mixtes $U_{1-x}Th_xO_2$ ainsi que leur surface spécifique déterminée à l'aide de la méthode SESAM. 105
Tableau 14 : Teneur en hétérogénéités, fraction surfacique observée et rapport entre la fraction surfacique observée et attendue d'hétérogénéités sur les cartographies X-EDS de pastilles $U_{1-x}Th_xO_2$ hétérogènes. 108
Tableau 15 : Teneur d'hétérogénéités, DCE moyen et surface occupée par les petites (DCE < 10 µm) et les grosses (DCE > 30 µm) hétérogénéités pour le lot de pastilles de $U_{1-x}Th_xO_2$ hétérogènes étudié par X-EDS. 111
Tableau 16 : Portée effective et isotropie en fonction des axes X, Y et Z. L'isotropie est calculée en divisant la moyenne de la semivariance pour un axe par celle de l'axe possédant la semivariance la plus élevée, tel qu'exprimé par Benito et al. [156]. 113
Tableau 17 : Portée effective mesurée pour les pastilles de $U_{1-x}Th_xO_2$ hétérogènes contenant entre 5,2 et 25,0 %mol d'hétérogénéités. 114
Tableau 18 : Distance inter-particulaire moyenne et désordres de surface mesurés et attendus (d'après Bray et al. [93]) pour les oxydes modèles de $U_{1-x}Th_xO_2$ hétérogènes. 115
Tableau 19 : Caractéristiques des pastilles Phénix déterminées au cours du Chapitre 2 et valeurs correspondantes pour les pastilles frittées d'oxydes mixtes de $U_{1-x}Th_xO_2$ hétérogènes contenant ou

non des inclusions métalliques synthétisées lors de ce travail. Les cellules du tableau sont codées en vert, jaune et rouge si elles sont, respectivement, validées, validées du fait d'un comportement proche ou rejetées. 118
Tableau 20 : Stœchiométries moyennes, masses, fractions relatives des différentes populations de poudres et surfaces spécifiques des pastilles $U_{1-x}Th_xO_2$ frittées à 1600 °C. 124
Tableau 21 : Stœchiométries moyennes, masses, fractions relatives des différentes populations de poudres et surfaces spécifiques des pastilles $U_{1-x}Th_xO_2$ + 7,6 %mol (Mo, Ru, Rh, Pd) frittées à 1550 °C. 124
Tableau 22 : Vitesses de dissolution et rapports de congruence ($r = R_L(U)/R_L(Th)$) de l'uranium et du thorium pour les deux étapes de dissolution observées lors de la dissolution de pastilles homogène et hétérogène dans HNO_3 2 $mol.L^{-1}$ à 60 °C. 129
Tableau 23 : Vitesses de dissolution et rapports de congruence de l'uranium et du thorium déterminés pour différentes conditions opératoires lors de la dissolution d'oxydes mixtes hétérogènes $U_{0,38}Th_{0,32}O_2$ contenant 10,4 %mol d'hétérogénéités. 134
Tableau 24 : Vitesses de dissolution normalisées $R_L(i,t)$ et rapports de congruence pour l'uranium et le thorium au cours de la dissolution, dans HNO_3 2 $mol.L^{-1}$ et à 60 °C, de pastilles hétérogènes $U_{1-x}Th_xO_2$ présentant diverses teneurs en hétérogénéités. 141
Tableau 25 : rapports des vitesses de dissolution normalisées $R_L(i = U, Th)$, dans HNO_3 2 $mol.L^{-1}$ et à 60 °C, déterminés pour les pastilles hétérogènes en comparaison à la pastille homogène et distances inter-particulaire moyenne 142
Tableau 26 : Vitesses de dissolution et rapports de congruence de l'uranium et du thorium en début de dissolution de pastilles $U_{0,70}Th_{0,30}O_2$ contenant 10,1 %mol d'hétérogénéités et incorporant 7,6 %mol d'éléments (Mo, Ru, Rh, Pd) pour différentes conditions expérimentales. 145
Tableau 27 : Rapports entre les vitesses de dissolution normalisées $R_L(i = U, Th)$ lors de la dissolution d'oxydes mixtes $U_{1-x}Th_xO_2$ hétérogènes incorporant ou non 7,6 %mol d'éléments (Mo, Ru, Rh, Pd) pour les différentes conditions expérimentales étudiées. 146
Tableau 28 : Rapports molaires de Mo, Ru, Rh et Pd obtenus dans les inclusions métalliques de Mo-Ru-Rh-Pd et enrichies en Pd lors de la caractérisation des résidus de dissolution, HNO_3 2 $mol.L^{-1}$ et à 60 °C, d'oxydes mixtes $U_{1-x}Th_xO_x$ hétérogènes incorporant 7,6 %mol de (Mo, ru, Rh, Pd). 152
Tableau 29 : Taux d'avancement déterminés par ICP-OES et par calcul des volumes dissous des échantillons enrobés. 168
Tableau 30 : Taux d'avancement obtenus par quantification des volumes dissous internes et externes de la demi-pastille de $U_{0,62}Th_{0,38}O_2$ contenant 20,8 %mol d'hétérogénéités comparés au taux d'avancement obtenu par ICP-OES. 179
Tableau 31 : Principales données de fabrication des combustibles de référence COCA et RNR. 197

Introduction générale

Introduction générale

À l'aune du réchauffement climatique et des transformations nécessaires de l'appareil de production énergétique, l'industrie nucléaire se voit confrontée à des enjeux de soutenabilité de son activité. Le traitement du combustible usé s'est développé au fil des décennies afin de réduire les impacts environnementaux et la consommation d'uranium [1]. Il repose sur le principe de récupérer des éléments valorisables du combustible irradié, principalement l'uranium et le plutonium, puis de les réutiliser pour produire un oxyde mixte d'uranium et de plutonium, le MOX (Mixed OXides), introduit dans une partie du parc nucléaire Français.

Cependant, l'utilisation du MOX dans les Réacteurs à Eau Pressurisée (REP), filière industrielle de référence en France, ne permet pas un recyclage complet du combustible et ne réussit donc pas à « fermer » le cycle du combustible. Les Réacteurs à Neutrons Rapides refroidis au Sodium (RNR-Na), développés en France depuis les années 60, permettent en partie de répondre à cette problématique. Ces réacteurs utilisent un combustible MOX à forte teneur en plutonium, jusqu'à 30-40 %m en plutonium [2], irradié sous un flux de neutrons à haute énergie dits rapides. Les conditions d'irradiation des RNR-Na permettent la fission de tous les isotopes fissiles de l'uranium et du plutonium. Ils valorisent alors davantage la matière par rapport aux REP.

Située en tête du procédé de traitement du combustible usé, la dissolution du combustible irradié en est l'une des étapes clés. Si le retraitement du MOX des REP est aujourd'hui une opération de routine [3,4], le recyclage des combustibles MOX des RNR s'avère beaucoup plus difficile. En effet, les oxydes mixtes $U_{1-x}Pu_xO_{2\pm y}$ sont connus pour présenter une baisse importante de leur solubilité lorsque la teneur en plutonium dépasse 35-40 %m [5]. Ces teneurs sont atteintes localement au sein des combustibles MOX historiquement irradiés en RNR-Na. Ceux-ci présentent en effet, après fabrication, une hétérogénéité de répartition des concentrations en actinides conduisant à la formation d'hétérogénéités enrichies en plutonium, ou « spots Pu », très réfractaires à la dissolution [6]. Ces hétérogénéités insolubles se retrouvent dans les résidus de dissolution [7], augmentant les risques de criticité et perturbant l'économie de la matière valorisable.

L'irradiation entraîne également la création de produits de fission, dont certains sont présents sous une forme chimiquement inerte lors de l'étape de dissolution [8,9], qui rendent d'autant plus complexe l'interprétation du comportement du combustible à la dissolution. Les produits de fission particulièrement d'intérêt lors de l'étape de dissolution sont Mo, Ru, Rh, Pd et Tc, qui forment des inclusions métalliques particulièrement insolubles [10,11] et dont l'influence sur le comportement à la dissolution des oxydes mixtes d'actinides fait l'objet de recherches actives ces dernières années [12–14].

Introduction générale

Un enjeu industriel important aujourd'hui réside dans la capacité à établir des modèles de la dissolution à même de prédire le comportement à la dissolution des combustibles irradiés. Cela ouvrirait la voie à l'optimisation des temps de dissolution et à la réduction de la production de résidus insolubles en se basant sur les caractéristiques des combustibles à traiter. La complexité est accrue par la présence d'hétérogénéités riches en plutonium résistantes à la dissolution ainsi que par la présence de produits de fission insolubles. La littérature sur l'effet de la microstructure sur la dissolution est assez éparse et même presque inexistante concernant la dissolution d'oxydes mixtes dont la microstructure est hétérogène. En l'absence d'études de référence, il apparaît important d'effectuer un travail d'affinement de la description de l'hétérogénéité et de caractérisation de ses paramètres. Notamment, l'évolution des microstructures hétérogènes sous irradiation doit être précisée. Pour simplifier leur description, les microstructures de ces combustibles sont assimilées à des microstructures de type matrice-inclusion où la matrice représente les zones enrichies en uranium et les inclusions représentent les spots insolubles riches en plutonium.

Cette thèse s'inscrit dans ce contexte en proposant d'étudier l'effet de l'irradiation, c'est-à-dire le taux de combustion, sur le comportement à la dissolution de combustibles MOX de RNR-Na hétérogènes. Plus spécifiquement, ce travail de thèse se concentre sur l'impact de la présence d'hétérogénéités (spots Pu) au sein de ces combustibles sur les taux de dissolution et la production de résidus insolubles. La description du comportement à la dissolution est donc basée sur les caractéristiques microstructurales du matériau plutôt que sur les paramètres du milieu de dissolution. Cette thèse constitue une première étude du rôle de l'hétérogénéité sur la dissolution des combustibles irradiés MOX de RNR-Na, avec l'objectif de développer des méthodes d'étude adaptées à la spécificité des oxydes mixtes hétérogènes.

Les études de dissolution sur combustible irradié de RNR-Na sont compliquées par la rareté des échantillons irradiés disponibles et le coût élevé des expériences sur combustible réel. Face à ces contraintes, il a été décidé de substituer les combustibles irradiés par des oxydes mixtes hétérogènes modèles $U_{1-x}Th_xO_2$ qui reproduisent le comportement sous irradiation des combustibles réels. L'utilisation d'outils de simulation neutronique permet alors de déterminer le comportement à reproduire par les oxydes mixtes modèles. L'utilisation du thorium comme élément substituant du plutonium est justifiée par son comportement réfractaire à la dissolution et sa radioactivité moindre facilitant l'étude expérimentale.

Le travail de thèse consiste à fabriquer des oxydes mixtes hétérogènes $U_{1-x}Th_xO_2$ modèles de l'évolution sous irradiation de combustibles MOX de RNR-Na hétérogènes dans le but d'étudier leur comportement à la dissolution. La simulation neutronique de l'évolution des concentrations isotopiques des MOX de RNR lors de l'irradiation permet de quantifier l'évolution des hétérogénéités riches en plutonium et la production de produits de fission selon le taux de combustion. L'irradiation, en consommant le plutonium, réduit la quantité d'hétérogénéités au sein de la microstructure. Ce comportement, ainsi que la production de produits de fission métalliques, servent de base de travail pour définir les caractéristiques à reproduire pour les oxydes mixtes hétérogènes modèles synthétisés au cours de ce travail. Les oxydes mixtes hétérogènes de $U_{1-x}Th_xO_2$ fabriqués sont ensuite caractérisés et comparés aux combustibles hétérogènes MOX irradiés en vue de valider leur capacité à modéliser l'évolution de l'hétérogénéité au cours de l'irradiation.

Après validation, le comportement à la dissolution des oxydes mixtes hétérogènes $U_{1-x}Th_xO_2$ modèles est étudié selon une méthodologie dite multi-échelle [15–17]. L'étude multi-échelle de la dissolution consiste à coupler l'étude de l'influence des paramètres macroscopiques, comme les conditions expérimentales, à l'observation de phénomènes microscopiques à l'interface entre le solide et la solution. Il est difficile de séparer les échelles d'analyse lors de l'étude de la dissolution d'oxydes mixtes possédant une microstructure hétérogène de type matrice-inclusions car les inclusions sont des objets microscopiques dont la répartition possède une influence à l'échelle macroscopique de la dissolution. Lors de l'étude expérimentale de la dissolution, une attention particulière sera accordée aux liens entre les échelles d'analyse, avec l'objectif de développer une analyse quantitative des phénomènes observés. Le manuscrit de thèse est découpé en cinq chapitres :

- Le premier chapitre consiste en un état de l'art apportant les connaissances de base sur la dissolution de combustibles irradiés $U_{1-x}Pu_xO_2$ hétérogènes et d'oxydes mixtes hétérogènes de $U_{1-x}Th_xO_2$;
- Le second chapitre dévoile l'étude de simulation préalable à la synthèse des composés modèles. La simulation de l'évolution sous irradiation des combustibles MOX de RNR-Na permet de définir précisément le comportement à reproduire lors de la fabrication des composés modèles ;
- Le troisième chapitre se concentre sur la fabrication et la caractérisation de ces composés modèles. Les oxydes mixtes hétérogènes de $U_{1-x}Th_xO_2$ sont caractérisés puis validés par comparaison avec le comportement sous irradiation déterminé lors du chapitre précédent ;

- Le quatrième chapitre aborde la dissolution de ces composés modèles à l'échelle macroscopique. Cette étude a pour but de décrire l'influence de la présence d'hétérogénéités sur les cinétiques de dissolution et sur la présence de résidus de dissolution ;
- Enfin, le cinquième chapitre traite de la dissolution à l'échelle microscopique. L'explication de la dissolution des composés modèles développée au cours du chapitre précédent est complétée par une étude des phénomènes microscopiques.

Chapitre 1 : Étude bibliographique

1 Introduction

Au sein d'un réacteur nucléaire, le combustible est le siège de la réaction de fission produisant de la chaleur et *in fine* de l'électricité. Son caractère consommable en fait à la fois un enjeu de sûreté particulier et une cible privilégiée d'amélioration des performances générales du réacteur. Les combustibles étudiés ici seront tous de type céramique oxyde, en l'occurrence des combustibles composés de dioxyde d'uranium et de plutonium (MOX). Les céramiques sont aujourd'hui couramment utilisées comme combustible nucléaire en raison de leur grande stabilité thermique, leur caractère réfractaire, leur stabilité sous irradiation et leur compatibilité chimique avec l'eau [18].

Les céramiques oxydes conduisent cependant assez mal la chaleur et possèdent une faible densité en atomes fissiles. Les combustibles oxydes ont toutefois l'avantage d'un retour d'expérience inégalé et d'une facilité de mise en œuvre à l'échelle industrielle. Les connaissances générales rapportées dans cette partie proviennent majoritairement du travail de Bailly *et al.* [19], des monographies du Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA) portant sur le combustible nucléaire [18] et les réacteurs à caloporteur sodium [20] ainsi que du chapitre « 2.21 - Fuel Performance of Fast Spectrum Oxide Fuel » de Y. Guérin dans la collection *Comprehensive Nuclear Materials* [21].

Cette étude bibliographique se divise en cinq parties. La première apportera une description de la fabrication, l'irradiation puis le retraitement du combustible MOX de RNR-Na. La seconde partie abordera la synthèse d'oxydes mixtes expérimentaux modèles du comportement sous irradiation des MOX de RNR-Na. La troisième partie introduira les méthodes de caractérisation et d'analyse spécifiques aux oxydes hétérogènes étudiés pour cette thèse, notamment les outils issus de la géostatistique. La quatrième partie s'attachera à décrire l'étude expérimentale de la dissolution des oxydes d'actinides et les enjeux rencontrés lors de leur analyse. Enfin, la cinquième partie abordera le phénomène de dissolution des oxydes d'actinides à l'échelle microscopique et les spécificités que l'on s'attend à rencontrer pour des oxydes mixtes hétérogènes.

2 Le combustible nucléaire des réacteurs à neutrons rapides

Le cœur d'un réacteur RNR-Na (Figure 1 (a)) est composé d'assemblages combustibles hexagonaux regroupant des centaines d'aiguilles combustibles (217 pour le réacteur Phénix et 271 pour Superphénix [22]), elles-mêmes comprenant les pastilles d'oxydes mixtes (U,Pu)O_2. La géométrie du cœur induit un plus fort flux neutronique sur les matières fissiles situées en son centre. Aussi, afin d'équilibrer la puissance délivrée en chaque point du cœur, les pastilles de RNR-Na contiennent moins de plutonium au centre du cœur qu'elles n'en contiennent à sa périphérie, on parle alors de cœurs interne et externe. Le cœur du réacteur est également entouré d'une couverture dite fertile, composée d'assemblages dont les aiguilles intègrent des pastilles de UO_2 appauvri. Sa fonction est de protéger les éléments de structure du flux neutronique intense et de très haute énergie. La couverture fertile sert également à produire du plutonium par capture neutronique des atomes de ^{238}U. Selon l'agencement de cette couverture, le réacteur fonctionnera en iso-générateur (autant de plutonium produit que fissionné), surgénérateur ou sous-générateur (respectivement plus ou moins de plutonium produit que fissionné).

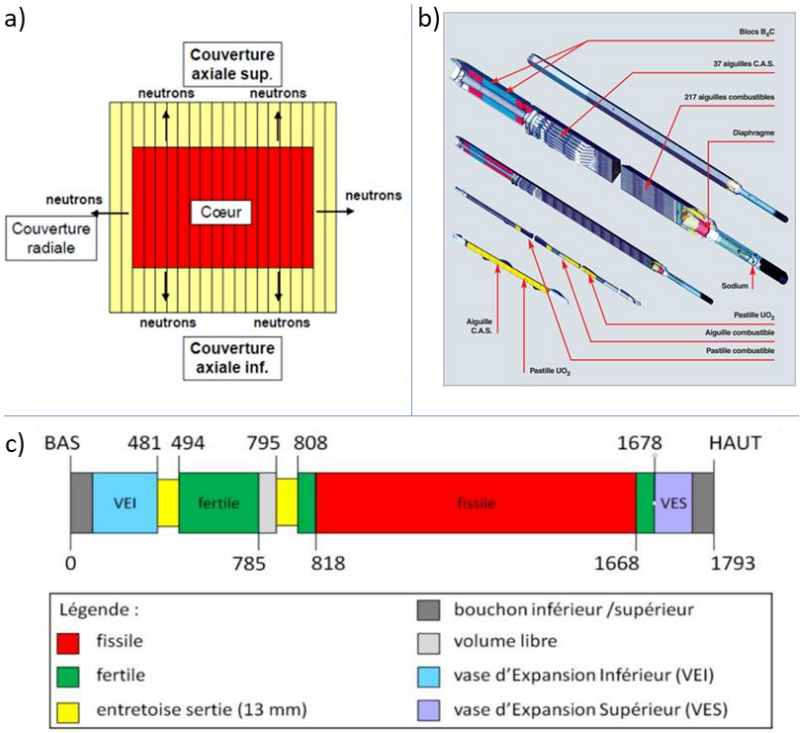


Figure 1 : Représentation schématique de (a) un cœur de RNR-Na, (b) un assemblage combustible Phénix accompagné d'une aiguille combustible standard et (c) une aiguille standard Phénix [20].

L'assemblage combustible regroupe les aiguilles combustibles disposées en faisceau dans un tube hexagonal en acier martensitique qui assure le maintien de l'ensemble et canalise le débit de sodium

(Figure 1 (b)). La forme hexagonale fut adoptée pour les RNR (de forme carrée pour les REP) dans le but d'améliorer les échanges thermiques et de densifier le cœur afin de favoriser la réaction de fission.

Les aiguilles sont composées de pastilles des oxydes mixtes $(U,Pu)O_2$ dont la teneur moyenne en plutonium varie selon la position radiale de l'assemblage au sein du cœur du réacteur (Figure 1 (a)). La pastille frittée se présente sous la forme d'un cylindre plus haut que large, une pastille Phénix standard mesurant environ 11 mm de haut et 5,42 mm de diamètre. Les pastilles sont empilées dans une gaine cylindrique en acier austénitique fermée à ses extrémités par des bouchons soudés, cet ensemble formant l'aiguille combustible (Figure 1 (c)).

Cette partie s'attache à décrire la fabrication du combustible nucléaire des RNR-Na et les conséquences du procédé de fabrication sur sa microstructure. Ensuite, le comportement et l'évolution du combustible sous irradiation seront décrits. Le retraitement industriel du combustible irradié de RNR-Na sera exposé brièvement afin d'en dégager les enjeux scientifiques pour la thèse.

2.1 Fabrication du combustible

Les pastilles combustibles MOX pour RNR-Na doivent respecter en sortie d'usine un ensemble de spécifications impactant les procédés de fabrication et leur comportement sous irradiation. Celles-ci doivent être composées d'une solution solide de $(U,Pu)O_2$ la plus homogène possible pour faciliter la dissolution, posséder une densité proche de 95 % de la densité théorique et un rapport Oxygène/Métal (O/M) légèrement sous-stœchiométrique pour éviter la corrosion de la gaine sous irradiation.

En France, deux procédés industriels furent mis en œuvre pour la fabrication des combustibles oxydes mixtes pour les réacteurs à neutrons rapides (Figure 2). La production a débuté en 1962 à l'usine CFCa de Cadarache, sous contrôle CEA, selon le procédé « RNR » puis, à partir de 1991, ce procédé sera remplacé par le procédé COCA (CObroyage CAdarache) [23], sous contrôle COGEMA.

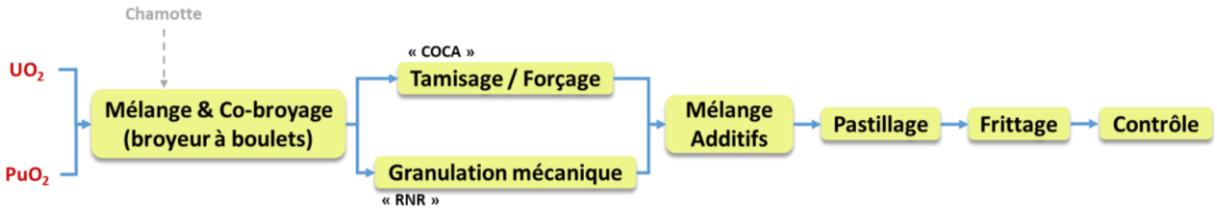


Figure 2 : Schéma simplifié de fabrication des procédés COCA et RNR pour la fabrication du combustible $(U,Pu)O_2$ de réacteurs à neutrons rapides, d'après [23].

Les poudres de UO_2 et de PuO_2 sont d'abord mélangées à la concentration finale voulue puis co-broyées dans un broyeur à boulets en vue d'homogénéiser le mélange. Le mélange de poudres obtenu directement après broyage ne possède pas des propriétés de coulabilité suffisantes pour la suite du procédé. Celui-ci doit être suivi d'une seconde étape avant compaction, constituant la principale différence entre les procédés RNR et COCA. Lors du procédé RNR, la poudre est granulée mécaniquement puis les agglomérats sont sphéroïdisés et sélectionnés selon leur granulométrie. Dans le procédé COCA, la poudre est pressée mécaniquement contre un tamis et forme ainsi des agglomérats. Après pressage dans une presse uniaxiale à double effet [24], le frittage des pastilles crues s'effectue sous atmosphère réductrice à 1700 °C.

La microstructure des pastilles obtenues par les procédés « RNR » et « COCA » est hétérogène et présente des surconcentrations locales riches en plutonium (Figure 3). Ces surconcentrations, ou spots Pu, conditionnent fortement le comportement sous irradiation et l'aptitude à la dissolution du combustible. Elles favorisent l'apparition de points chauds et sont difficiles à dissoudre, perturbant le recyclage du plutonium [25,26] et accentuant le risque de criticité lors du retraitement [7]. Dans ce manuscrit, le terme « hétérogénéité » sera utilisé pour décrire le phénomène de variations locales des teneurs en plutonium tandis que « les hétérogénéités », au pluriel, désignera les zones particulièrement riches en plutonium émergeant du phénomène d'hétérogénéité.

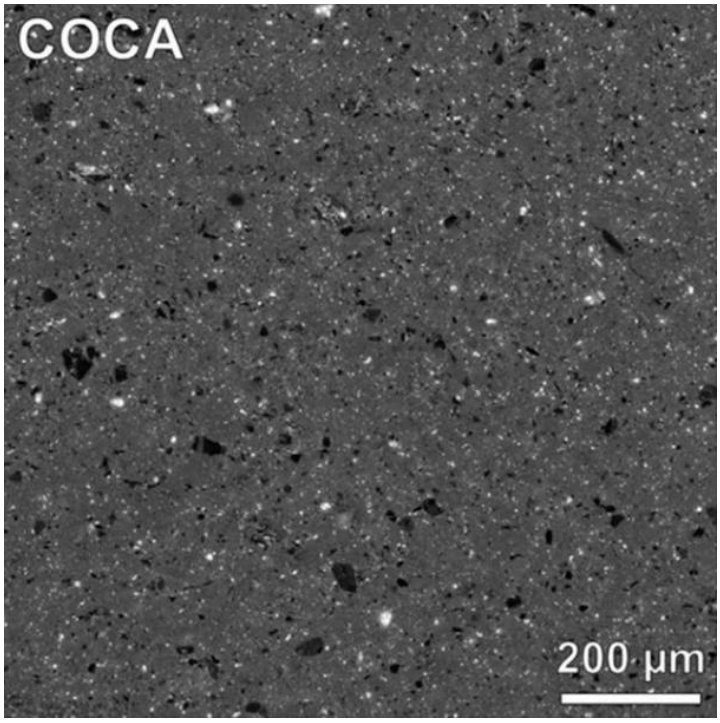


Figure 3 : Cartographie X réalisée par microsonde de Castaing de la concentration en plutonium d'une pastille de MOX de type COCA (24 % Pu/(U+Pu)) [6].

2.2 Comportement sous irradiation

L'évolution sous irradiation des combustibles oxydes résulte d'un ensemble de phénomènes complexes et interdépendants, de nature à modifier leurs propriétés physiques, mécaniques et physico-chimiques. Les effets liés à l'irradiation peuvent être regroupés en deux catégories. En premier lieu, on note l'influence de la présence croissante de produits de fission (PF) perturbant les équilibres chimiques du combustible et, en second lieu, l'influence des hautes températures et du fort gradient thermique régnant au sein de la pastille lors de l'irradiation.

Le phénomène de fission des actinides est à l'origine, en plus de la production de chaleur, de l'émission de neutrons pouvant provoquer d'autres fissions : c'est la réaction en chaîne. Lors de la fission, le noyau d'un atome fissile se scinde en deux ou trois produits de fission, dégageant une énergie d'environ 200 MeV. Environ 88 % de cette énergie est convertie en énergie cinétique tandis que les 12 % restants sont émis sous forme de rayonnement ou d'antineutrinos [19]. Les produits de fission créés peuvent interagir avec les atomes présents aux alentours et perturber localement la microstructure, dissipant progressivement cette énergie sous forme de chaleur.

Le comportement du combustible sous irradiation dépend de la puissance linéique à laquelle il a été irradié et de son taux de fission (TF) exprimé en atome pourcent (at.%) correspondant au pourcentage d'atomes fissiles initialement présents ayant effectivement fissionné, ou de sa combustion massique (également appelée taux de combustion ou TC) exprimée en GWj/tMLi (Gigawatt jour par tonne de Métal Lourd initial). Un taux de fission d'un at.% est équivalent, dans les conditions de fonctionnement des RNR, à un taux de combustion massique d'environ 8,5 GWj/t d'oxyde initial soit 9,65 GWj/tMLi [19]. Le facteur de conversion dépend de la composition isotopique du combustible ainsi que de l'historique d'irradiation. Pour un combustible standard irradié en RNR, la combustion massique maximale peut atteindre 200 GWj/tMLi, soit plus de deux fois celle atteinte dans les réacteurs à eau légère (REP) [21].

- Effets de la présence de produits de fission

Lors de l'irradiation, le combustible est traversé par un fort flux de neutrons (avec un maximum à $7{,}1.10^{15}$ $n.cm^{-2}.s^{-1}$ pour Phénix par exemple [21]) et est soumis à des rayonnements α, β et γ du fait de la réaction en chaîne et des désintégrations des atomes radioactifs. Ces effets vont progressivement modifier la composition isotopique du combustible. On parle alors d'évolution du vecteur isotopique. Tous les neutrons émis par la réaction en chaîne n'aboutiront pas à une réaction de fission. Certains

d'entre eux seront capturés par les isotopes d'éléments chimiques présents au sein du combustible, produisant de nouveaux éléments.

Parallèlement à ces phénomènes de capture neutronique, de nouveaux éléments - les produits de fission - apparaissent à l'issue de la réaction de fission. Ils augmentent le nombre total d'atomes, induisant un gonflement de la pastille et modifiant les équilibres chimiques au sein du combustible. Selon Kleykamp [8], ces produits de fission sont présents sous trois états possibles (Figure 4) :

- à l'état gazeux : éléments volatils (Br, I) et gaz rares (He, Kr, Xe) ;
- à l'état oxyde : en solution dans la matrice (Nd, Ce, La, Y, etc.) ou sous forme de précipités oxydes (Cs, Zr, Ba, Sr, Ru, Nb etc.) ;
- à l'état métallique : sous forme d'inclusions dans la matrice (Ru, Mo, Pd, Rh, Tc, Te, Ag, Cd, etc.).

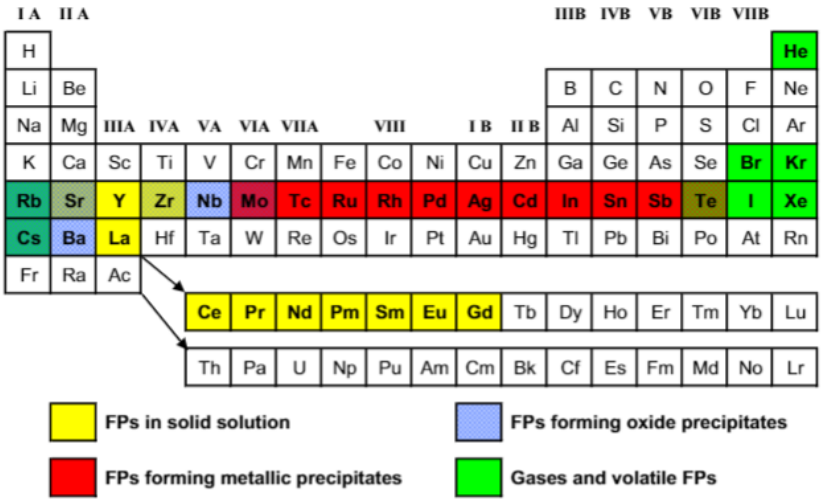


Figure 4 : Distribution chimique des principaux produits de fission en RNR (issu de Guérin [21] à partir d'une figure proposée par Kleykamp [8]).

L'état chimique sous lequel se présente un PF dépendra de ses caractéristiques thermodynamiques ainsi que de son environnement. Typiquement, la présence des PF solides à l'état oxyde ou métallique est expliquée thermodynamiquement par la pression partielle de dioxygène régnant au sein du système $U_{1-x}Pu_xO_{2\pm y}$. Un potentiel oxygène plus élevé, à une température donnée, que celui de la solution solide se traduit par la présence de cet élément à l'état métallique, ce sera par exemple le cas pour l'argent et les platinoïdes (Ru, Rh, Pd).

Au contraire, un élément dont le potentiel oxygène à l'équilibre est inférieur à celui de la solution solide sera présent sous forme oxyde, soit au sein de la solution solide soit sous forme d'inclusions séparées de la phase principale. Le molybdène est un cas particulier car son potentiel oxygène est très

proche de celui de la solution solide et il pourra, selon les conditions, être présent sous forme oxyde ou métallique. Cette particularité lui confère le rôle de tampon rédox au sein du combustible et de contrôle de la pression de dioxygène [27].

- Effets liés à l'augmentation de la température

La plupart des phénomènes physico-chimiques se produisant sous irradiation sont activés thermiquement. La réaction en chaîne entraîne un échauffement très important du combustible et un fort gradient de température entre le cœur de la pastille et sa périphérie (respectivement 2200 °C et 800 °C [19]) ainsi qu'entre la périphérie de la pastille et la gaine, dont la température sera proche de 600 °C en conditions de fonctionnement [21].

Lors de la première montée en puissance, l'apparition d'un fort gradient thermique au sein de la pastille entraîne sa fissuration et son morcellement en de nombreux fragments [19]. On peut alors observer une modification importante de la microstructure du combustible appelée restructuration pour des puissances de fonctionnement élevées. Celle-ci résulte de la migration des porosités vers le centre de la pastille. À ces niveaux de puissance, dans la zone la plus centrale, la migration des porosités vers le centre conduit à la formation de grains très allongés (grains colonnaires) et à la formation d'un trou central. De plus, les fortes températures sont à l'origine d'une migration des éléments au sein du matériau, en particulier le plutonium et les produits de fission [28–30].

2.3 Retraitement du combustible irradié MOX de RNR-Na

Après déchargement du réacteur, le combustible MOX irradié est refroidi quelques années en piscine après quoi il sera apte à être retraité dans le but de récupérer l'uranium et le plutonium. Le retraitement du combustible a été développé industriellement au travers du procédé PUREX qui consiste, après dissolution en milieu nitrique à chaud, à récupérer par extraction liquide-liquide les matières valorisables (uranium, plutonium) à l'aide du tributyl-phosphate (TBP).

Coûteux et imposant une gestion des gaz poussée, l'acide nitrique possède une chimie complexe n'en faisant *a priori* pas un milieu de premier choix pour la dissolution à échelle industrielle. Il se retrouve en effet, au cours du procédé PUREX, sous pratiquement tous les degrés d'oxydation de -III jusqu'à +V, que ce soit à l'état gazeux (NO_2, NO, N_2O, N_2) ou liquide (HNO_2, HN_3, NH_3OH^+, $N_2H_5^+$, HNO_3) [31].

L'acide nitrique s'est cependant imposé industriellement grâce à son faible pouvoir corrosif sur les aciers inoxydables, son caractère oxydant vis-à-vis de U(IV), sa volatilité permettant une décontamination par simple évaporation, sa compatibilité avec le solvant TBP donnant lieu à de forts coefficients de partage pour l'uranium et le plutonium. Il est également important de noter une gestion facilitée d'effluents gazeux générés par la possibilité de le régénérer par recombinaison des vapeurs nitreuses [32]. L'acide nitrique est un acide moyennement fort, c'est-à-dire qu'il se dissocie fortement en solution aqueuse selon l'équation (1) tout en conservant une fraction non-négligeable de HNO_3 moléculaire à fortes concentrations [33].

$$HNO_3 \leftrightarrow H^+ + NO_3^- \qquad pKa = -1,3 \qquad (1)$$

Les aiguilles combustibles sont découpées avant d'être plongées avec leur gaine dans l'acide nitrique chaud. La dissolution, qui se déroule en quelques heures, est favorisée par une augmentation de la concentration en acide nitrique, surtout pour les concentrations élevées en plutonium [34]. L'irradiation est connue pour accélérer la dissolution du combustible [35], son influence sur le comportement à la dissolution provenant de trois effets principaux, à savoir la consommation du plutonium, l'accroissement de la surface des pastilles et l'apparition de nouveaux éléments chimiques modifiant les réactions et équilibres chimiques au cours de la dissolution [36].

L'apparition d'oxydes trivalents (tels que La, Ce ou Nd) au sein de la structure fluorine la fragilise et favorise ainsi sa dissolution [15,36]. De plus, la présence de produits de fission platinoïdes (Ru, Rh, Pd) sous forme d'inclusions métalliques a été démontrée comme ayant un effet catalytique sur la dissolution des oxydes mixtes à base d'uranium [16,36,37]. Cordara *et al.* [12] ont proposé un mécanisme de réduction de l'acide nitrique par les éléments platinoïdes en NO et NO_2 suivi d'une recombinaison en acide nitreux HNO_2 possédant un effet catalytique sur la dissolution.

Le morcellement des pastilles et les dommages infligés par l'irradiation à la microstructure du combustible accroissent grandement la surface du combustible irradié. La dissolution étant une réaction hétérogène siégeant à l'interface, elle dépend fortement de la surface accessible à la dissolution. Ikeuchi *et al.* [36] ont observé un accroissement de la vitesse de dissolution (95 °C, HNO_3 3 M) de combustibles RNR-Na irradiés d'un facteur 100 à 1000, principalement du fait de l'accroissement de la surface.

Ensuite, la consommation du plutonium réduit sa concentration au sein de la solution solide $U_{1-x}Pu_xO_2$, entraînant une hausse de la vitesse de dissolution du combustible irradié [35]. Cette

consommation du plutonium est également un facteur d'importance dans l'évolution sous irradiation des hétérogénéités riches en plutonium. Cet effet sera traité plus en détail lors du second chapitre de ce manuscrit.

La dissolution du combustible irradié produit des résidus insolubles pouvant perturber le fonctionnement du procédé de retraitement [25]. Ces résidus, pouvant représenter jusqu'à 2 % en masse du combustible initial [35], contiennent jusqu'à 80 % en masse d'alliages métalliques micrométriques Mo-Tc-Ru-Rh-Pd [25,36]. La formation de résidus augmente avec la quantité en plutonium au sein du combustible, probablement du fait d'une formation plus élevée de ces éléments lors de la fission de ^{239}Pu par rapport à celle de ^{235}U.

Aussi, de faibles quantités de plutonium (jusqu'à 0,2 %m du combustible initial [35,36]) peuvent être présentes au sein des résidus de dissolution, réduisant d'autant la capacité du procédé de retraitement à récupérer la matière valorisable. Le plutonium présent au sein des résidus est issu des zones les plus riches en plutonium [25], les « spots » Pu, celles-ci ayant un comportement bien plus réfractaire à la dissolution que les zones enrichies en uranium.

2.4 Enjeux de l'étude expérimentale

Le comportement à la dissolution des combustibles de RNR-Na est donc influencé par sa fabrication et son irradiation. Les procédés historiques de fabrication par métallurgie des poudres produisent des combustibles dont la microstructure présente une hétérogénéité de répartition des teneurs en plutonium. La présence de spots, ou hétérogénéités, fortement enrichis en plutonium issue de la fabrication va accroître la production de résidus de dissolution, dégradant alors les performances du procédé de dissolution.

De plus, l'étape d'irradiation induit des changements importants au sein du combustible. Sa microstructure, son intégrité structurale et sa composition chimique évoluent fortement en présence du flux de neutrons. En consommant le plutonium, l'irradiation favorise la dissolution du combustible irradié mais conduit, du fait de la production de produits de fission insolubles, à une quantité accrue de résidus de dissolution.

Ces phénomènes nécessitent, pour être étudiés, de prendre en compte à la fois le phénomène de microstructure hétérogène en concentrations de plutonium et l'effet de l'irradiation sur la consommation du plutonium et vis-à-vis de la production de phases réfractaires impliquant des

produits de fission. Une telle étude, faisant l'objet de cette thèse, nécessite alors de synthétiser des oxydes mixtes hétérogènes pouvant simuler l'impact de l'irradiation sur le comportement à la dissolution. Les parties suivantes de l'étude bibliographique s'attacheront donc à décrire la synthèse, la caractérisation et l'étude expérimentale de la dissolution de tels composés.

3 Synthèse des composés modèles

3.1 Substitution du plutonium par le thorium

Les composés oxydes mixtes hétérogènes modèles du comportement à la dissolution de combustibles MOX de RNR synthétisés lors de l'étude expérimentale seront de type $U_{1-x}Th_xO_2$ et contiendront, ou non, des particules métalliques (Mo, Ru, Rh, Pd) simulant la présence de produits de fission. Le thorium est alors un élément de substitution pour le plutonium. Bien qu'également radioactif, le thorium n'est que très faiblement irradiant et peut ainsi être manipulé sous sorbonne ventilée. La littérature rapporte plusieurs études comparant les propriétés du thorium à celles du plutonium pour l'étude de la dissolution d'oxydes d'actinides [38–41]. Desigan *et al.* [42] rapportent quatre critères d'importance pour un candidat à la substitution d'un élément dans l'étude de sa dissolution. Ces critères sont (i) les degrés d'oxydation stables en solution du candidat considéré, (ii) le rayon ionique des espèces stables, (iii) le comportement à la dissolution des espèces ioniques dans les conditions expérimentales d'intérêt et (iv) les paramètres électrochimiques du candidat à la substitution.

Seul le thorium (IV) est stable en solution [43], ce qui constitue une différence majeure entre le thorium et le plutonium sur ce point et empêche toute comparaison des propriétés électrochimiques de ces deux éléments. La dissolution non oxydante du thorium suit cependant un mécanisme similaire à celui du plutonium tel que montré dans l'équation (2) et avec le même caractère réfractaire à la dissolution observé pour le plutonium [38]. L'énergie d'activation de la dissolution de ThO_2 est similaire à celle de PuO_2 avec une valeur moyenne (E_A = 20-37 kJ.mol^{-1}) indiquant un mécanisme contrôlé à la fois par des phénomènes chimiques et de diffusion [44].

$$ThO_2 + 4\ HNO_3 \rightarrow Th(NO_3)_4 + 2\ H_2O \qquad (2)$$

Ahrens [45] a déterminé les rayons ioniques de nombreux cations et donne respectivement pour Th^{4+} et Pu^{4+} un rayon ionique de 102 pm et 93 pm, valeurs relativement proches. De leur côté, Shannon et Prewitt [46] déterminent un rayon ionique effectif des oxydes de Th(IV) et Pu(IV) valant respectivement 106 pm et 96 pm pour un nombre de coordinence (VIII), confirmant la proximité des rayons ioniques de ces éléments.

Enfin, le comportement chimique de l'oxyde de thorium a fait l'objet de nombreuses études, que ce soit concernant son comportement au frittage [38,41,47,48], ses propriétés thermiques [49,50] ou son comportement à la dissolution [39,51–53]. Il ressort de la littérature que le dioxyde de thorium partage un grand nombre de propriétés communes avec le dioxyde de plutonium, tant concernant son caractère réfractaire à la dissolution qu'au niveau de l'influence de divers paramètres (température et durée de calcination, origine des précurseurs, surface, etc…) sur son comportement au frittage.

Le thorium apparaît ainsi comme un candidat crédible en tant que simulant du plutonium du fait de ses propriétés physiques et son comportement à la dissolution en milieu nitrique. En effet, l'objet de la thèse consiste à étudier le comportement à la dissolution d'oxydes mixtes possédant localement des hétérogénéités de concentration des actinides résultant en une différence locale de vitesse de dissolution. La principale caractéristique d'intérêt est alors la capacité du thorium à présenter un caractère réfractaire à la dissolution au sein de solutions solides $U_{1-x}Th_xO_2$ présentant de fortes teneurs en thorium.

3.2 Préparation d'oxydes mixtes $U_{1-x}Th_xO_2$ hétérogènes

Les oxydes mixtes $U_{1-x}Th_xO_2$ préparés en vue de leur dissolution lors de l'étude expérimentale devront présenter une hétérogénéité de répartition des teneurs en thorium et en uranium. L'oxyde de thorium étant plus réfractaire à la dissolution que l'oxyde d'uranium (voir **§ 5**), les zones à forte teneur en thorium seront assimilées aux hétérogénéités réfractaires riches en plutonium décrites dans **§ 2**.

La préparation et l'étude de la dissolution d'oxydes mixtes $U_{1-x}Th_xO_2$ a fait l'objet d'une littérature abondante [39,47,53–62]. La plupart des études se concentrent sur l'obtention d'une solution solide homogène afin de déterminer le comportement à la dissolution relatif à la teneur en thorium et uranium des pastilles. Cependant, Claparède *et al.* [57] se sont intéressés à la dissolution d'oxydes mixtes $U_{0,5}Th_{0,5}O_2$ hétérogènes obtenus en mélangeant des poudres de UO_2 et de ThO_2 préparées par coprécipitation oxalique. L'étude de leur dissolution fait apparaître une différence locale de la vitesse

de dissolution avec une dissolution préférentielle de la phase UO_2 (aspect approfondi dans **§ 5**), validant l'utilisation de ces matériaux pour l'étude de la dissolution de MOX hétérogènes.

Les oxydes mixtes préparés par Claparède *et al.* [57] présentaient une microstructure avec deux phases pures UO_2 et ThO_2 continues. La microstructure des MOX hétérogènes de RNR-Na se présente au contraire sous la forme d'une solution solide $U_{1-x}Pu_xO_2$ dont la valeur x varie localement avec des « spots », ou hétérogénéités, très riches en plutonium. Une telle répartition peut être assimilée à une microstructure de type matrice-inclusion. Afin de parvenir à la synthèse d'oxydes mixtes hétérogènes présentant une microstructure de type matrice-inclusion, il a été choisi de reproduire la méthodologie de ces auteurs consistant à mélanger mécaniquement des populations de poudres homogènes obtenues par voie humide avec une population majoritaire riche en uranium, appelée matrice, et une population minoritaire représentant les hétérogénéités riches en thorium.

3.3 Synthèse d'oxydes mixtes par la voie hydroxyde

La méthode retenue pour la préparation des précurseurs à la synthèse d'oxydes mixtes $U_{1-x}Th_xO_2$ hétérogènes est la voie dite hydroxyde [63]. Tout comme la coprécipitation oxalique [61,62], cette méthode permet d'obtenir des poudres homogènes de $U_{1-x}Th_xO_2$, présentant de fortes surfaces spécifiques et très réactives au frittage. Cependant, Cordara *et al.* [12,16] ont montré que, contrairement à la précipitation oxalique, la voie hydroxyde autorise la coprécipitation d'éléments platinoïdes qui pourront ensuite être présents sous la forme de particules métalliques au sein du matériau (Figure 5). Plus récemment, Kaczmarek a obtenu des combustibles modèles contenant des inclusions de Mo, Ru, Rh et Pd selon le même protocole [64].

La voie hydroxyde consiste à mettre en contact les différents cations dissous en milieu acide chlorhydrique avec une solution aqueuse d'ammoniaque, conduisant à leur coprécipitation sous forme d'hydroxyde. Cette méthode est simple et autorise la synthèse de solutions solides d'oxydes mixtes telles que $U_{1-x}Th_xO_2$ et cela quelle que soit la teneur considérée en thorium.

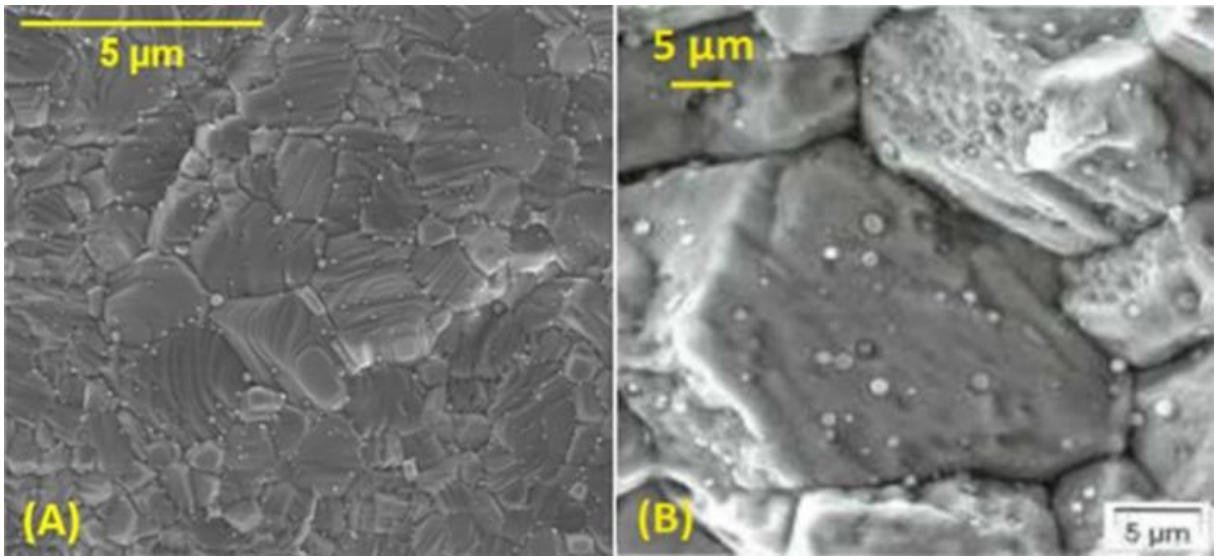


Figure 5 : Micrographies MEB d'une pastille frittée de UO_2 dopé avec 3 %mol d'inclusions métalliques (Ru, Rh, Pd) [16] (a) et d'un combustible de type UOx irradié dans un REP [18] (b).

La précipitation hydroxyde consiste à mélanger les cations en milieu chlorhydrique dans une solution d'ammoniaque en large excès (400 %mol). Dans notre cas, le passage de conditions acides à des conditions basiques entraîne la précipitation rapide et quantitative du thorium et de l'uranium (IV) sous forme d'hydroxyde $M(OH)_4$ selon l'équation (3) [63] :

$$M^{4+} + 4\ OH^- \rightarrow M(OH)_4 \qquad (M = U, Th) \qquad (3)$$

Le mélange ainsi formé est maintenu sous agitation mécanique pendant 30 min afin d'obtenir la précipitation quantitative des cations. Le précipité est ensuite séparé de la solution puis lavé deux fois à l'eau puis une fois à l'éthanol. Chaque étape de lavage consiste à mettre au contact le solide et la solution de lavage sous agitation pendant plusieurs minutes puis à séparer les deux phases par centrifugation (5 min ; 4500 tr/min). Les deux étapes de lavage à l'eau ont pour objectif d'éliminer toute trace d'ions chlorures éventuellement entraînés lors de la précipitation des hydroxydes. L'éthanol, en tant que solvant polaire protique, évite une trop forte agglomération de la poudre en fin de synthèse et offre, de par sa forte pression de vapeur saturante, un séchage rapide en étuve (lequel est entrepris à 60 °C).

Le précipité hydroxyde obtenu est de taille nanométrique sans orientation préférentielle apparente (telles que des bâtonnets ou des plaquettes). Martinez *et al.* [63] ont mesuré une taille moyenne de grains voisine de 3 ± 1 nm par microscopie électronique à transmission (MET) dans le cas

des hydroxydes d'uranium (IV) et de cérium $U_{0,9}Ce_{0,1}O_2$, nH_2O. Cette morphologie est associée à une très forte surface spécifique, i.e. d'environ 130-150 $m^2.g^{-1}$.

Les hydroxydes sont ensuite convertis en oxydes par traitement thermique sous atmosphère réductrice Ar / 4 % H_2. Martinez *et al.* [63] ont décrit l'existence d'un processus de conversion thermique en deux étapes. Lors de la calcination, les hydroxydes sont progressivement convertis en oxydes par élimination de molécules d'eau entre 100 et 280 °C puis jusqu'à 500 °C environ du CO_2 atmosphérique initialement adsorbé sur les poudres. À partir de cette température, les précurseurs hydroxydes sont totalement convertis en oxydes.

3.4 Obtention des pastilles d'oxydes mixtes hétérogènes par frittage

Les poudres d'oxydes mixtes $U_{1-x}Th_xO_2$ homogènes préparées sont alors mises en forme par pressage en vue d'obtenir une pastille crue. La pastille crue pourra alors subir une étape de frittage consistant à la chauffer à une température inférieure à sa température de fusion afin d'établir des ponts entre les grains et de la densifier (Figure 6).

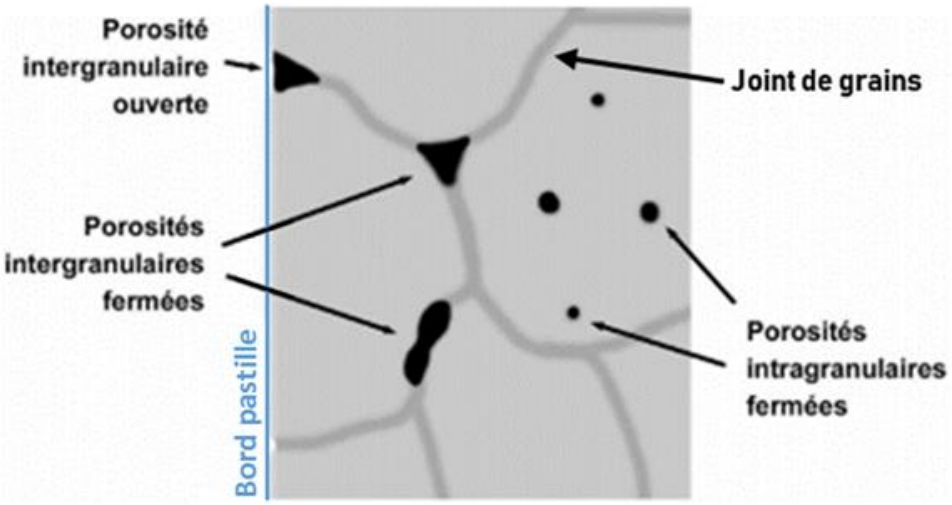


Figure 6 : Schéma représentant les différentes porosités au sein d'une pastille de $(U,Pu)O_2$ polycristalline frittée [65].

Clavier *et al.* [66] ont décrit le frittage d'un oxyde selon un processus en deux étapes. Pour un oxyde de ThO_2 fritté jusqu'à 1400 °C, ces auteurs ont rapporté une première étape de formation et de développement de joints entre les grains, caractérisée par une forte porosité suivie d'une étape de réduction de la porosité par grossissement des grains. Lors de la première étape, les grains entrent en contact et forment des joints de grains par diffusion externe. Les joints de grain vont ensuite grossir jusqu'à lier tous les grains de la pastille et constituer un squelette solide. À partir d'une densité relative

voisine de 90% de la densité calculée, les grains sont fortement liés et la densification se poursuit à travers leur grossissement. Certains grains vont grossir en absorbant des grains voisins par diffusion en volume, cette étape se caractérise par une disparition progressive de la porosité ouverte et l'apparition de pores intra et intergranulaires fermés (Figure 6).

Par précipitation hydroxyde, Martinez *et al.* [63] ont préparé des oxydes mixtes $(U,Ce)O_2$ atteignant 95 % de la densité calculée à partir de 1400 °C environ. Cette densité est voisine de celle habituellement visée pour les combustibles nucléaires actuels. Cette température est significativement inférieure à celle reportée, 1600-1700 °C, par Kutty *et al.* [67,68] pour des oxydes UO_2 et $(U,Pu)O_2$ obtenus par métallurgie des poudres, mettant en évidence la forte réactivité au frittage des précurseurs obtenus par voie hydroxyde.

Lors du frittage, de nombreux phénomènes interviennent au sein de la pastille, tels que la diffusion thermique, des déformations viscoplastiques, le transport de matière en phase gazeuse ou des réactions d'oxydo-réduction à l'état solide. Le choix de l'atmosphère de frittage permet de limiter les réactions d'oxydo-réduction en température. En particulier, il est connu que l'uranium (IV) peut s'oxyder en uranium (V) ou (VI) en présence d'oxygène et à haute température [69]. Le choix d'une atmosphère réductrice telle que l'argon hydrogéné (Ar / 4 % H_2) limite cet écueil et maximise la présence de U(IV) au sein de l'oxyde final.

L'étape de frittage peut engendrer quelques difficultés spécifiques lors de la préparation d'oxydes mixtes hétérogènes tels que ceux étudiés lors de la thèse. Si les comportements au frittage des populations de poudres $U_{1-x}Th_xO_2$ diffèrent trop grandement, une mauvaise intégration des hétérogénéités au sein de la matrice riche en uranium peut se produire, conduisant à une accumulation de porosité autour des hétérogénéités. De plus, dans le cas de matériaux très réactifs, le phénomène de diffusion activé thermiquement peut accélérer l'homogénéisation locale des concentrations en uranium et en thorium, amoindrissant la capacité à contrôler la quantité et la composition des hétérogénéités.

Caractérisation des composés modèles hétérogènes

3.5 Caractérisation de l'hétérogénéité de répartition spatiale

Après avoir obtenu les oxydes mixtes $U_{1-x}Th_xO_2$ hétérogènes modèles, il est important de procéder à leur caractérisation précise, notamment en termes de répartition des cations. L'une des principales

difficultés rencontrées lors de l'étude de matériaux hétérogènes est de réussir à décrire la répartition spatiale des phases de manière à pouvoir tirer des conclusions sur les phénomènes étudiés. Autrement dit, il faut pouvoir tirer des conclusions qualitatives et réaliser des mesures quantitatives permettant d'analyser des phénomènes liés à la présence d'hétérogénéités.

Historiquement, l'étude quantitative de phénomènes liés à l'hétérogénéité de répartition spatiale d'un milieu s'est développée dans de nombreuses disciplines comme l'écologie [70], l'astronomie [71,72], l'archéologie [73], la géologie [74] ou l'informatique [75]. Le caractère très général des phénomènes étudiés explique la diversité d'applications ayant conduit à une variété de méthodes quantitatives. En science des matériaux, l'étude de l'hétérogénéité de répartition spatiale s'est amplement développée avec l'essor des matériaux composites tels que les céramiques de carbure de silicium [76], les nanotubes de carbone [77,78] ou encore les matériaux colloïdaux auto-assemblés [79]. L'étude combinée de la fabrication, de la microstructure et des propriétés des matériaux (ou PSP, pour Processing-Structure-Property [80,81]) est également fortement liée à l'apparition de matériaux composites et hétérogènes.

Zhang *et al.* [82] ont divisé l'hétérogénéité de répartition spatiale d'une microstructure classique de type matrice-inclusions en deux critères, à savoir la dispersion et la distribution (Figure 7). La dispersion représente les arrangements locaux, comme la présence de clusters, tandis que la distribution représente la variabilité globale du mélange, par exemple un gradient de concentration des inclusions au sein de l'échantillon. Quand un matériau hétérogène possède de bonnes dispersions et distributions (Figure 7 (d)), il est très proche d'une répartition désordonnée de ses inclusions au sein de la matrice.

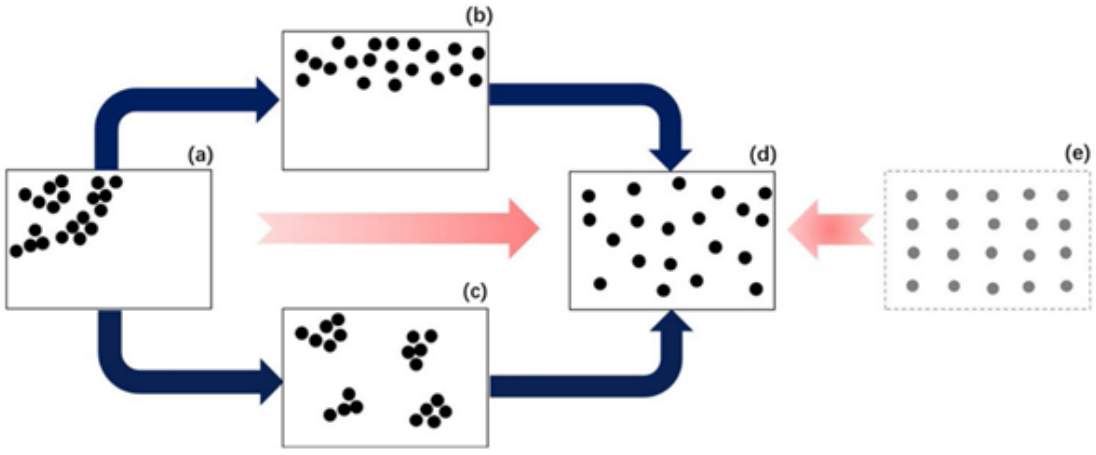


Figure 7 : Homogénéisation progressive d'agglomérats présentant (a) une mauvaise dispersion et une mauvaise distribution, (b) une bonne dispersion mais une mauvaise distribution, (c) une mauvaise dispersion mais une bonne distribution, (d) une bonne dispersion et bonne distribution et (e) le cas idéal d'une microstructure de type réseau cristallin (tiré de Zhang et al. *[82]).*

Zhang *et al.* [82] ont classé les méthodes de caractérisation des hétérogénéités en trois familles, à savoir les méthodes se concentrant sur les propriétés des inclusions, les méthodes reposant sur la position des inclusions et celles combinant l'analyse de la position et des distances entre les inclusions. Diverses méthodes d'analyse existent pour chacune de ces familles. Toutes possèdent leurs avantages et limites propres. Il faut toutefois noter qu'aucune ne permet de qualifier entièrement les propriétés d'un mélange hétérogène. Il sera donc possible d'en combiner plusieurs pour compléter l'analyse. Au cours de ce travail de thèse, l'hétérogénéité des matériaux considérés sera principalement étudiée à partir de la méthode dite géostatistique et de la construction d'une triangulation de Delaunay. Les paragraphes suivants seront consacrés à l'explication en détail de ces méthodes de quantification et montreront leurs intérêts et synergies.

Les méthodes de quantification utilisées dans la littérature reposent sur les principes de la stéréologie, c'est-à-dire l'obtention de données quantitatives pour un espace à n dimensions à partir de mesures obtenues sur des échantillons de dimension inférieure à n. En pratique, les valeurs calculées seront considérées dans l'espace (n = 3) à partir de micrographies obtenues sur des surfaces (n = 2). Quoi qu'il en soit, cette extrapolation suit la loi de Delesse-Rosiwal [83] (équation (4)) qui exprime une continuité de la teneur ϕ mesurée (ici la teneur en hétérogénéités) à travers l'espace considéré.

$$\phi \equiv \frac{V_{ph}}{V} \equiv \frac{S_{ph}}{S} \equiv \frac{L_{ph}}{L} \equiv \frac{P_{ph}}{P} \quad (4)$$

où V_{ph}, S_{ph}, L_{ph} et P_{ph} représentent respectivement les volumes, surfaces, longueurs et points de la phase considérée au sein d'un échantillon de volume V, de surface S, de longueur L ou avec un nombre P de points.

L'application de la loi de Delesse-Rosiwal nécessite de respecter trois hypothèses principales exprimées ci-dessous. La vérification de ces hypothèses sera donc importante pour valider les conclusions des analyses effectuées sur les matériaux préparés lors de ce travail. Ces hypothèses sont :

- L'isotropie : absence d'effet de la direction sur la distribution spatiale ;
- L'uniformité : absence de gradient de concentration, chaque partie de l'échantillon étant donc représentative de l'ensemble ;
- La distribution désordonnée (cf. Figure 7 (d)) : absence de mécanisme structurant pouvant introduire une périodicité au sein du mélange.

3.6 Approche géostatistique de l'hétérogénéité de répartition spatiale

À l'origine développée dans le domaine des géosciences et notamment de la prospective minière [84,85], la géostatistique est l'étude des phénomènes spatialisés. Ce domaine des mathématiques s'attache à l'analyse statistique de phénomènes corrélés dans l'espace. Les applications de la géostatistique se sont rapidement étendues à de nombreux problèmes traitant de phénomènes spatialisés comme le contrôle de la pollution, la prévision météorologique ou la cartographie d'astres à l'échelle astronomique. En pratique, l'étude géostatistique d'un phénomène repose principalement sur l'étude des corrélations spatiales entre des points d'un espace de dimension n, où n est le plus souvent égal à 2 ou 3.

En science des matériaux, et plus particulièrement dans le domaine nucléaire, la géostatistique peut être utilisée pour caractériser des évolutions microstructurales dans un matériau et leur lien avec des propriétés mécaniques [86,87] ou thermiques [88]. Il existe cependant peu d'études proposant de faire le lien entre la caractérisation géostatistique d'un matériau et une propriété chimique telle que son comportement à la dissolution. L'application de la géostatistique nécessite de considérer les microstructures étudiées comme des fonctions aléatoires, c'est-à-dire que chaque point x de l'espace étudié sera considéré comme une variable aléatoire dont la fonction de répartition Z(x) est une fonction aléatoire dans l'espace.

- Description de l'hétérogénéité de répartition spatiale par une fonction aléatoire

La fonction aléatoire représentant la microstructure est dite stationnaire d'ordre 2 si elle est constante (équation (5)) et que sa covariance est invariante par translation, c'est-à-dire si la covariance entre deux points éloignés d'une distance h ne dépend que de h (équation (6)). La propriété de constance sous-entend que, pour une taille d'échantillon suffisamment grande, la moyenne de sa teneur m est égale à l'espérance de la teneur pour un point donné x du volume. La vérification des hypothèses de stationnarité d'ordre 2 est difficile en pratique et sera le plus souvent assumée comme hypothèse de travail.

$$E_x(Z(x)) = m \quad (5)$$

$$Cov(x, x+h) = Cov(h) \quad (6)$$

Aussi, la fonction aléatoire représentant la répartition spatiale des teneurs dans la microstructure est dite ergodique si la variance de la teneur moyenne m_V d'un volume V tend vers 0 pour un volume suffisamment grand (équation (7)), c'est-à-dire si on peut remplacer son espérance par sa moyenne pour un volume suffisamment grand.

$$\lim_{V\to\infty} Var(m_V) = 0 \qquad (7)$$

L'ergodicité est liée à la notion de représentativité, si la fonction aléatoire est ergodique alors il est possible de définir un volume élémentaire représentatif (VER) qui pourra être considéré comme un tirage indépendant de la fonction.

- Prise en compte de la représentativité pour une fonction aléatoire ergodique

Le VER représente l'échelle pertinente du phénomène d'hétérogénéité de répartition spatiale. Ce volume peut être considéré comme un tirage unique représentatif d'une microstructure associée à une fonction aléatoire stationnaire ergodique. Cette propriété est importante car la caractérisation des oxydes mixtes hétérogènes est souvent réalisée à partir de micrographies uniques dont chaque point de l'espace est mesuré une seule fois. Le VER est alors un lien entre l'échelle microscopique (une hétérogénéité) et l'échelle macroscopique, un matériau hétérogène. Sa grandeur caractéristique est la portée intégrale A_n et le rapport $n = V/A_n$ entre le volume V de l'échantillon et la portée intégrale représente le nombre de tirages indépendants associés à l'échantillon. Autrement dit, la portée intégrale est l'échelle du phénomène tandis que le volume est l'échelle de l'observation, celle-ci pouvant être suffisamment grande ou non pour observer le phénomène efficacement. Kanit *et al.* [89,90] donnent la variance de la propriété ϕ (ici la fraction surfacique d'une phase) d'un échantillon de volume V en fonction de la portée intégrale A_n selon l'équation (8) :

$$D_{\varphi}^{2}(V) = \frac{\varphi(1-\varphi)A_n}{V} \qquad (8)$$

On définit alors pour la propriété ϕ un intervalle de confiance de type $\phi \pm 2\ D_\phi$ avec 2 une approximation du coefficient de Student. S'il existe des méthodes pour calculer la portée intégrale A_n, celles-ci sont en pratique difficiles d'accès à l'expérience et requièrent des hypothèses supplémentaires. Kanit *et al.* [89,90] ont rapporté qu'il est possible d'approximer la variance en fonction de la taille du volume représentatif choisi selon une loi puissance de la forme (9) :

$$\sigma^2 = k.S_i^{\alpha}. \quad (9)$$

où σ^2 représente la variance attendue, k est une constante, S_i est la surface considérée et α est le coefficient d'évolution de la variance. Dans ce cas, la détermination des incertitudes s'opère en choisissant arbitrairement des volumes représentatifs et en mesurant l'évolution de leur variance en fonction de leur taille.

- Construction du semivariogramme

L'analyse géostatistique se concentre essentiellement autour de la construction puis l'analyse d'un semivariogramme [85,86] (Figure 8). Oliver et Webster [91] ont publié une synthèse sur la construction, la signification et l'utilisation du semivariogramme dans une étude géostatistique.

Une micrographie quantitative X-EDS peut être assimilée à une matrice de dimension n = 2 avec des pixels de coordonnées X et Y formant une matrice de valeurs de la propriété mesurée Z, ici la teneur en un élément (U, Pu, Th, etc). Les valeurs de Z sont comparées entre deux points (Figure 8 (a)) dont la distance h est calculé selon l'équation (10) (Figure 8 (b)).

$$h = \sqrt{(X_1 - X_2)^2 + (Y_1 - Y_2)^2} \quad (10)$$

Il est alors possible de calculer la semi-variance entre deux points distants d'une distance h donné (équation (11)) tel qu'exprimé sur la Figure 8 (c). La semi-variance entre deux points évolue en fonction de la distance h vers une augmentation de la semi-variance quand la distance croît (Figure 8 (d) et Figure 8 (e)). Cette augmentation traduit la décorrélation progressive de la valeur de Z entre deux points lorsque ceux-ci sont éloignés.

$$\gamma(h) = \frac{1}{2}(Z_1 - Z_2)^2 \quad (11)$$

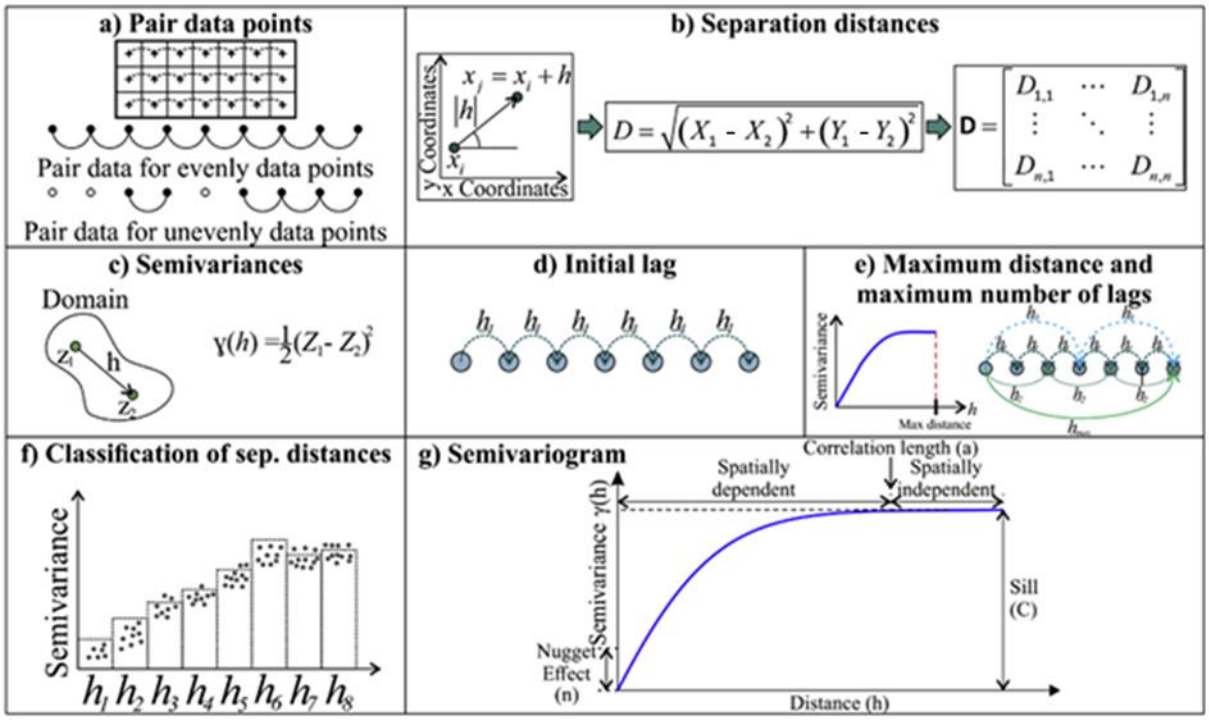


Figure 8 : Représentation schématique de la méthodologie utilisée pour l'étude géostatistique d'une microstructure hétérogène avec (a) l'étude de paires de données, (b) la définition de la distance entre deux points de données, (c) la semi-variance d'une paire de points, (d) la distance initiale d'étude d'une paire de points, (e) l'effet de l'augmentation de la distance sur la semi-variance d'une paire, (f) la classification des pas et (g) l'obtention puis l'étude du semivariogramme à partir des semi-variances obtenues. Reproduit à partir de Arregui-Mena et al. *[86].*

Les semi-variances moyennes pour une distance donnée sont calculées pour toutes les paires de points (X_1,Y_1) et (X_2,Y_2) respectant la distance h (Figure 8 (f)) afin de tracer le semivariogramme moyen en fonction de h (Figure 8 (g)). Le semivariogramme d'une micrographie donnée fait alors apparaître un palier et une portée. Le palier est la valeur de semi-variance atteinte lorsque deux points de l'espace sont complètement décorrélés, la semi-variance est alors maximale et cesse de croître. La portée est la distance à laquelle le palier est atteint. Il peut être difficile de définir la portée d'un semivariogramme réel et l'on considérera alors la portée expérimentale définie comme la distance à partir de laquelle on atteint 95% de la valeur du palier pour la première fois.

3.7 Analyse de l'hétérogénéité de répartition spatiale par réseau de Delaunay

La seconde méthode d'analyse utilisée au cours de ce travail repose sur la triangulation de l'espace à l'aide d'un réseau, ou triangulation de Delaunay. Le réseau de Delaunay d'un ensemble de points P, associés au centre de masse des inclusions de la microstructure, est une triangulation du plan telle qu'aucun point P n'est à l'intérieur du cercle circonscrit d'un des triangles. En pratique, cela veut dire que pour un ensemble de points (Figure 9 (a)), s'il est possible de tracer un cercle (Figure 9 (b)) à partir de 3 points tels qu'aucun autre point de l'ensemble est contenu dans le cercle alors le triangle formé

par ces trois points respecte le critère de formation du réseau de Delaunay (Figure 9 (c)). Deux particules connectées par un côté d'un triangle sont considérées comme proches voisines dans le réseau de Delaunay.

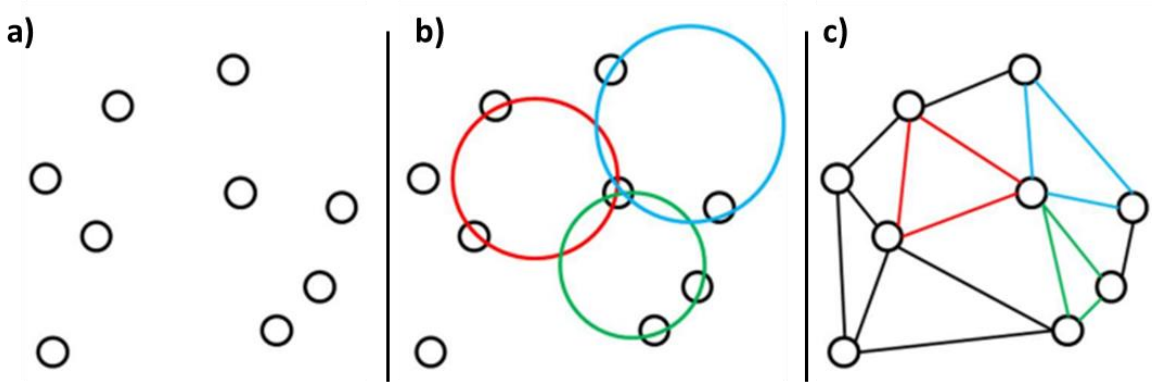


Figure 9 : Schéma représentant la construction d'un réseau de Delaunay (tiré de Gostick [92]).

La triangulation de Delaunay présente l'avantage d'être unique pour tout ensemble de point. Une fois le réseau de Delaunay construit, il est possible de mesurer des grandeurs (distance moyenne entre proches voisins, surface des triangles, etc..) caractéristiques de la microstructure étudiée. C'est la variation de ces grandeurs en fonction des différences d'hétérogénéité de la microstructure qui donnent à cette méthode sa pertinence dans notre étude. En particulier, la triangulation de Delaunay sera utilisée pour évaluer les distances en particules proches voisines et pour définir une notion de désordre.

Le désordre de surface AD_{Del} qualifie la dispersion d'un mélange, c'est-à-dire son caractère aggloméré ou non (voir Figure 7). La méthode consiste à évaluer le désordre de surface AD_{Del} en fonction de la surface moyenne des triangles (S_{Del}) et de l'écart-type standard de ces surfaces (σ_A) selon l'équation (12) :

$$AD_{Del} = 1 - \left(1 + \frac{\sigma_A}{S_{Del}}\right)^{-1} \quad (12)$$

Ainsi, si le mélange est aggloméré alors le réseau de Delaunay comportera des triangles de faible surface à l'intérieur des agglomérats et des triangles plus grands entre les agglomérats, résultant en une forte valeur de σ_A et donc une valeur de AD_{Del} proche de 1 (Figure 10). Au contraire, un mélange très bien dispersé du type d'un réseau cristallin sera composé de triangles de surfaces très proches, résultant en une faible valeur de σ_A et donc une valeur de AD_{Del} proche de 0. Un mélange entièrement aléatoire dont les inclusions n'ont pas tendance à s'agglomérer possèdera ainsi une valeur de AD_{Del} intermédiaire.

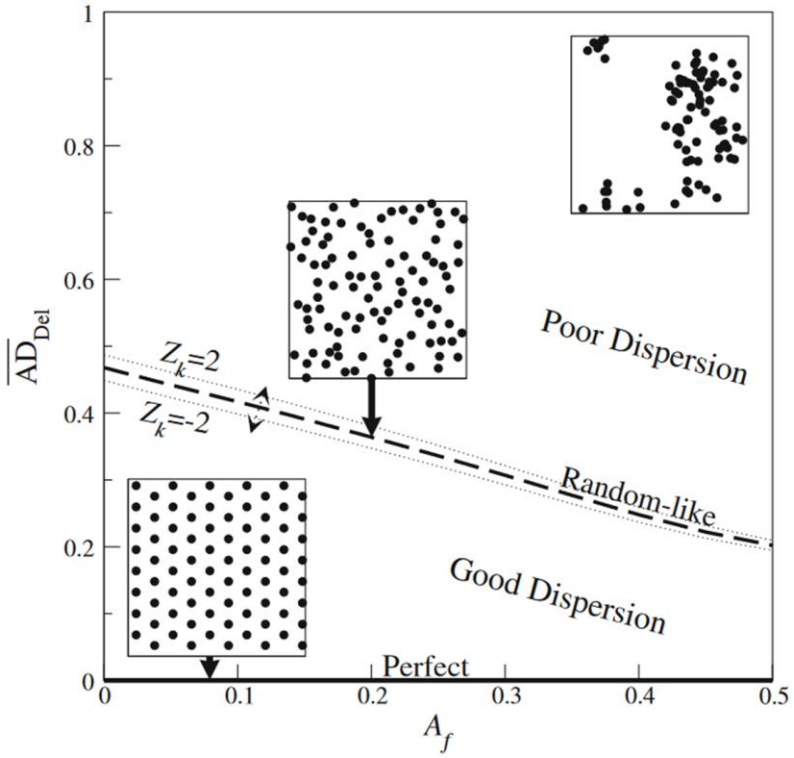


Figure 10 : Variation du désordre de surface AD_{Del} en fonction de la teneur en particules Af, selon [93].

En plus de la qualification du type de mélange observé, dont l'utilité proviendra de la possibilité de confirmer des hypothèses nécessaires à d'autres méthodes, la triangulation de Delaunay est aussi utilisée pour quantifier les distances entres particules proches voisines grâce à son unicité pour un ensemble de points donné. Par exemple, Chizari *et al.* [75] l'emploient pour optimiser le nombre de capteurs et la qualité de couverture d'un réseau de capteurs tandis que Bray *et al.* [93] l'utilisent pour quantifier l'homogénéité de particules de silice au sein d'une matrice de caoutchouc.

4 Étude de la dissolution des oxydes d'actinides en milieu nitrique

4.1 Dissolution de UO_2 en conditions de retraitement

4.1.1 Mécanismes

Bien que largement étudiée [94–106], la dissolution du dioxyde d'uranium en milieu acide nitrique apparaît peu connue en comparaison à son importance dans les procédés de retraitement du combustible usé. En particulier, les mécanismes exacts de dissolution sont encore mal renseignés et des zones d'ombre subsistent encore à l'heure actuelle. Ceci peut être expliqué par deux facteurs principaux : d'une part la dissolution de l'uranium en milieu nitrique est relativement aisée et sa connaissance approfondie ne présente que peu d'intérêt pratique et, d'autre part, les facteurs à contrôler sont nombreux et compliquent la comparaison des différentes études.

Marc *et al.* [104] ont réalisé une revue de la littérature abordant les principales questions liées à la dissolution nitrique de UO_2. Cette dissolution est dite oxydante : le dioxyde d'uranium au degré d'oxydation (IV) est oxydé au degré d'oxydation (VI) lors de son passage en solution [95]. Le milieu nitrique étant très complexe, la dissolution de UO_2 se distinguera par le produit d'attaque (HNO_3 seul ou assisté par O_2, HNO_2, $UO_2(NO_3)_2$, NO_x, etc…) ou encore par les espèces azotées produites (HNO_2, NO_x, etc…).

Davidson *et al.* [107] en 1957 et Flagg [108] en 1961 proposent un mécanisme de dissolution en milieu nitrique se basant sur l'oxydation et la complexation de UO_2 par NO_3^- donné en (13), (14) et (15). Ikeda *et al*. [99] ont étudié la dissolution de $U^{17}O_2$ suivie d'une analyse par RMN de ^{17}O et ont conclu qu'aucune liaison U-O n'était rompue au cours de la dissolution et que l'oxydation de l'uranium intervenait en surface et avant sa solubilisation.

$$UO_2 + 4\ HNO_3 \rightarrow UO_2(NO_3)_2 + 2\ NO_2 + 2\ H_2O \quad (13)$$

$$UO_2 + 3\ HNO_3 \rightarrow UO_2(NO_3)_2 + 1/2\ NO + 1/2\ NO_2 + 3/2\ H_2O \quad (14)$$

$$UO_2 + 8/3\ HNO_3 \rightarrow UO_2(NO_3)_2 + 2/3\ NO + 4/3\ H_2O \quad (15)$$

La prédominance de l'une ou l'autre de ces réactions par rapport aux autres dépend principalement de l'acidité du milieu. Ainsi, selon Bourgeois [109], l'équation (15) prédomine à faible acidité ($[H^+] < 2$ M) tandis qu'il s'agit de l'équation (13) à forte acidité ($[H^+] > 8$ M). Pour une acidité intermédiaire, il est possible de résumer ces équations tel que rapporté par Fournier [32] selon l'équation (16).

$$UO_2 + 4/3(2 + x)\ HNO_3 \rightarrow UO_2(NO_3)_2 + 2x\ NO_2 + 4/3(1-x)NO + 2/3(2 + x)\ H_2O \quad (16)$$

Avec $0 < x < 1$ pour $2\ M < [HNO_3] < 8\ M$.

Toutes ces réactions conduisent à la formation d'oxydes d'azote (NO_x) gazeux qui se solubilisent dans le milieu ou diffusent jusqu'à l'interface solution/ciel gazeux pour s'y évaporer. En solution, les oxydes d'azote se recombinent en acide nitrique HNO_3 et en acide nitreux HNO_2 (équations (17) et (18)) [110]. Ces deux équilibres nous informent que HNO_2 est instable en solution. En effet, il est en équilibre avec les espèces NOx selon l'équation (17) tandis que la recombinaison de NO_2 selon l'équation (18) forme de l'acide nitrique, plus stable, conduisant à sa disparition progressive en solution.

$$NO + NO_2 + H_2O \leftrightarrow 2\ HNO_2 \quad (17)$$

$$2\ NO_2 + H_2O \leftrightarrow HNO_2 + HNO_3 \quad (18)$$

Les courbes de dissolution de UO_2 en milieu nitrique suivent en général un mécanisme en quatre étapes tel que décrit par Dalger [17] (Figure 11). Après dissolution des phases mal cristallisées (pulse initial) suivie d'une période d'induction associée à une faible vitesse, la dissolution accélère pour atteindre une vitesse constante avant de ralentir en fin de dissolution lors d'une période dite « de traîne ». L'effet n'est cependant observable qu'à faible acidité et disparaît au-delà d'une concentration en HNO_3 de 1 M. Un tel profil de dissolution est en général attribuable à une réaction autocatalysée, c'est-à-dire une réaction dont l'un des produits agit comme un catalyseur de la réaction. La période d'induction correspond au temps pendant lequel les espèces catalytiques s'accumulent en solution tandis que la période de traîne correspond à une réduction de la surface réactive par épuisement du solide à dissoudre. Un autre argument en faveur de l'existence d'une espèce autocatalytique est l'effet négatif de l'augmentation de la vitesse d'agitation sur les vitesses de dissolution de UO_2 en milieu nitrique [95,101,102,111] dont une explication probable pourrait être la dilution des espèces catalytiques et leur éloignement de l'interface du fait du mouvement d'ensemble de la solution.

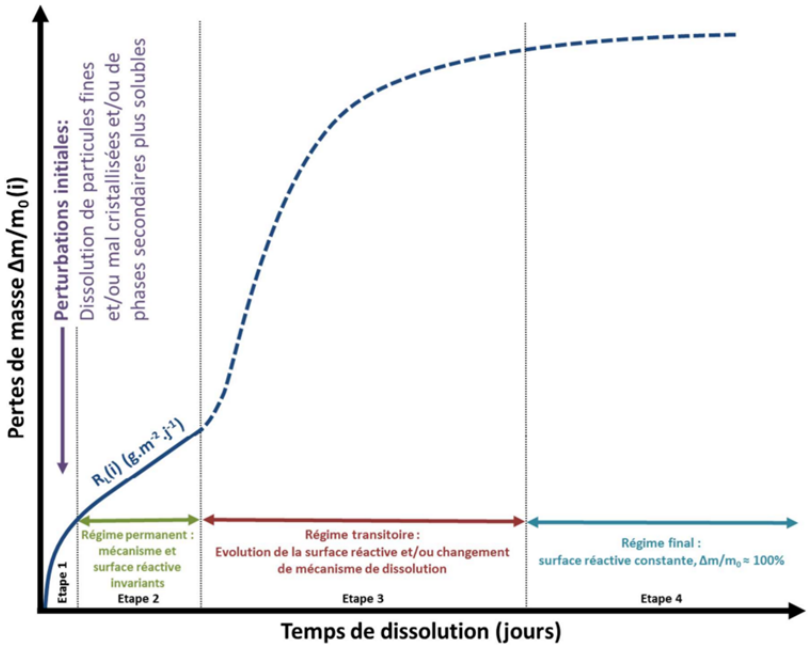


Figure 11 : Représentation schématique de l'évolution de la dissolution d'un matériau de type oxyde en conditions statiques, d'après Dalger [17].

Les travaux de thèse de Delwaulle [111], de Marc [112] et de Charlier [31] comportaient pour partie l'étude de l'aspect autocatalytique de la dissolution de UO_2 en milieu nitrique. Leurs travaux tendent à montrer que HNO_2 n'est pas l'espèce catalytique de la dissolution de UO_2 mais constitue un marqueur de cette espèce en raison de l'équilibre chimique existant entre l'acide nitreux et l'espèce catalytique. Ces auteurs n'ont pas apporté de conclusion définitive quant à la nature de l'espèce catalytique mais ont souligné l'importance des gaz de dissolution ainsi que des failles et pores qui pourraient constituer des sites privilégiés d'accumulation des espèces catalytiques.

4.1.2 Aspects cinétiques de la dissolution du dioxyde d'uranium

La dissolution de UO_2 est rapide dans l'acide nitrique du fait de la forte négativité de l'enthalpie de formation de $UO_2(NO_3)_2$ ($\Delta_f H°$ = -1641 kJ/mol) par rapport à celle de UO_2 ($\Delta_f H°$ = -1228 kJ/mol) [113]. Différentes valeurs de l'énergie d'activation E_A de la réaction sont reportées dans la littérature. Le Tableau 1 en regroupe quelques-unes d'après des données compilées par Marc *et al*. [104]. Si certaines valeurs sont inférieures à 20 kJ.mol^{-1}, la majorité se situent entre 50 kJ.mol^{-1} et 80 kJ.mol^{-1}, ce qui correspond à un régime contrôlé chimiquement [114].

Tableau 1 : Comparaison entre différentes valeurs d'énergie d'activation de la dissolution de UO_2 en milieu nitrique (M = chauffe par micro-onde), d'après une compilation réalisée par Marc et al. *[104].*

Référence	$[HNO_3]$ (M)	Température (°C)	E_A (kJ.mol^{-1})
Glatz *et al.* **[115]**	6	50 – 95	54,8
Taylor *et al.* **[95]**	2 – 10 14	20 – 95 65 – 95	61,9 ± 5,5 8,3 – 21
Shabbir et Robbins **[116]**	Grande amplitude avec contrôle chimique		67
Zhao et Chen **[117]**	8 8	90 – 110 90 – 110 (M)	50 71
Ikeda *et al.* **[118]**	8	80	79,5 ± 6,7
Claparède *et al.* **[56]**	2	40 – 90	15 ± 1
Desigan *et al.* **[119]**	8,05 10,28	70 – 90 60 - 80	85,2 97,5

4.2 Cas de la dissolution de $(U,Pu)O_2$

L'oxyde de plutonium est connu comme étant l'un des oxydes les plus réfractaires à la dissolution, celle-ci est donc plus difficile et lente que celle de UO_2. Ryan et Bray [120] sont les premiers à avoir évalué les valeurs thermodynamiques associées à la dissolution de PuO_2 en milieu nitrique. Ainsi, ces auteurs ont démontré l'existence d'une réaction de dissolution du dioxyde de plutonium (équation (19)) thermodynamiquement défavorisée puisque la variation d'enthalpie libre standard associée est positive.

$$PuO_2 + 4\ H^+_{(aq)} \rightarrow Pu^{4+}_{(aq)} + 2\ H_2O \quad (19)$$

À 25 °C : $\Delta rG° = 38$ kJ.mol^{-1} ;

À 100 °C : $\Delta rG° = 64$ kJ.mol^{-1} ;

De même, selon Greiling et Lieser [38], la dissolution de PuO_2 dans l'acide nitrique (équation (20)) *via* une complexation par les ions nitrates est très défavorable du fait d'une enthalpie de réaction légèrement positive. Cette complexation s'effectue, contrairement à la dissolution de l'uranium, sans changement de degré d'oxydation du plutonium.

$$PuO_2 + 4\ HNO_3 \rightarrow PuO_2(NO_3)_2 + 2\ H_2O \quad (20)$$

La dissolution de l'oxyde mixte $(U,Pu)O_2$ est une combinaison des phénomènes liés à la dissolution de UO_2 et de PuO_2, la rendant encore plus complexe, et aucun mécanisme général n'a encore pu émerger dans la littérature. Pour de faibles teneurs en plutonium (Pu/(U+Pu) < 10%), la dissolution de $(U,Pu)O_2$ est traditionnellement considérée comme similaire à celle de UO_2, tandis qu'à forte teneur en plutonium, la solution solide adopte un comportement proche de celui de PuO_2 [32]. Fournier [32] a étudié la dissolution d'oxydes mixtes $U_{0,75}Pu_{0,25}O_2$ dans de l'acide nitrique à ébullition. Elle a proposé une loi cinétique découplant l'action des protons et des ions nitrate, mettant ainsi en lumière l'importance de l'acide nitrique dissocié selon l'équation (21).

$$V(U_{0,75}Pu_{0,25}O_2) = k.[H^+]^{0,6}.[NO_3^-] \quad (21)$$

Cependant, ces mécanismes ne sont valables que si la dissolution est congruente entre les actinides et suit un unique mécanisme. En effet, plusieurs études [121–123] ont montré que la structure cristalline de l'oxyde change à partir d'une teneur en plutonium Pu/(U+Pu) = 35%. Ayant à faibles teneurs en plutonium, une structure cristalline de type fluorine proche de celle de UO_2 [124], l'oxyde mixte adopte alors une structure biphasée dont la deuxième phase est proche de la structure fluorine de PuO_2. A partir de (Pu/U+Pu) = 45%, apparaît une troisième phase de structure cubique à face centrée représentative de la structure de Pu_2O_3. Parallèlement à cette évolution de la structure cristalline, une chute drastique de la solubilité des oxydes mixtes à forte teneur en plutonium est observée par divers auteurs. Vollath [5] comme Warin et Mansard [125] situent la forte chute de solubilité de l'oxyde mixte $U_{1-x}Pu_xO_2$ vers Pu/(U+Pu) = 35%.

4.3 Dissolution des oxydes mixtes $U_{1-x}Th_xO_2$

L'utilisation du thorium comme simulant du plutonium pour l'étude de la dissolution de combustibles MOX a été reportée à de nombreuses reprises dans la littérature [39,40,47,52,53,56,57,126]. Comme présenté au paragraphe **2.1**, l'intérêt du thorium pour l'étude de la dissolution de $(U,Pu)O_2$ réside dans plusieurs propriétés physico-chimiques proches de celles du plutonium ainsi que son caractère très réfractaire à la dissolution en milieu nitrique. Même si, contrairement au plutonium, le thorium n'est présent qu'au degré d'oxydation (IV) en milieu aqueux [43], il se dissout en milieu nitrique selon un mécanisme de dissolution complexante également observé pour l'oxyde de plutonium (22) [38,41].

$$AnO_2 + 4\ H^+ \rightarrow An^{4+} + 2\ H_2O \qquad (An = Pu, Th) \quad (22)$$

Selon Claparède *et al.* [56], la solution solide $U_{1-x}Th_xO_2$ se comporte de manière similaire à UO_2 tant que l'uranium y est majoritaire (x < 0,5). Dalger *et al.* [127] observent alors un fort impact de l'ajout de l'espèce catalytique HNO_2 qui s'accompagne par la présence de petits puits de dissolution intergranulaires, signes du fort pouvoir oxydant de l'acide nitreux. Pour des teneurs en thorium plus élevées, Claparède *et al.* [56] ont observé une transition vers un second régime contrôlé par des réactions de surface (Ea ≈ 55 kJ.mol^{-1}). La dissolution est alors fortement ralentie pour des solutions solides $U_{1-x}Th_xO_2$ présentant de fortes teneurs en thorium. Cet effet est cohérent avec les résultats de Zimmer et Merz [60] qui observent une forte chute de solubilité lorsque x > 0,6, similaire à ce que rapporte Vollath [5] pour les oxydes $(U,Pu)O_2$ présentant de fortes teneurs en plutonium (Pu/(U+Pu)> 35 %). Tocino *et al.* ont étudié la dissolution d'oxydes mixtes $U_{1-x}Th_xO_2$ hétérogènes composés de phases pures UO_2 et ThO_2 [15,126]. Ces auteurs ont rapporté un comportement différent des deux phases lors de la dissolution avec une dissolution largement préférentielle de la phase UO_2 et un comportement très réfractaire de la phase ThO_2, en accord avec les résultats de Zimmer et Merz [60].

Par ailleurs, Heisbourg *et al.* [53] puis Claparède *et al.* [56] ont rapporté un ordre partiel plus faible (n ≈ 0,5) lors de la dissolution d'oxydes $U_{1-x}Th_xO_2$ à forte teneur en thorium comparé à des oxydes à forte teneur en uranium (où n ≈ 1,5). Claparède *et al.* ont attribué cet effet au rôle protecteur du thorium à forte concentration lors de la mise en place des réactions d'oxydoréduction, entraînant une modification du mécanisme de dissolution prépondérant.

Cet effet est important pour l'étude de la dissolution de combustibles oxydes mixtes réels, les procédés de fabrication des pastilles par métallurgie des poudres contenant une étape de mélange mécanique des poudres de UO_2 et de PuO_2 (voir **§ 2.1**, Figure 2) faisant apparaître une microstructure hétérogène présentant des zones enrichies localement en uranium ou en plutonium [128]. Ces différentes zones adoptent alors un comportement hétérogène, présentant une dissolution rapide des zones enrichies en uranium et un caractère réfractaire à la dissolution des zones enrichies en plutonium [32,57], soit le comportement recherché pour les oxydes mixtes $U_{1-x}Th_xO_2$ hétérogènes synthétisés au cours de ce travail. L'étude approfondie de la dissolution de tels oxydes nécessite donc de pouvoir analyser localement le déroulement de la dissolution à l'échelle microscopique et ne peut être seulement réalisée à échelle macroscopique. L'analyse de la dissolution à cette échelle sera ainsi décrite lors de la cinquième partie de cette revue de la littérature.

4.4 Paramètres d'influence pour la dissolution

4.4.1 Effet des conditions expérimentales

La réaction de dissolution est très dépendante des conditions expérimentales, de nombreux phénomènes physiques et chimiques impliqués dans la réaction globale étant activés par la température ou la concentration en espèces réactives. Taylor *et al.* [95] ont étudié l'influence de la température sur la vitesse de dissolution de UO_2 (Figure 12). Ces auteurs ont observé un effet globalement bénéfique de la température pour toutes les acidités considérées, avec une cinétique suivant la loi d'Arrhenius donnée par l'équation (22). Cependant, la vitesse de dissolution atteint un plateau, voire diminue, lorsque la température s'approche de la température d'ébullition de l'acide nitrique du fait de l'apparition de bulles pouvant perturber la réaction de dissolution.

$$k = A \cdot e^{-Ea/R.T} \quad (22)$$

Avec k la constante apparente de vitesse, A un facteur pré-exponentiel, T la température en Kelvin, R la constante des gaz parfaits en $J.mol^{-1}.K^{-1}$ et E_a l'énergie d'activation en $J.mol^{-1}$.

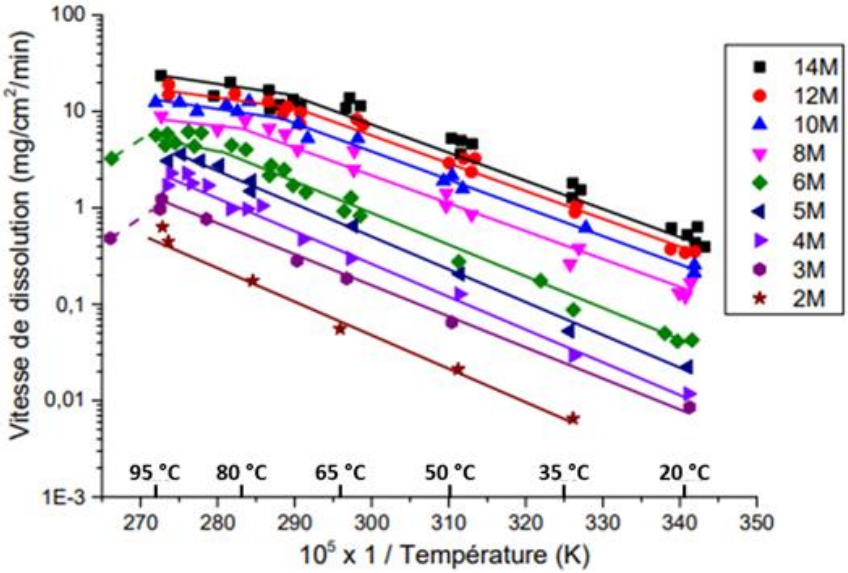


Figure 12 : Effet de la température sur la dissolution de pastilles frittées de UO_2 (d'après Ziouane [129] à partir de Taylor et al. *[95]).*

L'acidité constitue également un facteur important pour la cinétique de dissolution d'un matériau. Une plus forte acidité confère une stabilité accrue aux produits azotés [130] et une présence plus importante des ions nitrates à même de complexer l'uranium et le plutonium. Uriarte et Rainey [96] ont étudié l'effet de l'acidité sur la dissolution de UO_2. Ils ont montré que la vitesse de dissolution augmente linéairement avec la concentration en acide nitrique (Figure 13 (a)). Uriarte et Rainey ont également étudié l'influence de la concentration en ions nitrate indépendamment de la concentration

en acide nitrique. L'étude a été menée en remplaçant partiellement l'acide nitrique par $NaNO_3$, $LiNO_3$, $AlNO_3$ ou $UO_2(NO_3)_3$ (Figure 13 (b) et Figure 13 (c)). Il apparaît que la vitesse de dissolution de UO_2 en milieu nitrique varie peu si l'on remplace en partie l'acide nitrique par d'autres sources d'ions nitrate si l'on conserve une concentration d'acide nitrique au moins égale à 2 M. Les mécanismes de dissolution semblent ainsi dépendants d'autres espèces que le seul acide nitrique, confortant les intuitions de Fournier [32] et Ziouane [129] à propos de l'intérêt de différencier les concentrations en protons et en ions nitrate lors de l'analyse.

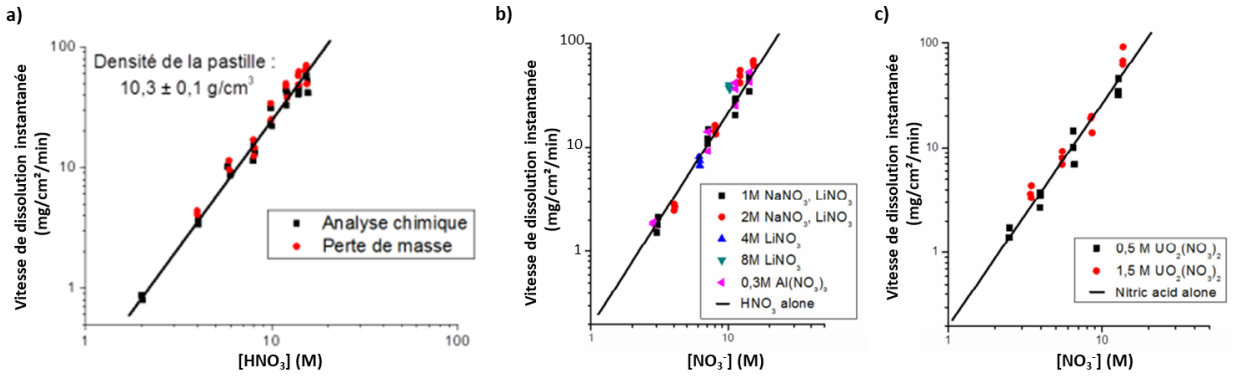


Figure 13 : Effet de (a) l'acidité, (b) la concentration en ions nitrate et acide nitrique et (c) la concentration en nitrate d'uranyle et acide nitrique sur l'aptitude à la dissolution de UO_2 (par Ziouane [129] à partir de Uriarte et Rainey [96]).

4.4.2 Paramètres liés aux matériaux

- Surface réactive

La dissolution est fortement dépendante de la surface du matériau et son évolution est donc un paramètre déterminant du phénomène. L'influence de la surface sur les vitesses de dissolution d'oxydes d'actinides a largement été étudiée [15,95,96,125,131]. Fukasawa et Osawa [131] puis Tocino [15] ont étudié la dissolution de pastilles frittées d'oxydes d'actinides et ont relié l'évolution de la vitesse de dissolution aux variations de surface réactive. Ces auteurs s'accordent sur une multiplication par environ 3-5 de la surface réactive pour environ 20-30 % de fraction dissoute des pastilles puis une décrue continue de celle-ci jusqu'à épuisement du réactif. Ces résultats ont été vérifiés par Horlait *et al.* [132] qui trouvent une augmentation de surface maximale d'un rapport 30 par la méthode BET.

Il est important de différencier la surface spécifique d'un matériau, définie comme la surface totale du matériau divisée par sa masse (exprimée en $m^2.g^{-1}$), de sa surface réactive, soit la surface réellement disponible pour accueillir la réaction de dissolution. La surface réactive étant difficilement accessible à

l'expérience, celle-ci est en général estimée en multipliant la surface spécifique initiale du matériau par la masse de solide non dissous.

- Traitement thermique

L'augmentation de la température de calcination des poudres est connue pour diminuer leur aptitude à la dissolution. Machuron-Mandard et Madic [133] ont étudié l'effet de la température de calcination sur l'évolution de la surface spécifique de particules de PuO_2. La surface spécifique diminue ainsi fortement avec la température, celle-ci étant divisée par un facteur 10 en calcinant le solide à 1050 °C au lieu de 450 °C. Au cours de son travail de thèse, Claparède [134] a évalué l'effet de la température de calcination sur la dissolution d'échantillons pulvérulents de $(U,Th)O_2$ et de $(Th,Ce)O_2$. La vitesse de dissolution diminue fortement lorsque la température de calcination augmente de 400 à 900 °C puis demeure stable jusqu'à 1200 °C. Claparède en a conclu que l'effet de la calcination provenait principalement de la réduction de la surface spécifique (et de la mésoporosité) avec la température, la taille des cristallites jouant un rôle de second ordre.

L'influence de la température de frittage a été déterminée par Lerch [135] qui a montré un meilleur comportement à la dissolution de $(U,Pu)O_2$ avec l'augmentation de la température conduisant à une diminution de 25% de la masse de résidus de dissolution, résultant selon lui d'une homogénéisation accrue de l'uranium et du plutonium. Cependant, l'augmentation de la température de frittage mène également à une augmentation de la taille des grains, donc à une réduction de l'occurrence des joints de grains et de la surface spécifique de la pastille. Ziouane [129], à partir des données de Lerch, a calculé que la température de frittage était un facteur important d'accélération de la dissolution en début de réaction, soit pendant la période d'induction, puis prépondérant lors de l'étape de dissolution à vitesse constante.

- Porosité

Fukasawa et Osawa [131], de même que Taylor *et al.* [95], ont observé une diminution conjointe de la porosité et des cinétiques de dissolution. Au-delà de 98% de la densité calculée, il ne semble plus y avoir dans les pastilles qu'une porosité fermée. La présence de porosité ouverte permettrait d'augmenter la surface réactive initiale des pastilles et de faciliter la progression du front d'attaque de la réaction de dissolution. Cet effet est tel que pour des conditions de fabrication similaires de pastilles de UO_2, le passage d'une densité de 97% à 95% de la densité théorique multiplie par 6 la vitesse instantanée de dissolution [95]. Selon Pillon [136], la densité du matériau et donc la porosité, jouent

un rôle prépondérant en début de dissolution mais deviennent négligeables en fin de dissolution lorsque la surface réactive diminue du fait de l'épuisement de matière à dissoudre.

4.5 Chimie des inclusions métalliques de (Mo, Ru, Rh, Pd)

Une partie des oxydes mixtes $U_{1-x}Th_xO_2$ synthétisés au cours de ce travail seront dopés en particules métalliques (Mo, Ru, Rh, Pd). Ces éléments produits de la réaction de fission, sont connus pour fortement influencer la dissolution des combustibles irradiés [12,14,16,37,64]. Leurs effets sont de deux types. D'abord, le caractère très réfractaire de ces particules métalliques conduit à leur présence en quantité importante au sein des résidus de dissolution (ou fines insolubles) en fin de procédé. Ils risquent alors de s'accumuler dans les dissolveurs industriels. Par ailleurs, ces particules d'alliages métalliques sont connues pour influencer la chimie du milieu de retraitement.

- Chimie des éléments platinoïdes et du molybdène en milieu nitrique

En milieu nitrique concentré, le ruthénium est stabilisé sous la forme de nitrosyle de ruthénium [137]. Cette famille de composés hexacoordonnés $RuNO^{3+}$ est alors complexée par l'eau ou des ligands de type NO_2, NO_2^- ou ONO_2 [138]. Le rhodium est quant à lui majoritairement présent au degré d'oxydation (III) [139,140]. Il sera alors complexé par des ligands NO_3 et de l'eau. La chimie du palladium est nettement plus complexe. Toutefois, selon Frias *et al.* [141] et Fuji *et al.* [142] en milieu nitrique concentré ($[HNO_3] > 1$ M), le palladium est principalement stabilisé au degré d'oxydation (II). Il sera alors présent sous les formes $PdNO_3^+$, $Pd(NO_3)_2$ et Pd^{2+}. Enfin, d'après Esbelin [143] en milieu nitrique concentré, le molybdène se présente principalement sous les formes $HMoO_3^+$, $H_2MoO_3^{2+}$ et $H_3MoO_3^{3+}$.

- Influence des particules métalliques de (Mo, Ru, Rh, Pd) sur la dissolution de UO_2

L'influence sur le comportement chimique du combustible des particules métalliques a été peu étudié dans la littérature [12,14,16,37,64]. Ikeda *et al.* [37] ont été les premiers à étudier l'impact de particules métalliques (Ru, Rh, Pd) sur la dissolution de UO_2 en milieu nitrique concentré ($[HNO_3]$ = 8 M, 60 °C). Ces auteurs ont reporté une forte accélération de la vitesse de dissolution de pastilles broyées préparées par métallurgie des poudres et contenant jusqu'à 0,9 % en mole de particules métalliques.

Au cours de son travail de thèse, Cordara [12,16] a synthétisé des pastilles de UO_2 contenant des inclusions polymétalliques (Ru, Rh, Pd) ou monométalliques (Figure 14). Cordara a alors étudié l'effet séparé des éléments platinoïdes sur la dissolution de UO_2 et proposé un mécanisme global de dissolution (Figure 15). Il a expliqué cet effet par la réduction de HNO_3 en NOx (NO et NO_2) par ces éléments platinoïdes lors de la dissolution. La recombinaison des espèces azotées peut conduire à la formation de HNO_2, espèce catalytique de la dissolution de UO_2. La dissolution autocatalytique de UO_2 est accélérée par l'accumulation plus rapide de HNO_2 en solution. En isolant l'effet des éléments platinoïdes, Cordara a montré que l'augmentation de la vitesse de dissolution de UO_2 provenait principalement de la présence de ruthénium tandis que le rhodium et le palladium semblaient peu influencer la cinétique de dissolution.

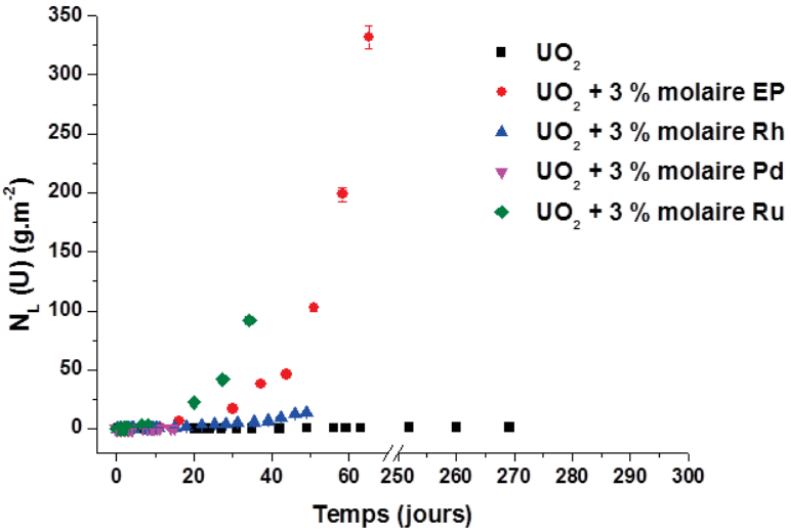


Figure 14 : Évolutions des pertes de masse normalisées $N_L(U)$ relevées lors de la dissolution dans HNO_3 0,1 mol.L^{-1} à 60 °C, d'échantillons frittés de UO_2 et de UO_2 + 3% mol d'inclusions mono ou polymétalliques de ruthénium, de rhodium et/ou de palladium. EP = éléments platinoïdes ensembles (Ru, Rh, Pd).

Plus récemment, Kaczmarek [14,64] a repris les travaux de Cordara en introduisant du molybdène dont l'effet a été étudié seul ou au sein de particules polymétalliques (Mo, Ru, Rh, Pd). Il a également observé un accroissement des vitesses de dissolution en présence d'éléments platinoïdes et l'a attribué à une oxydation de U(IV) en U(VI) suite à la réduction de l'acide nitrique par les éléments platinoïdes. Cette réaction serait alors locale et n'impliquerait pas la catalyse à grande échelle de la dissolution de UO_2 par HNO_2. Le molybdène, quant à lui, aurait un effet inhibiteur sur la dissolution de UO_2 car il entrerait en compétition avec la réaction entre UO_2 et HNO_2 et perturberait alors le mécanisme de dissolution autocatalytique.

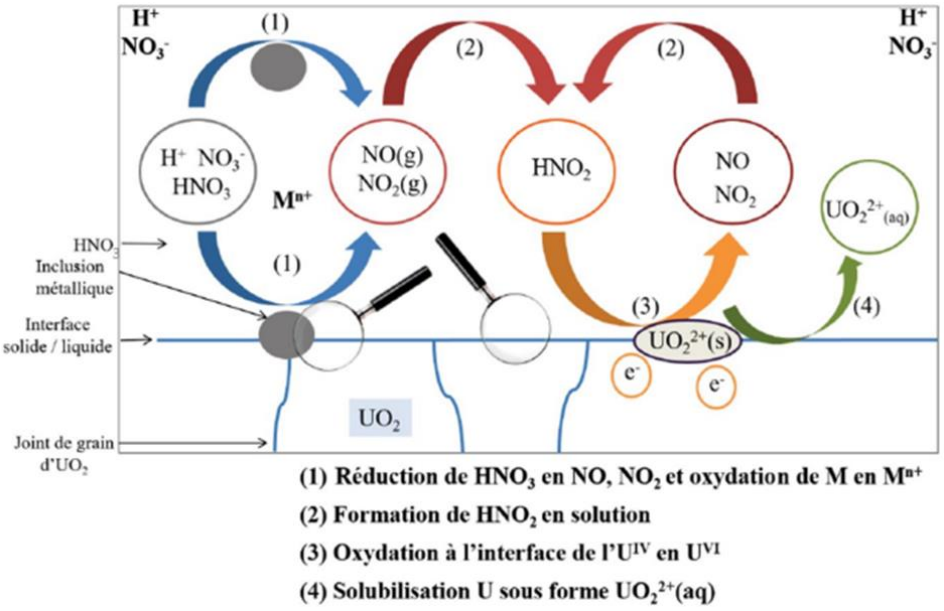


Figure 15 : Mécanisme proposé par Cordara [16] pour expliquer l'augmentation de la vitesse de dissolution de UO_2 en présence de 3 %mol d'éléments platinoïdes (Ru, Rh, Pd).

- Enjeux pour la thèse

La présence d'inclusions métalliques simulant l'effet des produits de fission (Mo, Ru, Rh, Pd) joue un rôle majeur lors de la dissolution de combustibles irradiés. Ce rôle est pourtant mal renseigné, la dissolution des oxydes $U_{1-x}Th_xO_2$ n'ayant jamais été étudiée en présence d'inclusions métalliques. Les effets des inclusions métalliques sur la dissolution observés pour les oxydes UO_2 sont-ils conservés en présence de thorium, élément insensible aux réactions d'oxydo-réduction ? Par ailleurs, comment se comporteront les particules vis-à-vis des hétérogénéités réfractaires à la dissolution, notamment lors de la synthèse puis la dissolution des pastilles d'oxydes mixtes $U_{1-x}Th_xO_2$ hétérogènes ? Ces points seront étudiés lors du travail expérimental présenté au sein du **Chapitre 4**.

5 Étude de la dissolution à l'échelle microscopique

La dissolution est une manifestation macroscopique résultant de la combinaison entre de nombreux phénomènes physico-chimiques intervenant au niveau moléculaire voire atomique, tels que l'adsorption-désorption, la rupture de liaisons chimiques, les réactions d'interface ou encore le transport de matière. Ces phénomènes intervenant à différentes échelles, l'étude de la dissolution requiert donc des méthodes leur étant adaptées. Divers auteurs ont ainsi développé une approche dite « multi-échelle » pour étudier la dissolution [15–17,144,145]. Celle-ci propose d'étudier un phénomène complexe comme la dissolution en multipliant les points de vue afin de faire émerger une

explication globale des mécanismes mis en jeu lors de la dissolution. Elle est basée sur la définition d'échelles pertinentes pour mener à bien l'analyse.

L'échelle macroscopique est définie comme l'échelle du système étudié, où les effets des phénomènes en jeu se combinent pour livrer des informations générales comme la masse de solide dissous et la vitesse de dissolution de chaque élément. L'ajout à l'analyse d'une échelle microscopique a pour objectif de discriminer les différents phénomènes mis en jeu en observant le phénomène de dissolution à l'échelle locale (joint de grain, grain, cristallite, porosité, etc.). La plus grande capacité de l'échelle microscopique à différencier les phénomènes impliqués se heurte à la difficulté de généraliser les résultats en combinant les effets de manière analytique.

Ainsi, Cordara [16] et Tocino [15] ont mis en évidence des phénomènes de dissolution préférentielle au sein des joints de grain d'oxydes à base d'uranium mais ont souligné la difficulté de traduire ces effets en terme de vitesse de dissolution globale. Bertolotto [145] a étendu le concept d'étude multi-échelles de la dissolution d'oxydes d'actinides avec l'ajout d'une échelle nanoscopique mettant en avant les phénomènes liés à l'orientation cristalline pour des monocristaux de UO_2.

Les oxydes mixtes considérés lors de cette étude présentent une hétérogénéité cationique pouvant modifier localement le déroulement de la réaction de dissolution, en particulier du fait d'une réactivité différente des phases présentes au sein de l'oxyde. Il est alors important d'étudier l'effet lié à la présence de cette hétérogénéité cationique sur la dissolution. Une telle étude requiert la connaissance fine de la microstructure des matériaux hétérogènes à l'aide de méthodes de caractérisation adaptées ainsi qu'une méthodologie expérimentale susceptible de pouvoir capturer les spécificités de l'étude de phénomènes microscopiques associés à l'hétérogénéité cationique. Cette partie s'attache à la description de l'étude de la dissolution à l'échelle microscopique et des phénomènes qui lui sont associés.

5.1 Observation de la dissolution à l'échelle microscopique

La nécessité d'accéder à des phénomènes de dissolution à l'échelle microscopique a conduit à développer de nouveaux outils d'étude de la dissolution des oxydes. L'une des limites de l'étude macroscopique réside dans son incapacité à discriminer les phénomènes microscopiques. L'introduction de techniques de microscopie électronique en mode environnemental (MEBE), où la chambre d'échantillonnage peut être remplie d'une atmosphère (Ar, air, H_2O, Ar/H_2, etc.) jusqu'à 2000 Pa [146], rend possible l'observation de la surface d'un échantillon puis la reprise de l'expérience

et donc le suivi dans le temps d'une même zone d'intérêt. Cette méthode, appelée suivi *operando* de la dissolution, a été développée expérimentalement au Laboratoire des Interfaces de Matériaux en Évolution (LIME) de l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM). La Figure 16 montre par exemple l'intérêt d'une telle méthode dans l'étude d'oxydes $U_{0,5}Th_{0,5}O_2$ hétérogènes en faisant apparaître la dissolution préférentielle de surfaces enrichies en uranium.

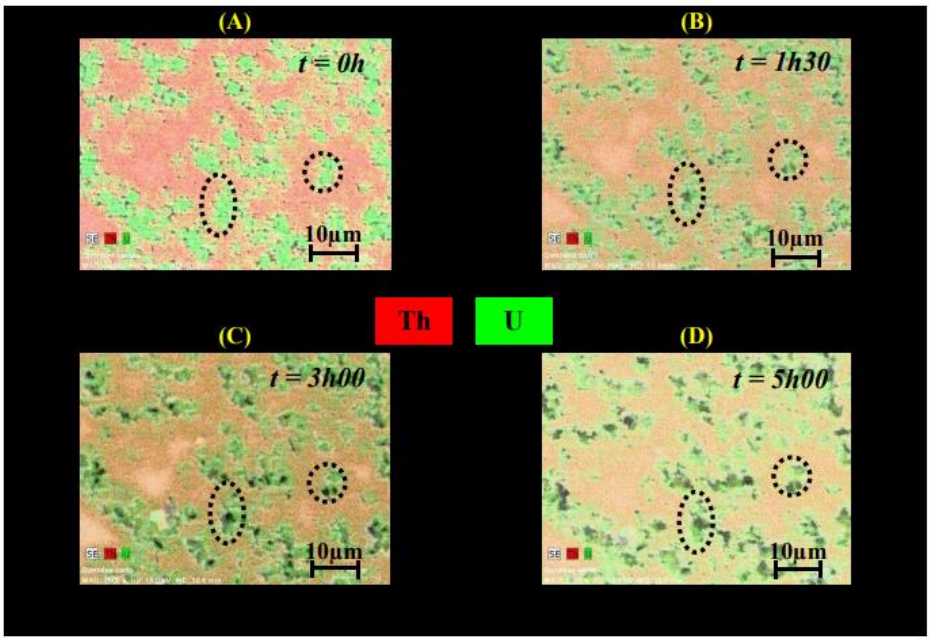


Figure 16 : Suivi operando par cartographie X-EDS réalisé lors de la dissolution d'échantillons frittés de $U_{0,5}Th_{0,5}O_2$ dans HNO_3 2 M à (a) t = 0 min, (b) t = 90 min, (c) t = 180 min et (d) t = 300 min (à partir de Tocino [15]).

Le suivi *operando* d'une réaction de dissolution peut également s'appuyer sur la microscopie à force atomique (AFM) [147] et peut être couplé à d'autres méthodes d'analyse de la microstructure telles que la réflectométrie des rayons X (XRR) [148], la diffraction des rayons X (DRX) [12,148] ou encore la spectroscopie d'absorption de rayons X (XANES, EXAFS) [149]. Le fait de coupler les méthodes d'analyse structurales et microscopiques aux méthodes classiques d'analyse macroscopique (ICP-AES/MS, BET, spectroscopie optique) donne son sens au concept d'approche multi-échelles et permet d'accéder à une meilleure compréhension des phénomènes physico-chimiques siégeant aux interfaces solide/solution lors de la dissolution d'un matériau.

L'application de la méthode du suivi *operando* et de l'approche multi-échelles par Tocino [15] a ainsi permis de déterminer différentes vitesses de dissolution de $U_{0,5}Th_{0,5}O_2$ dans HNO_3 2 M à 90 °C selon la zone d'intérêt (Figure 17). Ses travaux ont montré l'existence d'une dissolution deux fois plus rapide au niveau des joints de grains par rapport à celle observée à la surface d'un grain ou au niveau des jonctions triples ainsi qu'une vitesse de dissolution plus élevée dans les pores. Une explication à

ces phénomènes pourrait provenir de la présence d'une concentration de défauts cristallins au sein des joints de grains, conduisant à une diminution locale de l'énergie de cohésion et autorisant la création de zones d'attaque préférentielle pouvant conduire à la formation de puits de corrosion.

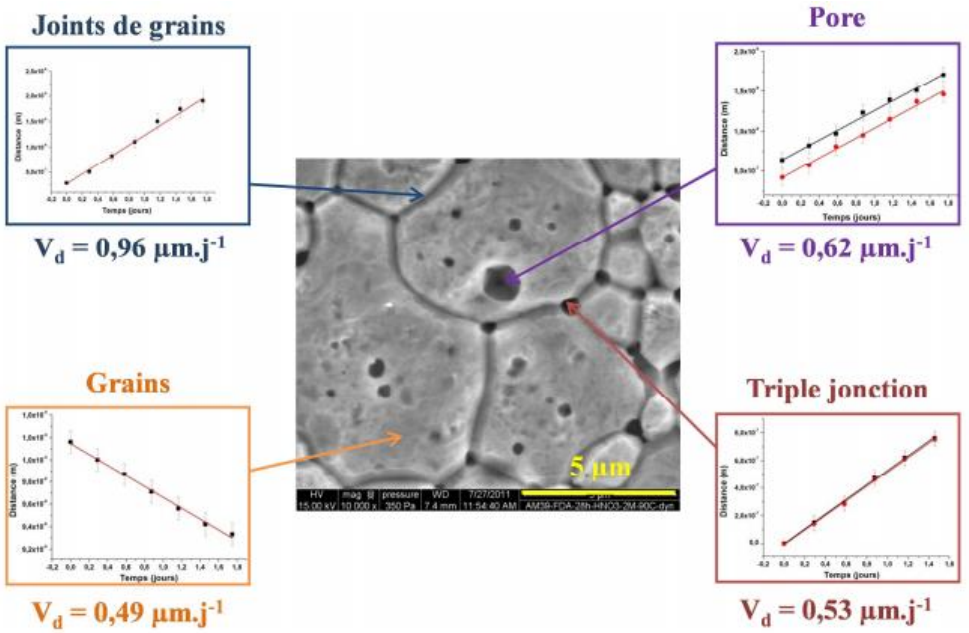


Figure 17 : Comparaison des vitesses de dissolution des zones d'intérêt d'un oxyde fritté $U_{0,5}Th_{0,5}O_2$ lors de sa dissolution dans HNO_3 2 M à 90 °C [15].

5.2 Évolution de la surface au cours de la dissolution

Les études expérimentales relatives à l'évolution de la surface des oxydes mixtes au cours de la dissolution mettent en évidence la présence de zones d'attaque préférentielle ainsi que la formation de rugosités et d'aspérités à la surface des oxydes. Ces phénomènes ont une incidence sur la surface accessible à la dissolution et sur son évolution lorsque la dissolution progresse. Or, la dissolution constitue un phénomène macroscopique émergeant notamment de réactions chimiques hétérogènes très fortement influencées par la disponibilité du réactif solide.

L'évolution de la surface au cours de la dissolution constitue ainsi un paramètre majeur à considérer pour appréhender la réaction de dissolution (voir **§ 4.4.2**), mais aussi déterminer la vitesse de dissolution du matériau. Ainsi, Uriarte et Rainey [96] ont observé le creusement de la surface de pastilles frittées de UO_2 en début de dissolution (Figure 18), ce qui peut affecter les phénomènes mis en jeu au cours de la dissolution. Par exemple, en présence d'une surface rugueuse, le comportement à la dissolution est différent selon que l'on considère la dissolution interne ou externe du solide (Figure 19 (a)). Ainsi, selon Villermaux [150], la dissolution d'un solide au sein d'une faille ou d'une porosité

peut se découper en plusieurs étapes de diffusion externe à l'intérieur de la couche limite de la solution (étapes 1 et 5), de diffusion interne au sein de la faille et plus lente que la diffusion externe (étapes 2 et 4) et de la réaction chimique à l'interface elle-même (étape 3) comprenant la sorption, la réaction chimique puis la désorption des espèces chimiques.

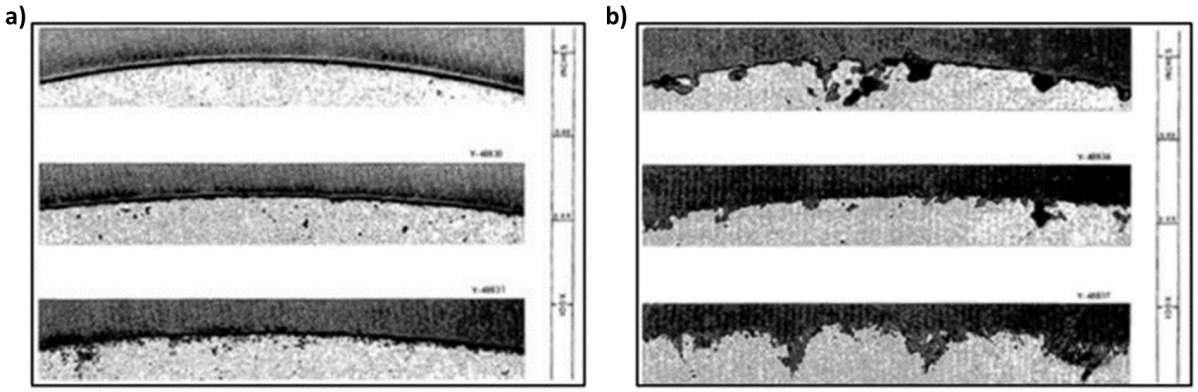


Figure 18 : Évolution de la surface d'une pastille de UO_2 au cours de la dissolution : surface obtenue avant dissolution (a) et après dissolution (b) [96].

L'existence de tels phénomènes est d'autant plus importante que les réactions étudiées au cours de cette thèse sont autocatalytiques. Les réactions autocatalytiques sont très sensibles à l'accumulation d'espèces catalytiques en solution et un changement dans leur processus d'accumulation peut fortement influencer les vitesses de dissolution. Selon Marc [112], une surconcentration d'espèces catalytiques au sein de la faille, liée à un plus faible renouvellement de la solution, entraîne une évolution de la géométrie de la faille en fonction du pouvoir catalytique de l'espèce considérée (Figure 19 (b)). Marc a montré que l'évolution de la morphologie de la faille dépend d'un équilibre entre renouvellement de la solution et pouvoir catalytique de l'acide nitreux. Le renouvellement doit être assez faible pour permettre l'accumulation de l'espèce catalytique tout en apportant suffisamment d'acide nitrique pour empêcher un épuisement du réactif, tandis que l'espèce catalytique doit être suffisamment catalytique pour permettre un creusement de la faille sans pour autant accélérer trop fortement la réaction au risque d'épuiser l'acide nitrique complexant l'uranium.

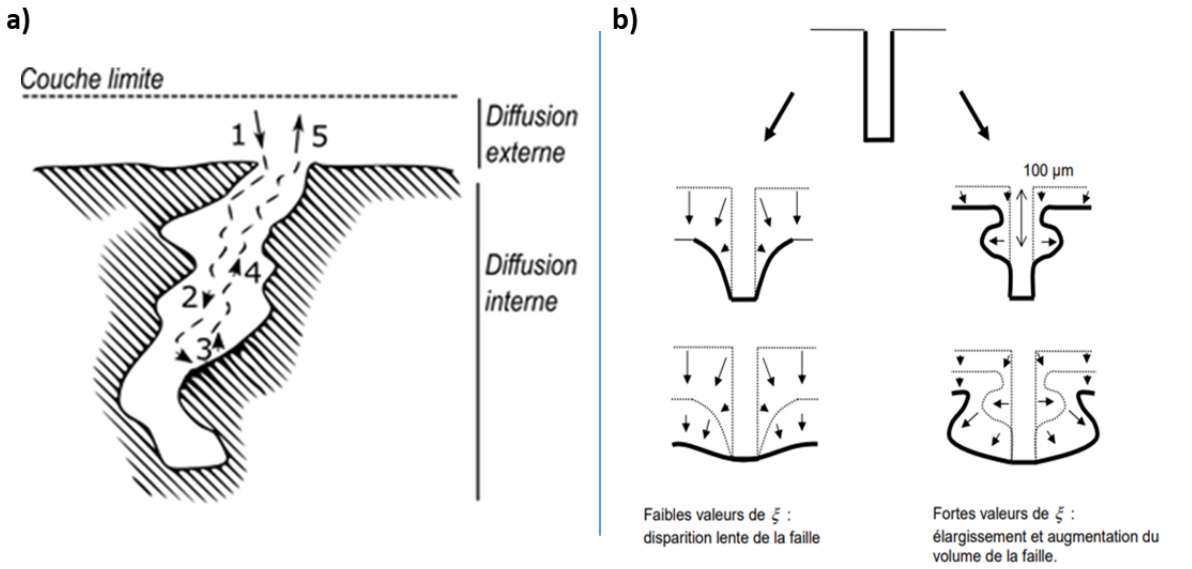


Figure 19 : Représentations schématiques de (a) une réaction hétérogène solide-liquide dans une faille avec diffusion interne et externe de la matière [150] et (b) évolution de la morphologie de la faille lors de sa dissolution selon que l'effet catalytique ξ soit faible (gauche) ou fort (droite) [112].

Il faut alors pouvoir considérer l'évolution de la surface réactive au cours de la dissolution. Celle-ci est expérimentalement très difficile d'accès. Elle peut être facilement confondue avec différents phénomènes tels que l'évolution réelle de la surface, les effets liés à la diffusion des espèces réactives ou encore un renouvellement localement inégal de la solution pour des raisons hydrodynamiques. De plus, le caractère hétérogène des matériaux étudiés lors de la thèse complexifie l'analyse de l'évolution de la surface réactive au cours de la dissolution.

6 Conclusion

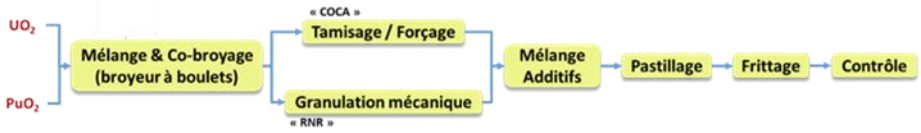
Les différentes étapes de fabrication d'un combustible nucléaire et son comportement sous irradiation présentent un impact direct sur la microstructure du combustible MOX irradié et sur l'homogénéité de répartition des différents éléments chimiques le constituant, en particulier celles du plutonium et des produits de fission. Les évolutions microstructurales que connaissent les oxydes mixtes d'uranium et de plutonium au cours de leur irradiation sont majeures. Elles dépendent de la composition initiale du combustible (teneur moyenne en Pu, répartition du plutonium dépendant des conditions de fabrication du combustible, stœchiométrie du combustible, porosité, etc…) et des conditions de fonctionnement du réacteur, susceptibles de modifier de manière drastique la microstructure finale du combustible à l'issue de l'irradiation. Celles-ci conditionnent le comportement du combustible irradié lors de l'étape de dissolution.

En effet, la dissolution des oxydes mixtes $U_{1-x}Pu_xO_{2\pm y}$ dépend fortement de la teneur en plutonium du fait de la modification des phénomènes d'oxydo-réduction et des faibles vitesses de dissolution associées avec une chute brutale de la réactivité de l'oxyde mixte au-delà de Pu/(U+Pu) ≈ 35%. Il faut alors s'attendre à mesurer des vitesses de dissolution différentes selon teneur locale en plutonium. L'hétérogénéité cationique est donc directement liée à une différence de réactivité des différentes phases lors de l'étape de dissolution du cycle du combustible. À l'échelle macroscopique, cette différence se traduit par la présence de résidus de dissolution perturbant le recyclage de la ressource plutonium et aggravant le risque criticité lors des opérations industrielles. À l'échelle microscopique, cette hétérogénéité de composition chimique se traduit par la différentiation de phases solubles et réfractaires lors de la dissolution, pouvant présenter un comportement singulier lors de la dissolution.

La caractérisation précise de l'hétérogénéité de teneur des oxydes mixtes constitue alors un enjeu majeur de la compréhension de leur comportement à la dissolution. Cette caractérisation doit permettre d'obtenir des données quantitatives sur l'effet de la présence d'hétérogénéité sur le comportement à la dissolution des oxydes mixtes hétérogènes. De par sa nature intermédiaire entre l'échelle microscopique et macroscopique, l'hétérogénéité d'un matériau présentant une microstructure de type matrice-inclusion est difficile à étudier. Une solution pour y parvenir est de définir statistiquement l'échelle à laquelle le « motif » créé par la présence d'hétérogénéités de type inclusion est représentatif de l'ensemble de la microstructure des matériaux hétérogènes étudiés. Le travail développé au cours des chapitres suivants aura donc pour objectif principal de présenter l'intérêt d'une telle méthode et de développer des outils expérimentaux et analytiques permettant d'atteindre cet objectif.

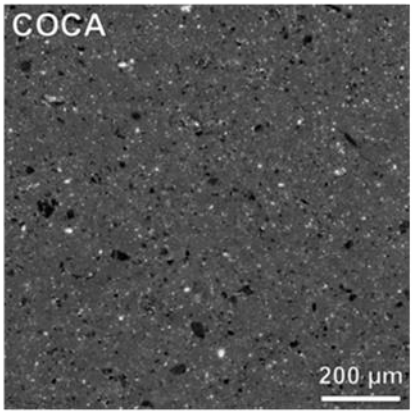
Résumé du chapitre

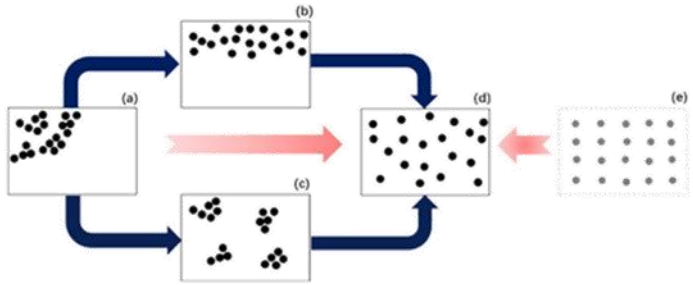
- Fabrication de combustibles MOX de RNR-Na hétérogènes

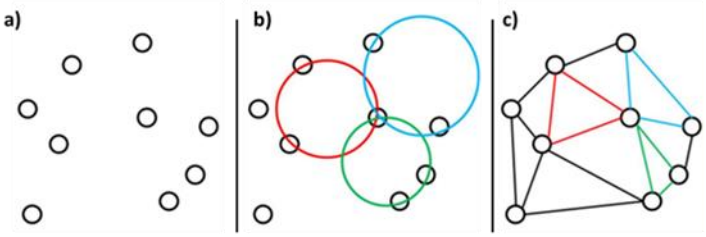


→ Propriétés de la microstructure issues du procédé de fabrication

- Caractérisation de l'hétérogénéité



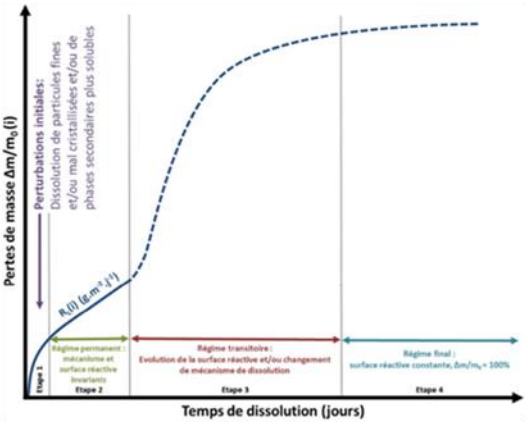


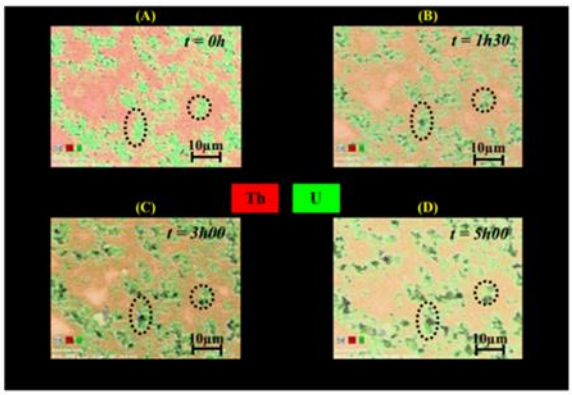


→ Caractérisation de la microstructure

→ Évolution de la microstructure sous irradiation

- Étude macroscopique et microscopique de la dissolution





→ Étude de la dissolution à réaliser à l'échelle macroscopique et microscopique

→ Substitution du plutonium par le thorium pour l'étude de la dissolution

Chapitre 2 : Simulation de l'évolution sous irradiation de combustibles MOX de RNR-Na

1 Contexte de l'étude

1.1 Méthodologie

L'objectif principal du présent chapitre est de déterminer, de manière simplifiée, l'effet de l'irradiation du combustible sur certaines caractéristiques du matériau susceptibles d'affecter son comportement à la dissolution. Dans ce but, des calculs de simulation sont réalisés à l'aide du code d'évolution neutronique PRODHEL récemment adapté aux RNR [151].

La détermination de l'évolution sous irradiation des concentrations élémentaires d'un combustible nucléaire est complexe. Elle doit prendre en compte la production de nouveaux isotopes issus des réactions de fission et de captures neutroniques ainsi que la décroissance des nombreux radionucléides présents au sein du combustible. La production de nouveaux isotopes par réaction de fission ou capture neutronique est directement liée aux conditions d'irradiation (flux neutronique, durée d'irradiation) et de fabrication (teneur en plutonium, stœchiométrie, densité) des combustibles.

Dans cette étude, les outils de simulation neutronique permettent dans un premier temps d'évaluer l'évolution des teneurs en plutonium et en produits de fissions d'intérêt (Mo, Ru, Rh, Pd) lors de l'irradiation. Dans un second temps, des microstructures simulées seront générées en intégrant les résultats d'évolution des teneurs en plutonium. Le but est ici de prédire le comportement sous irradiation de la teneur en hétérogénéités des combustibles étudiés. En effet, l'irradiation entraîne la réduction de la présence d'hétérogénéités en consommant le plutonium les constituant. Ce comportement devra ultérieurement servir de base de comparaison avec les oxydes mixtes $U_{1-x}Th_xO_2$ synthétisés pour l'étude expérimentale.

Les microstructures simulées pour différents taux de combustion seront ensuite caractérisées à l'aide de méthodes statistiques afin de mesurer l'évolution de grandeurs d'intérêt (fraction surfacique, distance inter-particulaire, distribution des hétérogénéités). À noter que l'étude réalisée au cours de ce chapitre se base sur une méthode simplifiée de simulation de l'évolution sous irradiation des combustibles MOX de RNR-Na. Le code d'évolution neutronique PRODHEL n'évalue que les effets neutroniques de l'irradiation. Il ne prend pas en compte les phénomènes thermiques et physico-chimiques ayant cours lors de l'irradiation et décrits en première partie du **Chapitre 1**.

1.2 Présentation des combustibles de référence

Deux combustibles de référence irradiés en RNR-Na se différenciant par leur procédé de fabrication et leur taux de combustion en fin d'irradiation ont été retenus pour l'étude de simulation. Ces combustibles sont issus des procédés de fabrication « COCA » et « RNR » décrits lors du **Chapitre 1**. Les combustibles retenus sont de type « cœur externe », c'est-à-dire placés dans les assemblages les plus périphériques du cœur du réacteur. Ils présentent l'enrichissement en plutonium le plus élevé du cœur (jusqu'à 29 % Pu/(U+Pu) contre environ 24 % Pu/(U+Pu) pour les combustibles de cœur interne), condition la plus pénalisante vis-à-vis de leur aptitude à la dissolution.

Outre les évolutions de spécifications, la principale différence entre les procédés RNR et COCA est l'abandon de l'étape de la granulation mécanique du procédé RNR et son remplacement, dans le procédé COCA, par une étape de tamisage/forçage du mélange de poudres d'uranium et de plutonium à travers un tamis de 250 µm [23]. L'objectif est d'améliorer *in fine* l'homogénéité de répartition du plutonium au sein du matériau.

La Figure 20 présente des cartographies des combustibles RNR (Figure 20 (a)) et COCA (Figure 20 (b)) de référence réalisées au LECA/STAR (CEA/IRESNE) à la microsonde (1024 x 1024 , 1 pixel = 1 µm) par K. Hanifi. La microstructure hétérogène des deux types de combustibles apparaît clairement, avec la présence d'hétérogénéités riches en plutonium (ou spots Pu) pouvant atteindre des concentrations locales supérieures à 80 % Pu/(U+Pu).

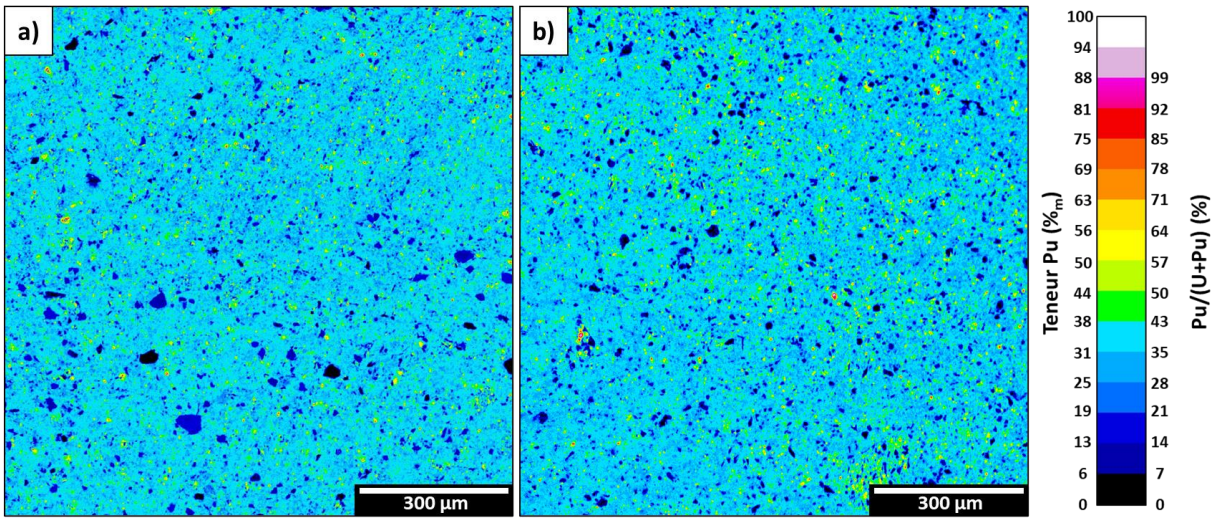


Figure 20 : Cartographies réalisées par microsonde, relatives à la teneur en plutonium : (a) microstructure de référence pour le combustible RNR de référence et (b) microstructure de référence pour le combustible COCA de référence.

2 Simulation de l'évolution élémentaire sous irradiation

Le fonctionnement et l'utilisation du module PRODHEL pour la simulation neutronique de l'évolution élémentaire sous irradiation sont décrits en **Annexe A**. Les résultats des calculs de simulation sont présentés ci-dessous, en particulier la consommation du plutonium par l'action combinée de sa fission sous irradiation et par sa décroissance radioactive ainsi que la production de PF d'intérêt (Mo, Ru, Rh, Pd).

2.1 Évolution des actinides sous irradiation

Le combustible RNR de référence ayant été peu irradié (environ 14 GWj/tMLi) lors de son passage en réacteur, les résultats des simulations avec le code PRODHEL de l'évolution élémentaire au cours de l'irradiation sont présentés uniquement pour le combustible COCA de référence. La Figure 21 présente les résultats de simulation des taux de fission et de combustion obtenus après irradiation pour le combustible COCA de référence selon la cote axiale considérée. Les courbes obtenues ont une forme parabolique proportionnelle à la courbe de la puissance linéique en fonctionnement présentée en **Annexe A** et atteignent un maximum à la cote de 400 MM, représentant ici le plan de flux maximal (PFM). Au PFM, l'irradiation atteint pour le combustible COCA un taux de fission de 11,22 at.%, équivalent à un taux de combustion de 104,7 GWj/tMLi. Le rapport de conversion pour ce combustible est alors de 9,33 GWj/tMLi pour 1 at.% fissionné, soit une valeur légèrement plus faible que les 9,65 GWj/tMLi par at.% fissionné reportés par Bailly *et. al* [19].

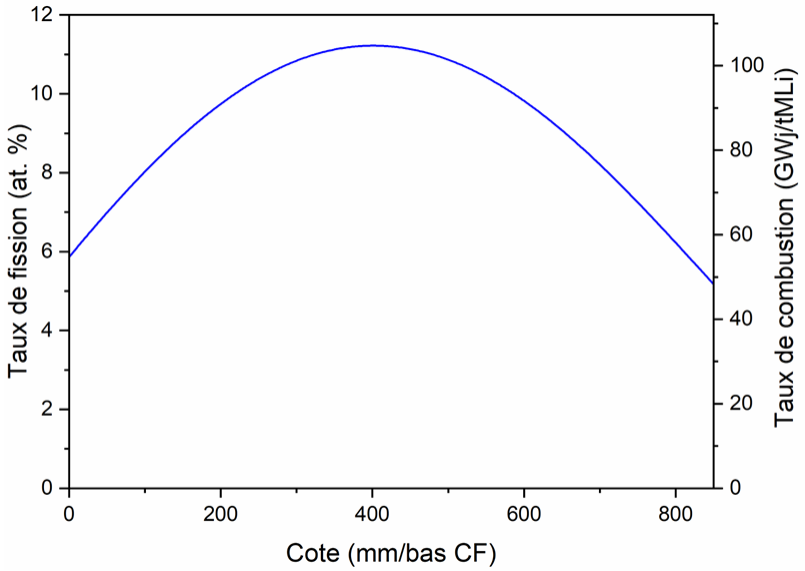


Figure 21 : Simulation des taux de fission (en at.%) et taux de combustion (en GWj/tMLi) après irradiation pour le combustible COCA de référence en fonction de la cote (en mm/bas de la colonne fissile).

L'irradiation consomme l'uranium et le plutonium présents dans le combustible par fission des isotopes fissiles. La Figure 22 (a) présente l'évolution pour le combustible COCA de référence de la teneur massique en U et Pu au PFM tandis que l'évolution de la teneur massique en U et Pu est donnée sur la Figure 22 (b) selon la cote de l'aiguille fissile après irradiation. Trois étapes distinctes sont visibles sur la Figure 22 (a). La première étape, d'une durée d'environ 1880 jours, correspond à la période s'écoulant entre la fabrication et le début de l'irradiation du combustible. La décroissance de l'uranium est négligeable du fait de la très longue période de son isotope majoritaire ^{238}U (4,5 milliards d'années). Tous les isotopes du plutonium, sauf l'isotope ^{241}Pu, se désintègrent selon un mode de décroissance alpha. Concernant l'isotope ^{241}Pu, son mode de décroissance radioactive (béta) de très courte période (14,4 ans), comparée à celles des autres isotopes, conduit à l'accumulation de ^{241}Am dans le combustible. La seconde étape est la période d'irradiation qui dure environ 1170 jours. Les isotopes fissiles sont alors consommés et les produits de fission créés. Enfin, la troisième étape, à partir de 3050 jours environ, correspond à la décroissance des radionucléides lors de l'entreposage après irradiation du combustible.

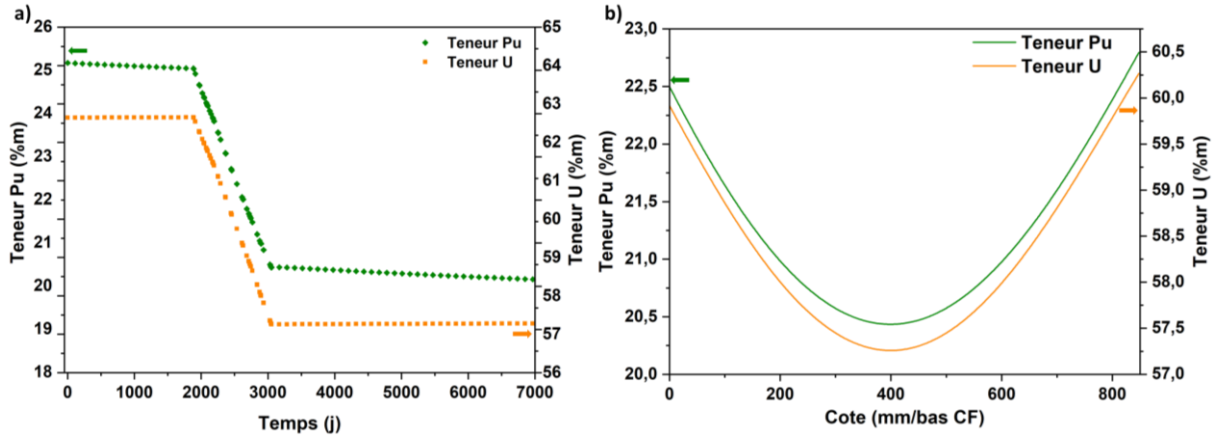


Figure 22 : Simulations de (a) l'évolution (avant, pendant et après irradiation) au PFM des teneurs massiques en U et en Pu pour le combustible COCA de référence et (b) l'évolution de la teneur en fonction de la cote à la date de fin d'irradiation.

En Figure 23 est tracée l'évolution de la teneur moyenne en plutonium en fonction du taux de combustion (en GWj/tMLi) atteint en fin d'irradiation. La forte linéarité ($R^2 > 0,999$) de cette courbe montre la faible influence de la décroissance du plutonium au cours de l'irradiation (étape 2) sur la teneur finale en plutonium. La teneur moyenne en plutonium est directement liée au taux de combustion atteint à un moment donné. Il est donc possible de relier une teneur moyenne en plutonium donnée à un taux de combustion spécifique.

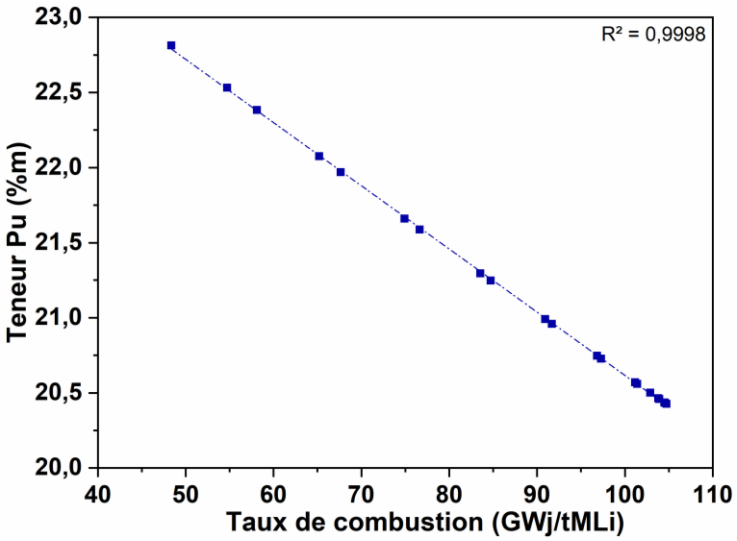


Figure 23 : Teneur massique en plutonium en fonction du taux de combustion (GWj/tMLi) atteint en fin d'irradiation pour le combustible COCA de référence.

2.2 Production d'éléments platinoïdes et de molybdène

Le modèle PRODHEL est également capable de simuler la production sous irradiation et la décroissance des produits de fission. Les teneurs de PFs d'intérêt (Mo, Ru, Rh, Pd) à introduire pour cette thèse dans les futurs oxydes mixtes hétérogènes modèles peuvent alors être directement déduites des calculs de simulation. La Figure 24 (a) présente les résultats de simulation de la teneur massique après irradiation des éléments (Mo, Ru, Rh, Pd) en fonction de la cote pour le combustible COCA de référence. La Figure 24 (b) montre l'évolution de la teneur massique en PFs d'intérêt en fonction de la durée d'irradiation. En fin d'irradiation, les teneurs sont relativement faibles et ne dépassent 1 %m au PFM pour aucun élément considéré. La somme des teneurs des PFs d'intérêt atteint 2,7 %m, soit environ 6,8 %mol, au PFM pour un taux de combustion de 104,7 GWj/tMLi.

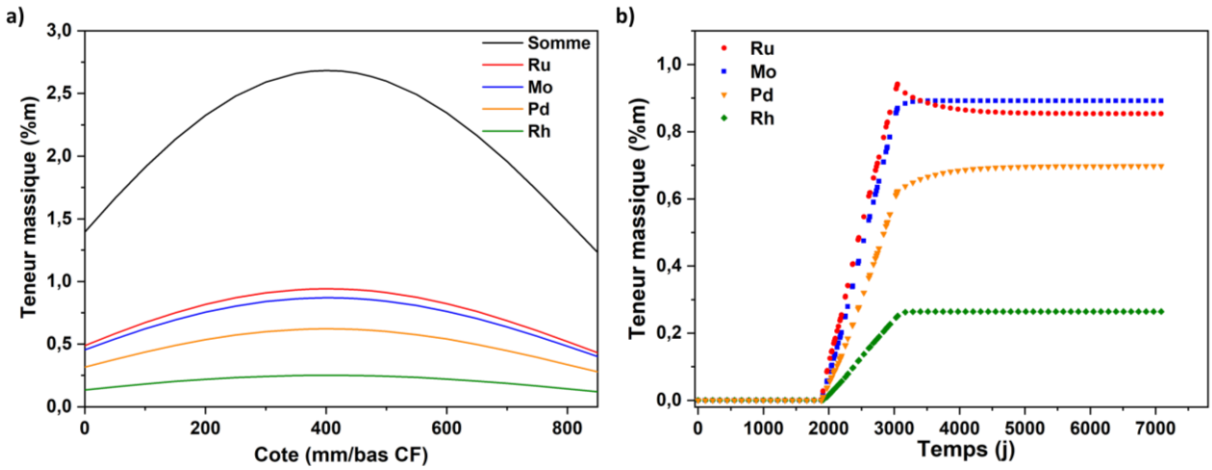


Figure 24 : Simulations de (a) les teneurs massiques en Mo, Ru, Rh et Pd selon la cote pour le combustible COCA de référence à 104,7 GWj/tMLi et (b) l'évolution (avant, pendant et après irradiation) des teneurs massiques en Mo, Ru, Rh et Pd pour le combustible COCA de référence.

Cependant, après irradiation, les teneurs des PFs d'intérêt évoluent légèrement. En particulier, la teneur en ruthénium diminue légèrement après l'irradiation en raison de la décroissance radioactive de ^{106}Ru qui forme l'isotope ^{106}Rh par désintégration β^- puis le ^{106}Pd stable (équation (23)). Les concentrations des PFs d'intérêt se stabilisent après environ 1000 jours, soit une durée inférieure à la durée d'entreposage avant retraitement des combustibles MOX de RNR-Na.

$$^{106}Ru \xrightarrow{\beta^-,\ T\,1/2\ =374\,j} {}^{106}Rh \xrightarrow{\beta^-,\ T\,1/2\ =\ 30\,s} {}^{106}Pd \qquad (23)$$

Le Tableau 2 regroupe pour le combustible COCA de référence les teneurs relatives en Mo, Ru, Rh et Pd et la production totale de ces PFS après atteinte de l'équilibre séculaire. Ces rapports massiques étant destinés à être utilisés comme base pour la synthèse d'oxydes modèles, la question de leur pertinence peut se poser. Les produits de fission étudiés lors de ce travail étant d'intérêt pour étudier l'influence des inclusions métalliques [9] sur la dissolution [12] . Deux raisons principales pourraient limiter la représentativité des rapports massiques reportés dans le Tableau 2. D'abord, le molybdène est connu pour exister sous forme métallique et sous forme d'oxyde intégré à la solution solide de $(U,Pu)O_2$ dans le combustible usé. La proportion relative entre le molybdène oxyde et métallique dépend alors de la pression partielle en dioxygène [8,9,152,153]. Ensuite, des auteurs comme Parrish *et al.* [28–30,154] ont caractérisé des combustibles MOX fortement irradiés en spectre rapide jusqu'à 13,7 at.% et ont observé la présence de particules très riches en palladium (jusqu'à 60-80 %m) dont le comportement pourrait différer sensiblement de celui des autres inclusions métalliques.

Cependant, les combustibles étudiés sont tous sous-stœchiométriques et l'on peut s'attendre à voir le molybdène surtout présent sous la forme d'inclusions métalliques. De plus, les particules riches en palladium ne représentent qu'une faible proportion (≈ 6%) des inclusions métalliques et leur influence sur la dissolution est probablement mineure par rapport à celle des inclusions métalliques principales [64]. Devant ces considérations, un rapport massique de 30 %mol de Mo, 35 %mol de Ru, 10 %mol de Rh et 25 %mol de Pd a été retenu comme cible de présence relative dans la microstructure des futurs oxydes mixtes hétérogènes modèles.

Tableau 2 : Teneurs relatives des éléments d'intérêt par rapport à la somme de (Mo, Ru, Rh, Pd) après stabilisation à 6,8 %mol au PFM pour le combustibles COCA de référence.

Mo/tot (%)	Ru/tot (%)	Rh/tot (%)	Pd/tot (%)	Somme (%mol)
32,5	35	9,5	23	6,8

3 Caractérisation de l'hétérogénéité cationique des combustibles de référence

Comme exposé lors de l'étude bibliographique, la simple détermination des fractions surfaciques occupées par les hétérogénéités ne suffit pas pour décrire une microstructure de type matrice-inclusion. D'autres méthodes d'analyse doivent être utilisées afin de décrire les microstructures étudiées. En premier lieu, l'analyse du réseau de Delaunay des microstructures de référence doit permettre la description du type de mélange matrice-inclusion et l'obtention de données quantitatives telles que la distance moyenne entre les hétérogénéités. Ensuite, l'analyse géostatistique est réalisée afin d'évaluer la distance de corrélation, ou portée, entre les hétérogénéités, c'est-à-dire « l'échelle » du phénomène étudié (ici la répartition des hétérogénéités riches en plutonium). Il convient ensuite de vérifier l'isotropie des microstructures hétérogènes.

3.1 Analyse du réseau de Delaunay des microstructures de référence

L'étude quantitative des microstructures de référence présentées en Figure 20 peut être réalisée par l'analyse des réseaux de Delaunay selon la méthode décrite lors de l'étude bibliographique. La méthodologie d'obtention du réseau de Delaunay est illustrée sur la Figure 25. La micrographie initiale (Figure 25 (a)) est binarisée selon le seuil de dissolution de 40 % Pu/(U+Pu) (Figure 25 (b)) puis les hétérogénéités sont réduites au seul pixel correspondant à leur centre de masse (Figure 25 (c)) qui deviendra ensuite le sommet de plusieurs triangles du réseau de Delaunay (Figure 25 (d)) dont les côtés définissent des distances entre particules proches voisines.

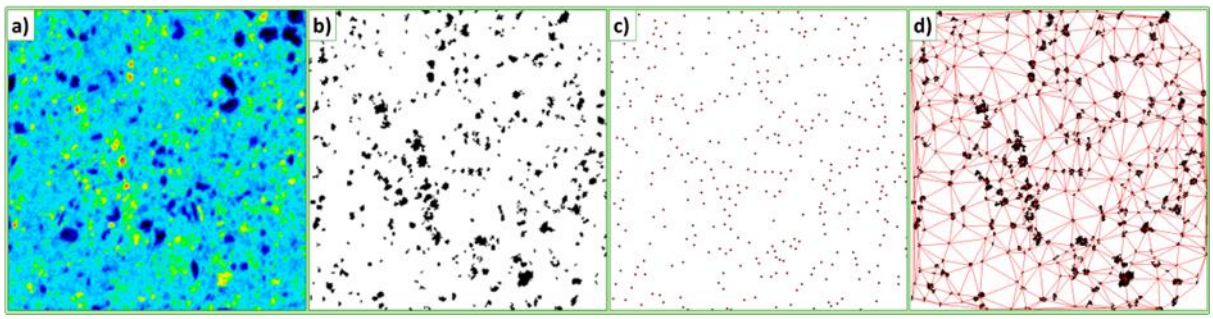


Figure 25 : Méthode de construction du réseau de Delaunay avec (a) la micrographie initiale, (b) le seuillage matrice/inclusions, (c) la cartographie des centres de masse des inclusions et (d) le réseau de Delaunay.

La moyenne des distances entre les centres de masse des particules est alors la moyenne des longueurs de chaque segment du réseau de Delaunay. Cependant, cette valeur correspond à la distance entre les centres de masses des particules et n'a que peu de sens physique pour l'étude de la dissolution car elle ne prend pas en compte la taille des particules. Elle ne rend donc pas compte du

fait que l'éloignement correspond à la distance entre les périphéries des particules (et non entre leurs barycentres). Deux particules collées l'une à l'autre auraient alors une distance de Delaunay égale à la somme de leurs rayons. Par commodité, la distance inter-particulaire moyenne d_{moy} sera donc définie comme la soustraction à la distance moyenne de Delaunay $d_{Delaunay}$ de la longueur de deux rayons moyens des particules (R_1 et R_2), soit du diamètre moyen D_{moy} des particules de la microstructure étudiée, c'est-à-dire [155] :

$$d_{moy} = d_{Delaunay} - (R_1 + R_2) = d_{Delaunay} - D_{moy} \quad (24)$$

La mesure du désordre de surface de Delaunay AD_{Del} s'effectue ensuite à l'aide de l'équation (25). Le désordre de surface qualifie le type de motif créé par la microstructure. Il est calculé à l'aide de la surface moyenne des triangles du réseau de Delaunay (S_{Del}) et de l'écart-type de leur surface (σ_A).

$$AD_{Del} = 1 - \left(1 + \frac{\sigma_A}{S_{Del}}\right)^{-1} \quad (25)$$

La fraction surfacique occupée par les hétérogénéités, leur nombre par unité de surface et leur diamètre moyen ainsi que les mesures de distance inter-particulaire moyenne et de désordre de surface obtenues grâce au réseau de Delaunay des combustibles de référence sont reportés dans le Tableau 3. Le combustible RNR présente une fraction surfacique occupée par les hétérogénéités plus importante que le combustible COCA, à respectivement 7,6 contre 5,4 %surfacique. Le nombre d'hétérogénéités par unité de surface étant similaire pour les deux microstructures étudiées, la différence provient alors du diamètre moyen des spots, plus élevé pour le combustible RNR de référence. Cette différence se traduit logiquement par une distance inter-particulaire moyenne plus faible pour une même densité de particules. Les deux combustibles présentent un désordre de surface proche de la valeur proposée par Bray *et al.* [93] pour décrire un mélange aléatoire désordonné. Les valeurs obtenues de AD_{Del} légèrement supérieures aux valeurs attendues, au sens de Bray *et al.*, traduisent un mélange faiblement aggloméré.

Tableau 3 : Fractions surfaciques occupées par les hétérogénéités, densités surfaciques, diamètres moyens des hétérogénéités, distances inter-particulaires moyennes et désordres de surface mesurés et attendus (d'après Bray et al. *[93]) pour les combustibles RNR et COCA de référence.*

	Fraction surfacique (%surf)	Spots/mm²	D_{moy} (µm)	d_{moy} (µm)	AD_{Del}	AD_{Del} attendu
RNR	7,6	4620	4,1 ± 0,1	13,1 ± 0,2	0,472 ± 0,004	0,428
COCA	5,4	4640	3,2 ± 0,1	17,0 ± 0,2	0,468 ± 0,005	0,439

3.2 Caractérisation par analyse géostatistique

L'analyse géostatistique du mélange est basée sur la construction puis l'étude d'un semivariogramme tel que décrit lors du **Chapitre 1**. Les microstructures de type matrice-inclusion sont alors considérées comme des fonctions aléatoires dans l'espace dont la variable aléatoire est la teneur locale en plutonium. L'analyse du réseau de Delaunay des microstructures des combustibles de référence a montré qu'elles sont très proches d'un mélange parfaitement aléatoire de particules incluses dans la matrice. Il est alors possible de construire les semivariogrammes associées à ces microstructures.

La Figure 26 présente les semivariogrammes obtenus selon les axes X, horizontal, et Y, vertical, pour les microstructures de référence. Pour les deux combustibles étudiés, les valeurs de semivariance augmentent rapidement avant d'atteindre un palier à partir duquel la variation de la semivariance ne représente plus que des fluctuations statistiques. Un tel comportement est caractéristique d'un mélange aléatoire désordonné dont l'échelle réelle, ou portée, correspond à l'atteinte du palier, celui-ci représentant la longueur à partir de laquelle la teneur en plutonium de deux pixels n'est plus corrélée. Dans ce cas, deux pixels côte à côte ont de grandes chances d'appartenir à la même phase (matrice ou hétérogénéité) mais la corrélation diminue à mesure qu'augmente la distance entre les pixels.

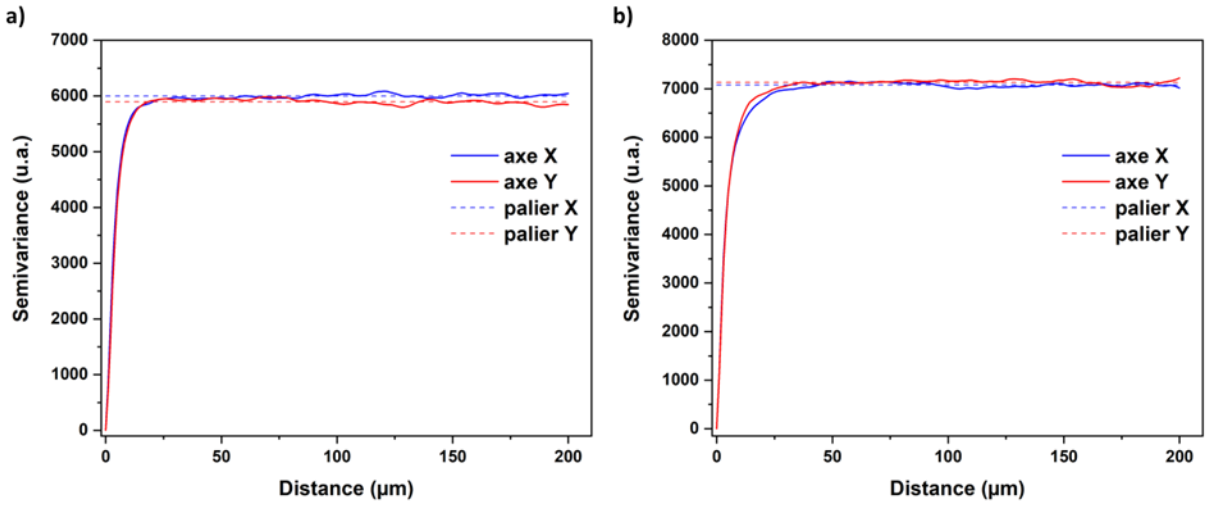


Figure 26 : Semivariogrammes en X (horizontal) et en Y (vertical) obtenus pour le (a) combustible RNR de référence et (b) combustible COCA de référence.

Le Tableau 4 regroupe les valeurs de portée et d'isotropie calculées à partir des semivariogrammes présentés sur la Figure 26. La portée représente la distance à partir de laquelle la semivariance atteint 95% de la valeur du plateau tandis que l'isotropie est calculée en divisant la plus petite (entre les axes

X et Y) moyenne de variance par la plus grande, tel que défini par Benito *et al.* [156]. Dans les deux cas, les semivariogrammes sont quasiment identiques selon les axes horizontaux et verticaux et leur mesure d'isotropie est très proche de 1. Les répartitions des teneurs en plutonium au sein des deux combustibles peuvent alors bien être assimilées à une fonction aléatoire dans l'espace et respectent toutes les conditions d'utilisation de la théorie géostatistique. Enfin, la portée du mélange est similaire pour les deux combustibles bien que légèrement plus faible pour le combustible RNR de référence. Il est intéressant de constater que la portée des semivariogrammes est, dans les deux cas, très proche de la valeur de distance inter-particulaire moyenne calculées lors du paragraphe précédent (voir Tableau 3). Cette proximité découle de l'absence de mécanisme à grande échelle structurant la répartition et la distribution des hétérogénéités.

Tableau 4 : Portée effective et isotropie des combustibles RNR et COCA de référence. L'isotropie est mesurée en divisant la moyenne de semivariance la plus faible par la plus élevée des axes X et Y, tel qu'expliqué par Benito et al. *[156].*

	Portée (µm)	Isotropie
RNR	12	0,984
COCA	17	0,991

3.3 Conclusion de la caractérisation des combustibles de référence

La caractérisation par analyse géostatistique et par génération du réseau de Delaunay des combustibles RNR et COCA de référence fournit des données intéressantes sur leur microstructure. Ces combustibles peuvent être assimilés à des microstructures de type matrice-inclusion dont les inclusions sont réparties aléatoirement de manière isotrope et avec un mélange de qualité (bonne dispersion et bonne distribution des hétérogénéités riches en plutonium).

Les deux combustibles de référence diffèrent cependant légèrement. En effet, le combustible RNR présente une fraction surfacique occupée par les hétérogénéités plus importante malgré une teneur en plutonium légèrement plus faible. Cette fraction surfacique supérieure trouve son origine dans un diamètre moyen plus important des hétérogénéités et une distance inter-particulaire moyenne plus faible que celle observée pour le combustible COCA de référence. Ces différences sont également observées lors de l'analyse géostatistique. Ces caractéristiques seront évaluées lors de la synthèse de matériaux oxydes mixtes hétérogènes $U_{1-x}Th_xO_2$ modèles puis lors de l'étude de leur dissolution, respectivement dans les **Chapitres 3** et **4** de ce manuscrit.

4 Simulation de l'évolution de l'hétérogénéité sous irradiation

Suite à la simulation de l'évolution neutronique sous irradiation des combustibles et à la caractérisation de leur microstructure avant irradiation, il est désormais possible de simuler leur évolution microstructurale au cours de l'irradiation. En effet, les résultats obtenus à l'aide du module PRODHEL correspondent à une évolution de teneur moyenne des éléments présents au sein du combustible. Les concentrations élémentaires sont donc considérées égales en tout point d'une cote donnée de l'aiguille considérée. Cependant, les combustibles pris en compte pour cette étude possèdent une microstructure présentant des hétérogénéités cationiques avec des surconcentrations locales en plutonium [6] (voir **Chapitre 1**). L'évolution des concentrations en plutonium diffère alors localement de l'évolution moyenne pour une cote de l'aiguille combustible. La prise en compte de l'hétérogénéité cationique requiert une étape supplémentaire de simulation qui doit permettre de simuler le comportement sous irradiation des hétérogénéités insolubles à partir de l'évolution locale des concentrations en plutonium.

4.1 Évolution de la surface occupée par les hétérogénéités riches en plutonium au cours de l'irradiation

La méthodologie utilisée pour cette étape de simulation est issue de la méthodologie développée par Bouloré *et al.* [157]. Celle-ci repose sur le calcul d'une fonction de transfert de l'évolution de la teneur en plutonium pour une teneur initiale et des conditions d'irradiation données. Il est alors possible de simuler l'évolution de la concentration en plutonium en chaque point d'une micrographie quantitative en modifiant la valeur des niveaux de gris de chaque pixel. L'oxyde $(U,Pu)O_2$ étant considéré insoluble à partir d'une teneur en plutonium environ égale à 35 %m, chaque pixel des microstructures simulées sera ensuite assimilé à un point de l'espace soluble ou insoluble par seuillage de l'image.

La Figure 27 regroupe des exemples de fonctions de transfert pour le combustible COCA de référence calculées pour différents taux de combustion. La fonction de transfert est calculée en prenant en compte la production et la consommation de plutonium. La production de ^{239}Pu est issue de la capture d'un neutron par de l'uranium ^{238}U (qui produit du ^{239}Np par désintégration β^-, puis du ^{239}Pu par une nouvelle désintégration β^- du ^{239}Np). Les autres isotopes du plutonium sont produits par captures neutroniques successives à partir du ^{239}Pu. Parmi les isotopes du plutonium produits, seul le ^{241}Pu décroit par désintégration β^- pour former du ^{241}Am. Les autres isotopes du plutonium se transforment par désintégration alpha. La consommation progressive du plutonium pour les fortes teneurs se traduit par un aplanissement progressif de la fonction de transfert lorsque le taux de combustion augmente. Ainsi, après un séjour en réacteur conduisant à une irradiation de 120 GWj/tMLi, tous les pixels présentant une concentration initiale en Pu inférieure à 50 %m sont considérés comme solubles car passés sous le seuil d'insolubilité.

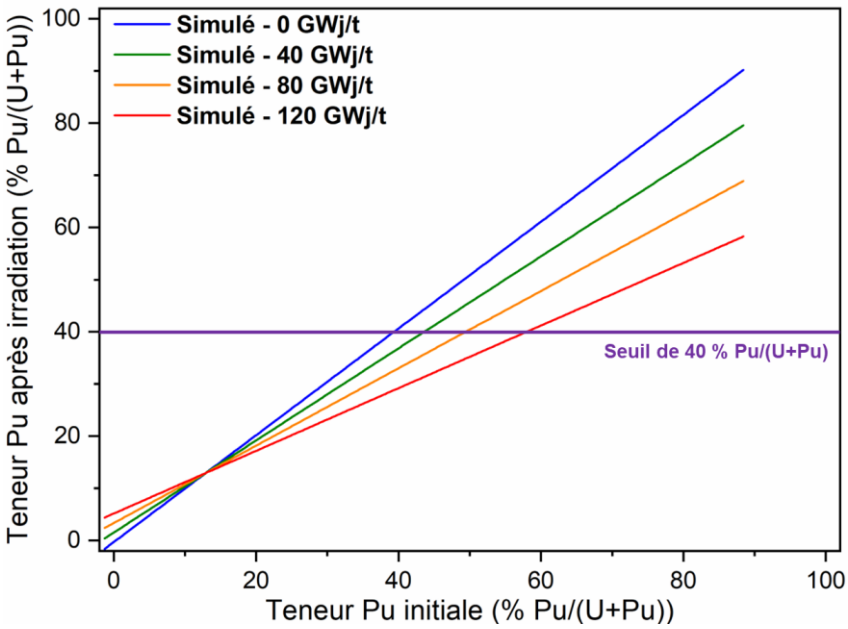


Figure 27 : Teneur massique en plutonium après irradiation selon la teneur massique initiale pour différents taux de combustion simulés pour le combustible COCA de référence.

Le seuillage de la microstructure COCA de référence (Figure 20 (b)) après application des fonctions de transfert présentées sur la Figure 27 permet de simuler l'évolution de la microstructure au cours de l'irradiation. L'évolution pour des taux de combustion allant de 0 à 140 GWj/tMLi pour le combustible COCA de référence est reportée sur la Figure 28. Sur cette figure, tous les pixels noirs sont considérés comme insolubles lors du procédé de retraitement tandis que les pixels blancs correspondent à des endroits qui se dissoudront. Par la suite, le caractère insoluble d'une zone de l'espace, associé à une teneur en plutonium supérieure à 35 %m, sera utilisé pour définir les hétérogénéités. La microstructure

de ces combustibles est alors associée à une microstructure de type matrice-inclusion avec une matrice majoritaire soluble et des inclusions minoritaires insolubles riches en plutonium.

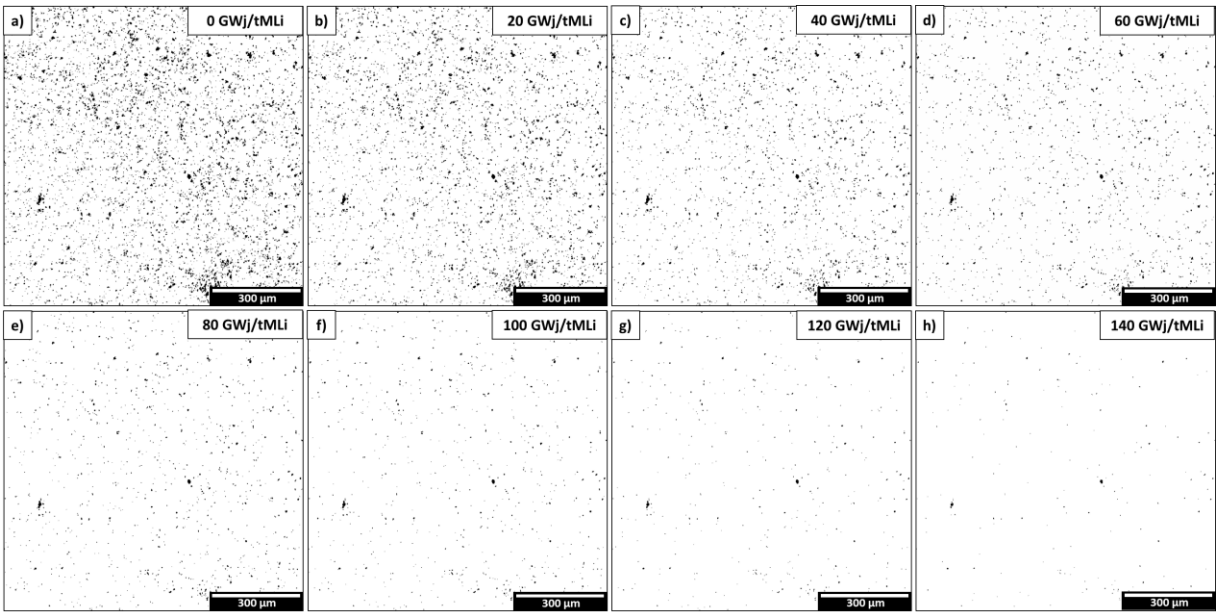


Figure 28 : Évolution de la présence d'inclusions insolubles de plutonium dans le combustible COCA de référence pour un taux de combustion simulé de (a) 0 GWj/tMLi, (b) 20 GWj/tMLi, (c) 40 GWj/tMLi, (d) 60 GWj/tMLi, (e) 80 GWj/tMLi, (f) 100 GWj/tMLi, (g) 120 GWj/tMLi et (h) 140 GWj/tMLi.

4.2 Estimation des incertitudes de mesure de la fraction surfacique occupée par les hétérogénéités

L'estimation des fractions surfaciques est à chaque fois réalisée pour une micrographie unique, empêchant l'estimation « classique » des incertitudes à l'aide de méthodes statistiques basées sur la répétition des mesures. Cependant, les microstructures étudiées sont assimilables à des fonctions aléatoires stationnaires ergodiques, c'est-à-dire que la teneur moyenne mesurée pour une surface donnée tendra vers la teneur moyenne réelle pour une surface suffisamment grande, introduisant ainsi la notion de représentativité. Concrètement, cela veut dire qu'il est possible de découper un échantillon en plusieurs échantillons différents assimilés à une mesure unique du motif de la microstructure tel que décrit par Lantuéjoul [85] et présenté dans le **Chapitre 1**.

Les microstructures réelles et simulées sont alors découpées en surfaces plus petites dont on mesure la variance des fractions surfaciques moyennes pour une taille donnée. L'évolution de la variance des fractions surfaciques moyennes mesurées pour des volumes d'arête *a* croissante pour la microstructure du combustible COCA de référence est présentée sur la Figure 29.

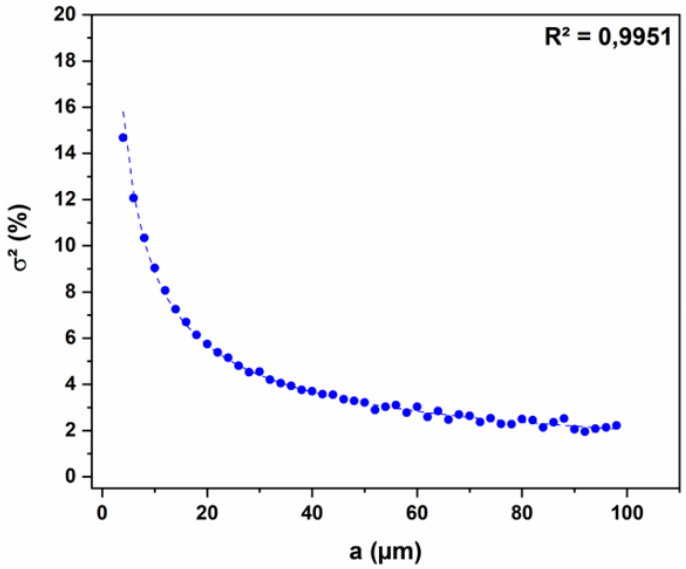


Figure 29 : Évolution de la variance entre les fractions surfaciques moyennes selon l'arête a des sous-volumes de la microstructure du combustible COCA de référence.

D'après Kanit *et al.* [89,90], lorsqu'une microstructure est ergodique, c'est-à-dire lorsque l'échelle d'observation est supérieure à l'échelle du phénomène, alors sa variance évolue en fonction de la surface mesurée selon une loi puissance de la forme :

$$\sigma^2 = k.S_i^{\alpha} \quad (26)$$

Où σ^2 est la variance attendue ; k est une constante ; S_i est la surface considérée et α est le coefficient d'évolution de la variance.

Il est alors possible d'extrapoler la valeur attendue de variance pour une surface égale à la surface de la micrographie réelle considérée. Le Tableau 5 regroupe les valeurs d'incertitudes relatives attendues pour des micrographies de 1024 x 1024 µm² de type COCA, réelles ou simulées. Les incertitudes relatives attendues sont à chaque fois inférieures à 1 %, signe de la grande représentativité des micrographies considérées par rapport à la microstructure des combustibles de référence.

Tableau 5 : Coefficient de détermination d'une régression puissance et incertitude relative attendue de mesure de la fraction surfacique occupée par les hétérogénéités pour différentes microstructures de type COCA.

Micrographies	R^2 de la loi de puissance	Incertitude relative attendue (%)
COCA – 0 GWj/tMLi	0,995	0,9
COCA – 40 GWj/tMLi	0,993	0,4
COCA – 80 GWj/tMLi	0,988	0,2
COCA – 120 GWj/tMLi	0,983	0,1

L'estimation des incertitudes de mesure de la fraction surfacique occupée par les hétérogénéités sera réalisée de la même manière pour chaque valeur de fraction surfacique présentée au cours du manuscrit. Leur détermination permet de valider ou non la représentativité d'un échantillon et donc de conclure quant à sa qualité en tant qu'information utile à l'analyse.

4.3 Analyse des microstructures simulées

Une fois les microstructures simulées et l'incertitude sur les teneurs en hétérogénéités estimées, il est possible d'étudier l'évolution au cours de l'irradiation des fractions surfaciques, des diamètres moyens des hétérogénéités et des distances inter-particulaires précédemment calculées. À partir des microstructures présentées en Figure 28, les Figure 30 (a) et Figure 30 (b) soulignent respectivement l'évolution de la fraction surfacique occupée par les hétérogénéités et leur diamètre moyen en fonction du taux de combustion pour les micrographies simulées.

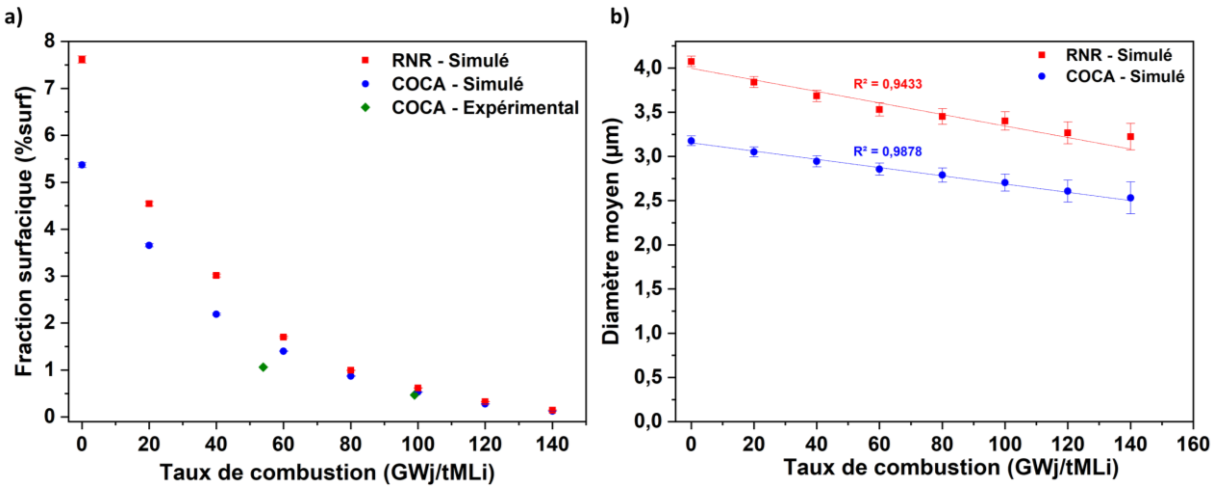


Figure 30 : (a) Évolution de la surface occupée par les hétérogénéités insolubles pour les combustibles de référence RNR et COCA accompagnée de données expérimentales pour le combustible COCA et (b) évolution du diamètre moyen des hétérogénéités au cours de l'irradiation pour les combustibles de référence.

Assez logiquement, la consommation du plutonium lors de l'irradiation entraîne la réduction de la fraction surfacique occupée par les hétérogénéités. Cette diminution est associée à une disparition de certaines hétérogénéités et à une réduction du diamètre moyen des hétérogénéités restantes. Le combustible de fabrication RNR de référence affiche une surface occupée par les hétérogénéités plus importante, traduisant une taille moyenne plus grande des hétérogénéités.

Dans les deux cas, la diminution du diamètre des hétérogénéités est linéaire et relativement faible. La différence de surface occupée entre les deux combustibles diminue fortement jusqu'à devenir quasiment nulle à fort taux de combustion (au-delà de 80 GWj/tMLi). Les valeurs de simulation

diffèrent légèrement des valeurs obtenues lors de la caractérisation de combustibles COCA irradiés (Figure 30 (a)). Cette différence provient probablement de phénomènes non pris en compte lors de la simulation tels que la diffusion thermique ou l'apparition de produits de fission influençant la microstructure des combustibles irradiés.

Les réseaux de Delaunay des microstructures simulées ont également été déterminés. L'évolution de la distance inter-particulaire moyenne pour les combustibles de référence est présentée en fonction du taux de combustion (Figure 31 (a)) et de la fraction surfacique en hétérogénéités (Figure 31 (b)). Comme attendu, la disparition des hétérogénéités de plus basse teneur en plutonium (et dans une moindre mesure la diminution de la taille moyenne des hétérogénéités restantes) conduit mécaniquement à augmenter la distance inter-particulaires avec le taux de combustion.

Cet effet est encore plus visible lorsqu'on trace la variation de la surface occupée par les hétérogénéités en fonction de leur fraction surfacique (Figure 31 (b)). Une telle variation est caractéristique d'un système diphasique de type matrice-inclusion [155,158,159]. Elle s'explique par le fait qu'à l'approche d'une fraction surfacique égale à 0, la moindre inclusion retirée augmente significativement la distance entre deux inclusions là où dans une microstructure présentant un nombre important d'inclusions la suppression de l'une d'entre elles ne modifie que très peu la distance entre ses proches voisines.

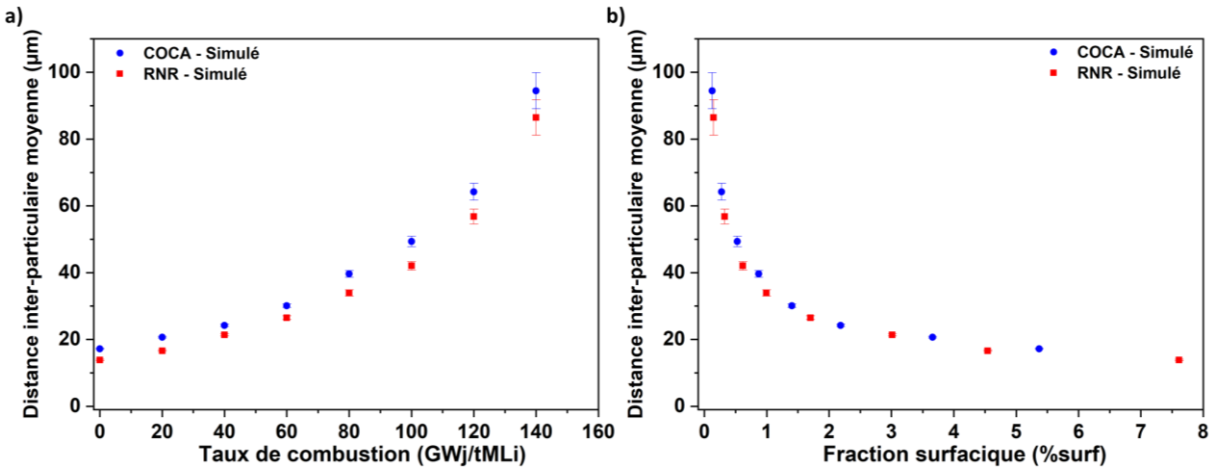


Figure 31 : Distance inter-particulaire moyenne en fonction (a) du taux de combustion et (b) de la teneur surfacique observée en hétérogénéités pour les combustibles de référence.

L'utilisation de la triangulation de Delaunay présente ainsi l'avantage de fournir un moyen de quantifier les différences entre des microstructures hétérogènes et de relier les indicateurs ainsi évalués à des phénomènes physiques. Dans notre cas, l'irradiation entraîne une disparition des hétérogénéités, elle-même liée à un accroissement de la distance entre hétérogénéités. Il existe donc

un lien direct entre un phénomène structurant pour le combustible, l'irradiation, et une conséquence microstructurale de ce phénomène, à savoir la disparition des hétérogénéités. Elle sera également déterminée pour les oxydes mixtes $(U,Th)O_2$ hétérogènes qui serviront de modèle au combustible MOX irradié lors de l'étude expérimentale.

5 Conclusion

L'étude de l'évolution sous irradiation de la microstructure de combustibles MOX de réacteurs à neutrons rapides a été réalisée en couplant différentes méthodes de simulation de l'évolution du combustible sous irradiation et de caractérisation de ses hétérogénéités. À partir des données de fabrication (composition élémentaire et isotopique, densité, rapport O/M), des résultats de simulation neutronique de l'évolution des concentrations élémentaires sous irradiation et de la caractérisation de la microstructure des combustibles de référence, des microstructures simulées présentant le comportement sous irradiation des hétérogénéités riches en plutonium ont été produites.

Dans un but de simplification, l'évaluation de l'influence de l'irradiation sur l'évolution de l'hétérogénéité des combustibles de référence ne prend pas en compte nombre de phénomènes susceptibles d'exercer une influence plus ou moins significative sur l'évolution de la microstructure du combustible sous irradiation (les phénomènes d'origine thermique tels que la diffusion thermique des éléments, leur interdiffusion sous l'effet du gradient thermique présent en réacteur ou la restructuration du combustible apparaissant à très forte puissance, les dommages d'irradiation ou encore la création sous irradiation des produits de fission). Cette démarche est une première étape pour étudier les conséquences sur le comportement à la dissolution de l'évolution sous irradiation des combustibles MOX irradiés en RNR.

L'étude expérimentale menée sur des solides $(U,Th)O_2$ hétérogènes modèles présentée au cours des prochains chapitres vise à reproduire au mieux les conséquences de l'irradiation décrits au cours de ce chapitre. En particulier, la réduction de la fraction surfacique occupée par les hétérogénéités riches en plutonium sera la principale spécificité évaluée pour les composés hétérogènes modèles. L'influence sur la dissolution de la production de produits de fission (Mo, Ru, Rh et Pd) formant des inclusions métalliques fera également l'objet d'une étude expérimentale spécifique.

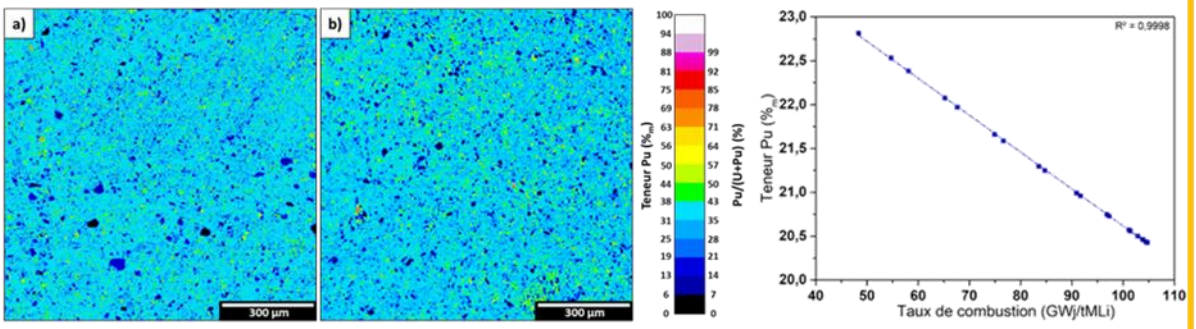
Le Tableau 6 liste ainsi les caractéristiques des combustibles MOX étudiées lors de l'étude de leur évolution sous irradiation considérées comme les plus importantes vis-à-vis du comportement des solides à la dissolution. Ces caractéristiques serviront de base de comparaison pour déterminer la représentativité des composés modèles $U_{1-x}Th_xO_2$.

Tableau 6 : Principales caractéristiques d'intérêt des combustibles de référence étudiés.

Caractéristique	Pastilles Phénix
Densité du matériau ($D_{géo}/D_{th}$)	0,92 - 0,95
Qualité du mélange	Bonne dispersion et distribution, isotrope
Taille moyenne hétérogénéités	2,5 – 4 µm
Surface occupée par les hétérogénéités	≈ 0-8 %surf
Distance inter-particulaire	10 – 100 µm
Teneur en inclusions métalliques (Mo, Ru, Rh, Pd)	6,8 %mol pour un TC de 105 GWj/tMLi
% M/tot (M = Mo, Rh, Rh, Pd)	Mo : 30 %m Ru : 35 %m Rh : 10 %m Pd : 25 %m

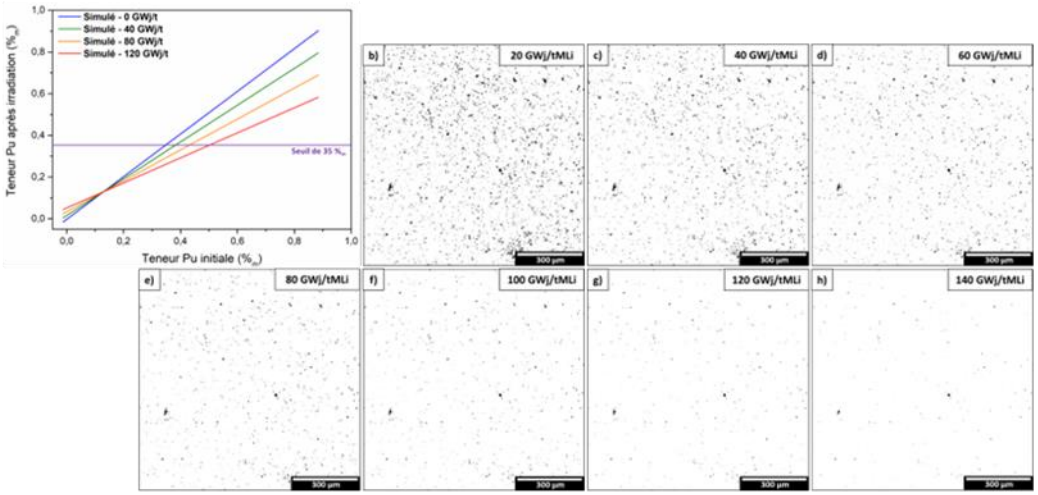
Résumé du chapitre

- Simulation de l'évolution élémentaire sous irradiation



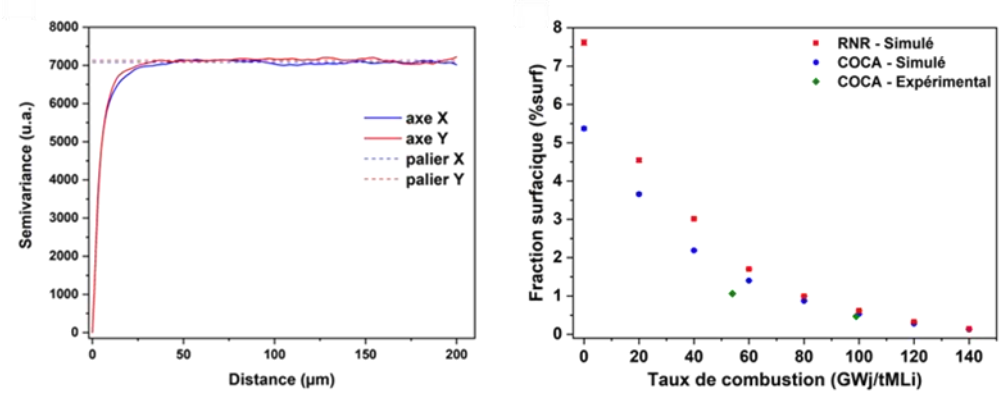
→ Les MOX hétérogènes voient leur teneur en Pu diminuer avec l'irradiation

- Simulation de l'évolution sous irradiation



→ La consommation du plutonium réduit la teneur en hétérogénéités

- Analyse des microstructures simulées



→ La géostatistique et le réseau de Delaunay sont utilisées pour déterminer l'évolution sous irradiation des microstructures simulées

Chapitre 3 : Synthèse et caractérisation d'oxydes mixtes hétérogènes modèles du comportement sous irradiation de MOX de RNR-Na

1 Introduction

Comme mentionné dans le chapitre précédent, l'irradiation de combustibles MOx de RNR-Na entraîne la consommation du plutonium et la production de certains produits de fission sous forme d'inclusions métalliques (Mo, Ru, Rh et Pd). La consommation du plutonium entraîne la réduction de la fraction surfacique occupée par les hétérogénéités insolubles, dont la teneur en plutonium est supérieure au seuil d'insolubilité. L'objectif du présent chapitre concerne la fabrication de pastilles d'oxydes mixtes hétérogènes $U_{1-x}Th_xO_2$ modèles de ce comportement. Les pastilles d'oxydes mixtes hétérogènes $U_{1-x}Th_xO_2$ devront représenter la réduction de la surface occupée par les hétérogénéités avec le taux de combustion. Le thorium est ici utilisé comme élément substituant du plutonium en raison de comportements chimiques proches lors des études de dissolution (voir **Chapitre 1**). Les échantillons modèles devront présenter une hétérogénéité de répartition des teneurs en uranium et en thorium conduisant à une microstructure de type matrice-inclusions proche de celle observée au **Chapitre 2** pour les combustibles de référence.

Les choix opérés pour la fabrication des oxydes mixtes $U_{1-x}Th_xO_2$ hétérogènes modèles proviennent de la nécessité de simplifier les systèmes étudiés pour en faciliter l'analyse. La principale simplification opérée lors de la synthèse des oxydes mixtes $U_{1-x}Th_xO_2$ hétérogènes consiste à utiliser plusieurs populations de poudres homogènes censées représenter les différentes phases de la microstructure matrice-inclusion. Ainsi, l'hétérogénéité des oxydes mixtes modèles est obtenue en mélangeant des poudres homogènes de $U_{1-x}Th_xO_2$ dont les teneurs en thorium varient afin de représenter soit une matrice soluble riche en uranium, soit les inclusions insolubles riches en thorium.

Les concentrations des poudres en thorium seront choisies en fonction du phénomène de seuil de solubilité observé pour des oxydes mixtes $U_{1-x}Pu_xO_2$ par Vollath *et al.* [5] autour de 40 % Pu/(U+Pu) et par Zimmer et Merz [60] pour des oxydes mixtes $U_{1-x}Th_xO_2$ autour de 70 % Th/(U+Th). Pour le thorium, Tocino [15] explique ce saut de réactivité par un changement des mécanismes prépondérants pour $x_{Th} > 0,5$. Ainsi, les poudres devant jouer le rôle de la matrice auront une stœchiométrie visée de $U_{0,7}Th_{0,3}O_2$. Les poudres représentant les hétérogénéités auront, elles, une stœchiométrie visée de $U_{0,2}Th_{0,8}O_2$. De plus, certaines pastilles seront fabriquées avec une seconde population d'inclusions de stœchiométrie visée $U_{0,4}Th_{0,6}O_2$ afin d'étudier l'effet de la teneur en thorium sur la durabilité chimique des inclusions riches en thorium.

Les poudres homogènes sont obtenues par synthèse hydroxyde [63], une voie de synthèse dite « humide » présentée lors du **Chapitre 1**. Une fois les poudres d'oxydes mixtes $U_{1-x}Th_xO_2$ obtenues, celles-ci sont mélangées afin d'obtenir les teneurs souhaitées en inclusions, compactées puis frittées. Les pastilles obtenues sont ensuite polies pour être caractérisées finement avant l'étude de leur dissolution. La méthodologie utilisée lors de ce chapitre est décrite succinctement sur la Figure 32. Enfin, des poudres contenant les éléments Mo, Ru, Rh et Pd sont également synthétisées dans le but d'obtenir des pastilles d'oxydes mixtes $U_{1-x}Th_xO_2$ hétérogènes incorporant 7,6 %mol d'inclusions métalliques (Mo, Ru, Rh, Pd). Cette valeur est enveloppe (équivalente à un TC ≈ 125 GWj/tMLi) de la production de produits de fission (Mo, Ru, Rh, Pd) des combustibles MOX de RNR-Na fortement irradiés étudiés lors du **Chapitre 2**

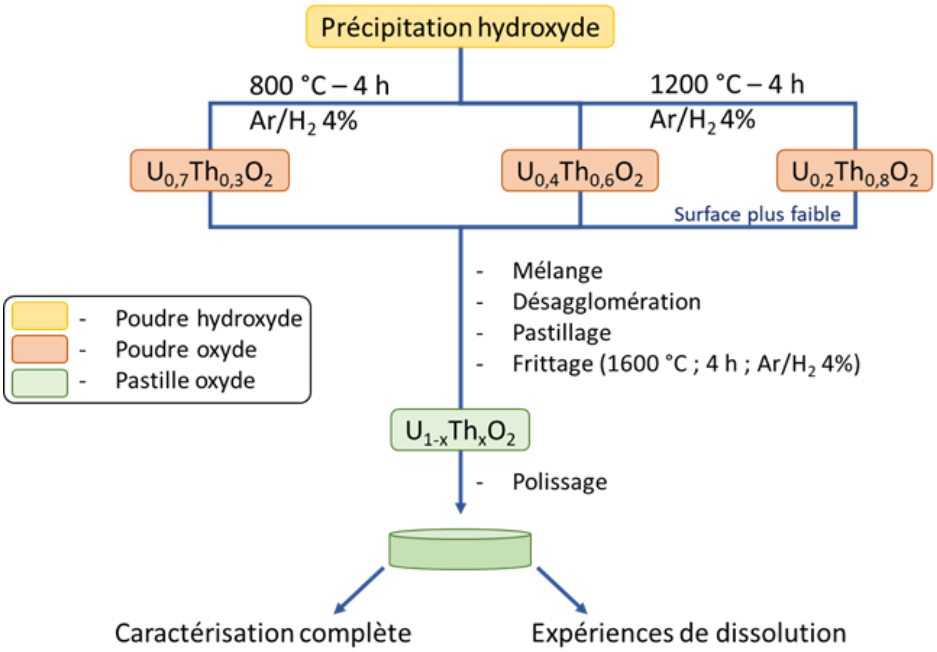


Figure 32 : Schéma simplifié de la méthode d'obtention des pastilles d'oxydes mixtes hétérogènes polies.

2 Synthèse et caractérisation des poudres d'oxydes mixtes $U_{1-x}Th_xO_2$ contenant ou non des éléments métalliques (Mo, Ru, Rh, Pd)

2.1 Synthèse par voie hydroxyde des poudres d'$U_{1-x}Th_xO_2$ contenant ou non les éléments (Mo, Ru, Rh, Pd)

2.1.1 Synthèse des précurseurs hydroxydes

Lors de la précipitation des hydroxydes, les cations sont introduits dans une solution basique à base d'ammoniac sous la forme de précurseurs chlorures obtenus de différentes manières. Tous les produits utilisés dans le cadre de l'étude expérimentale sont listés dans l'**Annexe B**. La solution d'uranium (IV) en milieu chlorhydrique est préparée par dissolution de copeaux d'uranium métallique dans de l'acide chlorhydrique 6 $mol.L^{-1}$ puis par concentration de la solution par chauffage à reflux [160]. La concentration en uranium est ensuite déterminée par ICP-OES par l'analyse de trois échantillons présentant des facteurs de dilutions différents. Les concentrations élémentaires mesurées par ICP-OES sont obtenues selon le protocole décrit en **Annexe C**.

La solution de thorium en milieu chlorhydrique est, quant à elle, obtenue par dénitratation d'une poudre commerciale (Sigma Aldrich, 99%) à partir de nitrate de thorium hydraté, $Th(NO_3)_4$, nH_2O (avec n = 5 en moyenne). La poudre est dissoute dans HCl 4 $mol.L^{-1}$ puis mise à ébullition lente sur un bain de sable. Les nitrates sont progressivement éliminés sous forme de vapeur nitreuse suite à leur réaction avec les ions chlorures au fur et à mesure de l'ébullition. Le précipité est ensuite dissous à nouveau dans de HCl 4 $mol.L^{-1}$. Cette étape est répétée à plusieurs reprises jusqu'à l'élimination totale des ions nitrate. La concentration en thorium est également vérifiée par ICP-OES.

Pour les synthèses faisant intervenir des éléments platinoïdes et du molybdène, les précurseurs proviennent de poudres commerciales de qualité analytique (Sigma Aldrich, 99,9%) de $MoCl_3$ hydraté, $RhCl_3$ hydraté, $RuCl_3$ hydraté et $PdCl_2$ hydraté. Les chlorures d'éléments platinoïde et de molybdène sont dissous dans une solution de HCl 1 $mol.L^{-1}$ et leur concentration finale est analysée par ICP-OES. Le molybdène et les éléments platinoïdes sont introduits dans les proportions désirées dans la solution d'uranium (IV) et de thorium en milieu chlorhydrique puis le tout est introduit dans une solution d'ammoniaque, en présence d'un très large excès. Le reste de la synthèse se déroule de la même manière que pour les poudres d'hydroxydes d'uranium et de thorium.

Les cations, sous forme chlorure, sont mélangés ensemble avant introduction dans de l'ammoniaque $NH_{3,(aq)}$ en fort excès (Figure 33). Lorsque des éléments (Mo, Ru, Rh, Pd) doivent être

ajoutés à l'oxyde final, les précurseurs chlorures sont versés dans les proportions souhaitées dans la solution de chlorures d'uranium et de thorium. Les rendements de précipitation lors de la synthèse hydroxyde sont évalués pour l'uranium, le thorium et les éléments métalliques (Mo, Ru, Rh, Pd) en analysant les concentrations résiduelles au sein du surnageant par ICP-OES (Tableau 7). D'après les résultats obtenus, la précipitation des actinides (U et Th) apparaît quantitative, les valeurs obtenues par analyse ICP-OES étant systématiquement inférieures à la limite de détection (0,1 ppm). De ce fait, les rendements de précipitation reportés dans le tableau correspondent à des rendements minimum (i.e. calculés à partir des valeurs de limites de détection). Simultanément, les éléments platinoïde et le molybdène sont précipités de manière quantitative, avec des rendements de précipitation compris entre 95 et 98 %. Ces valeurs sont similaires à celles reportées par Cordara pour (Ru, Rh et Pd) [16] et par Kaczmarek pour (Mo, Ru, Rh et Pd) [64].

Tableau 7 : Rendements de précipitation des cations obtenus lors de la précipitation hydroxyde (mesurés par ICP-OES).

Élément	Rendement de précipitation (%)
U	> 99,7 *
Th	> 99,6 *
Mo	98,4 ± 0,1
Ru	98,5 ± 0,1
Rh	95,4 ± 0,1
Pd	96,7 ± 0,1

* Concentrations élémentaires mesurées dans le surnageant inférieures à la limite de détection de l'ICP-OES. Les rendements correspondent aux valeurs pour lesquelles les concentrations d'uranium et de thorium sont fixées à la limite de détection.

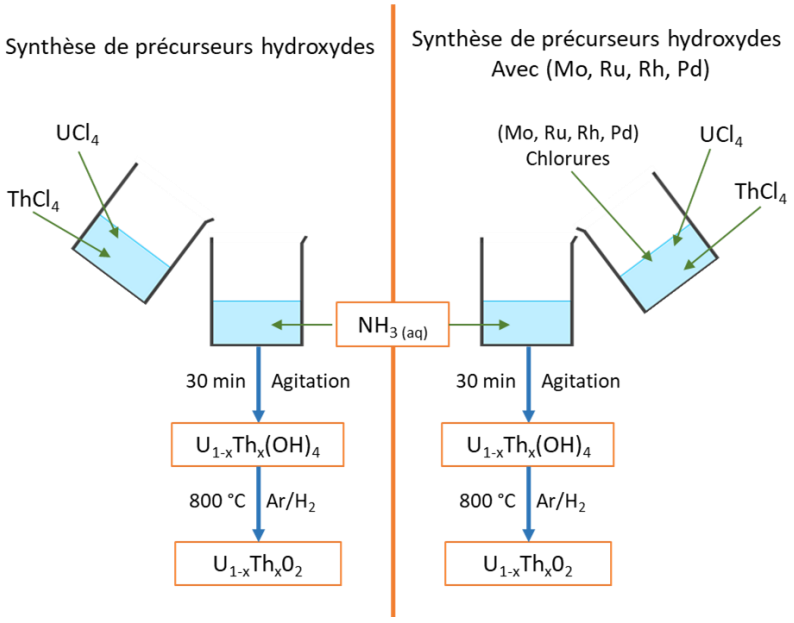


Figure 33 : Schéma simplifié de la synthèse hydroxyde sans (gauche) et avec (droite) ajout préalable de chlorures de Mo, Ru, Rh et Pd.

Le précipité hydroxyde obtenu a été caractérisé par MEB (Figure 34) (FEI Quanta 200, micrographies obtenues sous vide avec une tension de 15 kV). La poudre ne présente pas de morphologie particulière, telle que des plaquettes ou bâtonnets. Les grains apparaissent nanométrique. D'après les résultats reportés par Martinez *et al.* [63] sur la base d'analyses par MET, les particules présentent une taille moyenne de à 3 ± 1 nm pour des hydroxydes d'uranium et de cérium $U_{0,9}Ce_{0,1}O_2$, nH_2O. Ces poudres développent une surface spécifique très importante, voisine de 130 à 150 $m^2.g^{-1}$.

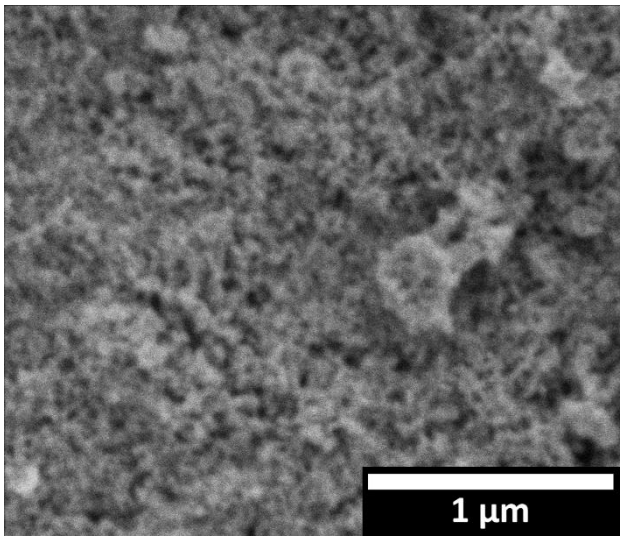


Figure 34 : Micrographie MEB (mode SE) d'une poudre nanométrique d'hydroxyde d'uranium et de thorium.

2.1.2 Conversion thermique pour l'obtention des poudres d'oxydes mixtes $U_{1-x}Th_xO_2$ contenant ou non des inclusions métalliques (Mo, Ru, Rh, Pd)

Les oxydes sont alors obtenus par conversion thermique de ces précurseurs. Le traitement thermique des poudres permet la déshydratation des solides. La température de traitement thermique affectant fortement la surface spécifique des oxydes préparés [63,161,162], elle doit être choisie en fonction de la réactivité souhaitée lors de l'étape de frittage. En effet une température trop élevée, conduisant alors à une surface spécifique trop faible, est associée à une réduction importante de la réactivité de l'oxyde lors de l'étape de frittage. Au contraire, une poudre calcinée à une plus faible température réagira de manière plus importante. Cela risquerait d'entraîner la diffusion de l'uranium (IV) et du thorium et, par conséquent, la réduction de la quantité d'hétérogénéités.

Une solution intermédiaire est retenue pour la préparation des matériaux d'étude. Dans ce cadre, les poudres formant la phase « matrice » (stœchiométrie visée de $U_{0,7}Th_{0,3}O_2$) sont calcinées à 800 °C afin de conserver une bonne aptitude au frittage et une bonne capacité à enrober les inclusions (stœchiométrie visée de $U_{0,4}Th_{0,6}O_2$ et $U_{0,2}Th_{0,8}O_2$). Ces dernières sont, quant à elles, calcinées à 1200 °C afin de réduire leur surface spécifique et limiter la diffusion des cations lors de la calcination. La valeur de 800 ° est choisie d'après les travaux de Martinez *et al.* [63] et représente la température présentant le meilleur compromis entre élimination des défauts cristallins et conservation d'une valeur adéquate de surface spécifique.

Les étapes de calcination sont toutes réalisées sous atmosphère réductrice (Ar/H_2 4%) dans un four tubulaire équipé d'un tube en alumine et en considérant une rampe de montée en température de 300 °C/h. La calcination sous atmosphère réductrice a pour objectif de minimiser l'oxydation de l'uranium (IV) et donc d'éviter la présence d'uranium (VI) au sein de l'oxyde mixte final.

La Figure 35 présente des micrographies de poudres d'oxydes mixtes $U_{1-x}Th_xO_2$ homogènes issues de l'étape de calcination à 800 °C ((a), (b) et (c)) ou à 1200 °C ((d), (e), (f)). Les poudres apparaissent nanométrique et agglomérées. Les agglomérats sont rugueux, ne présentent pas de forme bien définie. Ils mesurent plusieurs dizaines à centaines de microns. Aucun changement significatif n'est relevé entre les poudres calcinées à 800 et celles traitées à 1200 °C.

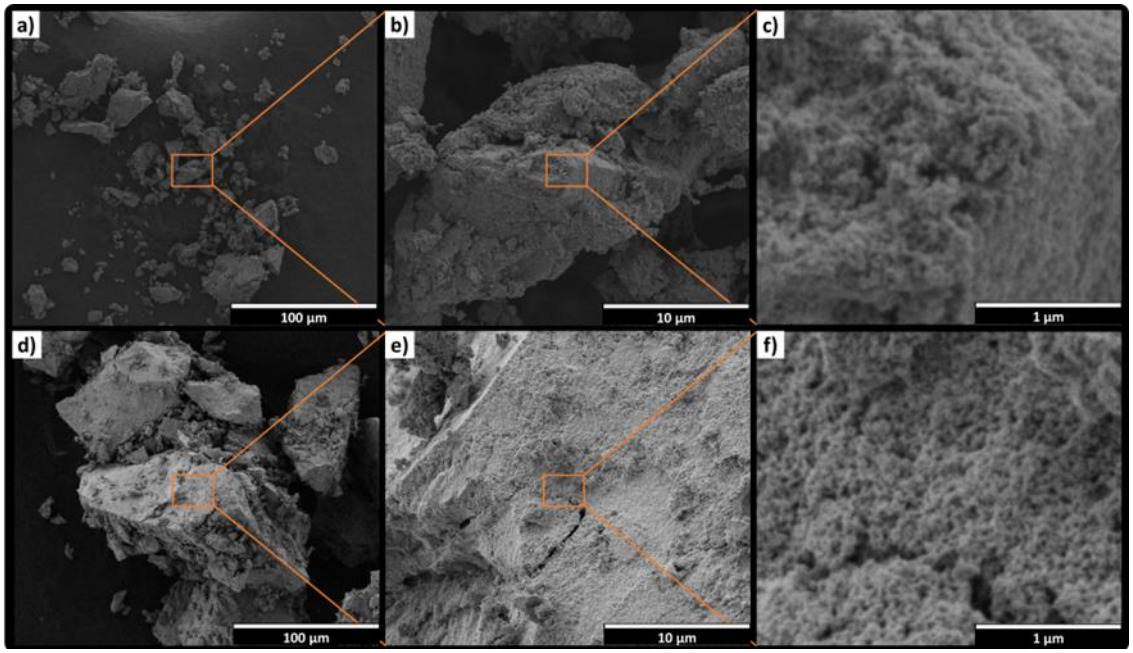


Figure 35 : Micrographies obtenues par MEB (mode SE) de poudres de $U_{1-x}Th_xO_2$ obtenues après calcination à 800 °C (a), (b) et (c) ou à 1200°C (d), (e) et (f) sous atmosphère réductrice (Ar/H_2 4 %).

2.2 Caractérisation des poudres

2.2.1 Détermination des stœchiométries par ICP-OES et EDS

Les stœchiométries des actinides sont vérifiées simultanément par EDS et par analyse ICP-OES après dissolution totale des poudres dans HNO_3 4 mol.L^{-1} à 90 °C. L'analyse EDS consiste à répéter une dizaine d'analyses pour chaque poudre. Les pseudo-quantifications sont réalisées sans étalon standard mais sont tout de même considérées assez fiables pour ce qui concerne le rapport molaire Th/(U+Th), qui est une valeur relative. Les stœchiométries obtenues pour les différentes populations de poudres synthétisées dans le cadre de ce travail sont fournies dans le Tableau 8. Dans tous les cas, elles sont proches de celles escomptées, conséquence logique du caractère quantitatif de la précipitation hydroxyde. Les poudres contenant les éléments (Mo, Ru, Rh, Pd) ont une stœchiométrie mesurée légèrement différente de la valeur cible (erreur relative < 10%). Lorsque l'on considère l'intervalle de confiance, les valeurs obtenues par ICP-OES et par EDS apparaissent la plupart du temps en accord les unes avec les autres. Compte tenu de son caractère macroscopique, la valeur obtenue par ICP-OES est choisie comme stœchiométrie de référence pour les l'ensemble des échantillons pulvérulents.

Tableau 8 : Stœchiométries attendues et mesurées par EDS et par ICP-OES.

Stœchiométrie escomptée	Th/(U+Th) par EDS	Th/(U+Th) par ICP-OES
$U_{0,7}Th_{0,3}O_2$	0,29 ± 0,01	0,28 ± 0,01
$U_{0,4}Th_{0,6}O_2$	0,60 ± 0,02	0,59 ± 0,03
$U_{0,2}Th_{0,8}O_2$	0,80 ± 0,02	0,78 ± 0,04
$U_{0,7}Th_{0,3}O_2$ + 7,6 %mol (Mo, Ru, Rh, Pd)	0,29 ± 0,01	0,25 ± 0,01
$U_{0,4}Th_{0,6}O_2$ + 7,6 %mol (Mo, Ru, Rh, Pd)	0,64 ± 0,02	0,58 ± 0,02
$U_{0,2}Th_{0,8}O_2$ + 7,6 %mol (Mo, Ru, Rh, Pd)	0,77 ± 0,02	0,75 ± 0,04

2.2.2 Détermination des surfaces spécifiques par la méthode BET

Les surfaces spécifiques des poudres ont été mesurées par adsorption de N_2 à 77 K (Micrometrics – ASAP 2020) et déterminées selon la méthode BET. Les valeurs ont été mesurées après un dégazage de 18 heures à 90°C. Les valeurs de surfaces spécifiques obtenues sont reportées dans le Tableau 9. Elles sont relativement élevées, en particulier pour la poudre de $U_{0,72}Th_{0,28}O_2$ (30 $m^2.g^{-1}$) qui est trois

fois plus élevée que la valeur obtenue pour une poudre calcinée à 800 °C de $U_{0,9}Ce_{0,1}O_2$ par Martinez *et al.* [63]. De même, ces valeurs sont plus élevées d'environ un ordre de grandeur que celles obtenues par d'autres auteurs sur des oxydes de UO_2, de ThO_2 et de $U_{1-x}Th_xO_2$ provenant de précurseurs oxalate [41,54,163].

Tableau 9 : Surface spécifique des poudres homogènes d'oxydes mixtes $U_{1-x}Th_xO_2$ contenant ou non des éléments métalliques (Mo, Ru, Rh et Pd).

Poudre	Température de calcination (°C)	S_{SA} ($m^2.g^{-1}$)
$U_{0,72}Th_{0,28}O_2$	800	30,6 ± 0,2
$U_{0,41}Th_{0,61}O_2$	1200	15,8± 0,1
$U_{0,22}Th_{0,78}O_2$	1200	11,0 ± 0,1

La différence de surface spécifique entre les poudres calcinées à 800 °C et à 1200 °C atteint un facteur d'environ 2 à 3, ce qui apparaît faible mais significatif. Ces valeurs soulignent l'intérêt de procéder à des températures différentes de calcination pour obtenir des différences en termes de réactivité. La méthode globale n'est cependant pas encore validée à ce stade car la question est de savoir si les pastilles finales présenteront une densité satisfaisante et si la phase constituant la matrice enrobera convenablement les hétérogénéités.

2.2.3 Analyse des poudres par diffraction des rayons X

Suite à la calcination, la nature des poudres est vérifiée par diffraction des rayons X (DRX) à l'aide d'un diffractomètre (Bruker D8 Advance X-ray ; Cu $K\alpha_{1,2}$; λ = 1,5418 Å) en mode 2θ entre 5° et 100° en utilisant un pas de 0,02° et un temps de mesure de 2 s par pas. Les diffractogrammes obtenus pour les trois populations de poudres de $U_{1-x}Th_xO_2$ synthétisées sont présentés sur la Figure 36 (a). Tous les diffractogrammes obtenus sont similaires à celui de l'oxyde mixte $U_{0,43}Th_{0,57}O_2$ (fiche JCPDS 01-089-7119) de structure fluorine, les positions des pics variant assez peu du fait de la proximité des rayons ioniques du thorium et de l'uranium (IV) en coordinence VIII. Les poudres de $U_{0,22}Th_{0,78}O_2$ et de $U_{0,41}Th_{0,59}O_2$, calcinées à 1200 °C, présentent des raies de diffraction plus fines que celui de la poudre de $U_{0,72}Th_{0,28}O_2$ préparée à 800 °C, ce qui traduit une amélioration de la cristallisation du fait d'une température de calcination plus élevée. Il est également important de signaler que les diffractogrammes des poudres de $U_{1-x}Th_xO_2$ dans lesquelles ont été ajoutés 7,6 %mol d'éléments métalliques (Mo, Ru, Rh, Pd) ne présentent aucune différence avec ceux reportés sur la Figure 36. D'après Cordara [16] et Kaczmarek [64], ces éléments sont présents en trop faibles quantités au sein du solide pour conduire à des raies observables sur les diffractogrammes. Les paramètres de maille de la phase oxyde ont été obtenus par affinement de Rietveld (Figure 36 (b)). Ils sont en bon accord avec les données reportées par Xiao *et al.* [164] et Kanno *et al.* [47] et suivent bien la loi de Vegard attendue

pour de tels oxydes. Par ailleurs, le paramètre de maille de la poudre de $U_{0,72}Th_{0,28}O_2$ est légèrement inférieur à la valeur attendue d'après loi de Vegard du fait de la température de calcination, celle-ci ne pouvant assurer une réduction complète de l'uranium au degré d'oxydation (IV).

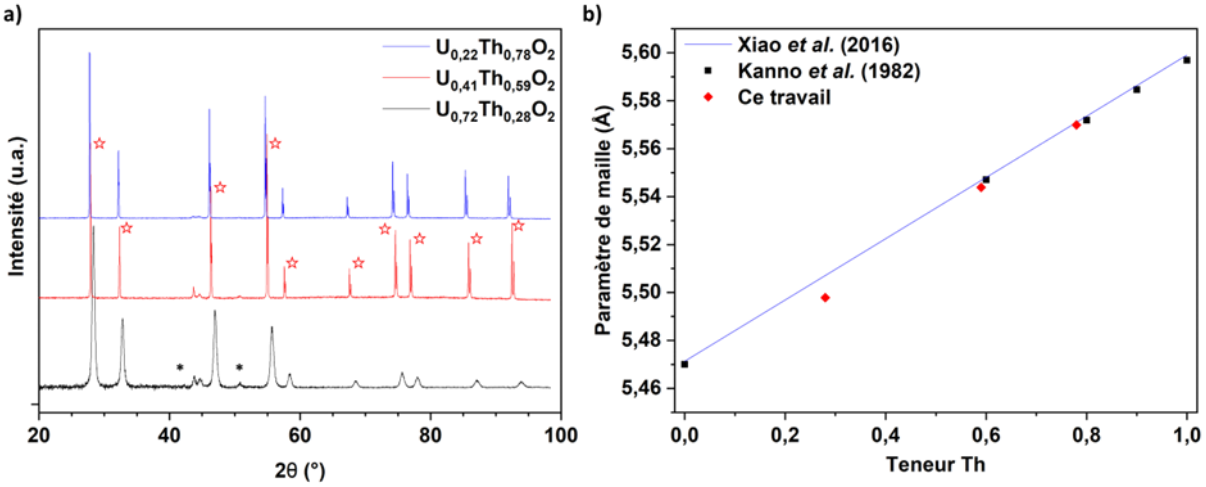


Figure 36 : (a) Diffractogrammes enregistrés pour des poudres de $U_{1-x}Th_xO_2$ présentant différentes valeurs de x et calcinées à 800 °C (x = 0,28) ou à 1200 °C (x = 0,59 et 0,78) et (b) comparaison des paramètres de maille obtenus par affinement de Rietveld avec des données de Xiao et al. *[164] et de Kanno* et al. *[47]. Les étoiles rouges (☆) correspondent à la fiche JCPDS 01-089-7119 de $U_{0,43}Th_{0,57}O_2$ et l'astérisque (*) indique les raies liées au porte-échantillon.*

3 Fabrication et caractérisation des pastilles hétérogènes de $U_{1-x}Th_xO_2$

3.1 Fabrication des pastilles hétérogènes de $U_{1-x}Th_xO_2$

L'hétérogénéité au sein des pastilles hétérogènes de $U_{1-x}Th_xO_2$ est obtenue par mélange des différentes poudres dont la synthèse a été présentée précédemment. La poudre de $U_{0,72}Th_{0,28}O_2$ constitue la majeure partie de la pastille (en tant que matrice d'enrobage des hétérogénéités) tandis que les poudres de $U_{0,41}Th_{0,59}O_2$ et de $U_{0,22}Th_{0,78}O_2$ introduites en plus faibles quantités simulent des hétérogénéités insolubles.

Ainsi, les poudres sont d'abord désagglomérées par broyage mécanique manuel sur mortier en agate, puis mélangées dans les proportions souhaitées avant d'être broyées à nouveau pour améliorer la qualité du mélange. Le mélange de poudres (environ 200 mg) est alors pressé à température ambiante dans une presse uniaxiale tri-coque d'un diamètre de 5 mm avant d'être fritté pendant 4 heures à 1600 °C sous atmosphère réductrice (Ar/H_2 4%) en utilisant des rampes de montée en température égales à 120 °C/h et une descente selon l'inertie du four. Les pastilles fraîchement frittées sont polies à 10, 5 puis 1 µm avant de déterminer leur densité relative. L'étape de polissage sert trois

intérêts. En premier lieu, elle permet d'éliminer la couche superficielle potentiellement « contaminée » lors de l'étape de frittage. Elle assure également l'obtention d'une surface plane facilitant la caractérisation de l'échantillon par MEB-EDS et facilite le calcul des surfaces spécifiques en se rapprochant de la forme de la pastille de forme cylindrique.

Le Tableau 10 regroupe les principales caractéristiques des pastilles $U_{1-x}Th_xO_2$ fabriquées au cours de ce travail. À l'exception des teneurs de matrice ou d'hétérogénéités au sein des différents matériaux, toutes les étapes de fabrication sont rigoureusement identiques pour toutes les pastilles présentées dans ce tableau. Plusieurs lots de pastilles ont été produits afin de servir le programme expérimental de dissolution. Les pastilles fabriquées peuvent être séparées en deux groupes, à savoir le lot de pastilles Pa1 composé des trois populations de poudres synthétisées et le lot de pastilles Pa2 à Pa7, seulement composé de la matrice $U_{0,72}Th_{0,28}O_2$ et des hétérogénéités $U_{0,22}Th_{0,78}O_2$. Les données pour les pastilles du type Pa1 ont été obtenues sur une seule pastille jugée représentative du lot. Les pastilles des types Pa2 à Pa7 sont destinées à l'étude concernant l'effet de la présence d'hétérogénéités sur le comportement à la dissolution. Elles correspondent à des oxydes mixtes $U_{1-x}Th_xO_2$ hétérogènes comportant respectivement 0, 5,2, 10,3, 15,3, 20,8 et 25,0 %mol d'hétérogénéités.

Tableau 10 : Stœchiométries moyennes, masses et fractions molaires des différentes populations de poudres contenues dans les pastilles hétérogènes de $U_{1-x}Th_xO_2$ frittées à 1600 °C.

Pastille	Stœchiométrie moyenne	Masse (mg)	$U_{0,72}Th_{0,28}O_2$ (%mol)	$U_{0,41}Th_{0,59}O_2$ (%mol)	$U_{0,22}Th_{0,78}O_2$ (%mol)
Pa1*	$U_{0,68}Th_{0,32}O_2$	170,2 ± 0,1	89,6 ± 0,2	5,2 ± 0,1	5,2 ± 0,1
Pa2	$U_{0,72}Th_{0,28}O_2$	155,3 ± 0,1	100	-	-
Pa3	$U_{0,69}Th_{0,31}O_2$	132,1 ± 0,1	94,8 ± 0,1	-	5,2 ± 0,1
Pa4	$U_{0,67}Th_{0,33}O_2$	138,5 ± 0,1	89,7 ± 0,2	-	10,3 ± 0,2
Pa5	$U_{0,64}Th_{0,36}O_2$	141,8 ± 0,1	84,7 ± 0,3	-	15,3 ± 0,3
Pa6	$U_{0,62}Th_{0,38}O_2$	132,8 ± 0,1	79,2 ± 0,4	-	20,8 ± 0,4
Pa7	$U_{0,60}Th_{0,40}O_2$	135,9 ± 0,1	75,0 ± 0,5	-	25,0 ± 0,5

* Caractéristiques d'une pastille jugée représentative d'un lot de pastilles similaires.

3.2 Caractérisation des pastilles hétérogènes de $U_{1-x}Th_xO_2$

3.2.1 Observation des échantillons frittés par MEB

Après fabrication, les pastilles ont été observées par MEB après polissage (Figure 37). Les grains des pastilles de ce lot, et plus généralement de tous les oxydes mixtes hétérogènes de $U_{1-x}Th_xO_2$ produits, présentent une taille moyenne de grains d'environ 6 à 8 µm, déterminée en mesurant

plusieurs centaines de grains à l'aide du logiciel ImageJ. Cette taille de grains est comparable à celle habituellement obtenue pour des oxydes mixtes $U_{1-x}Th_xO_2$ synthétisés par la voie oxalate (à savoir environ 5 à 10 µm) [57]. Après polissage, les grains ne sont plus discernables à l'œil nu. Par ailleurs, la pastille présente une porosité fermée majoritairement intergranulaire (Figure 37).

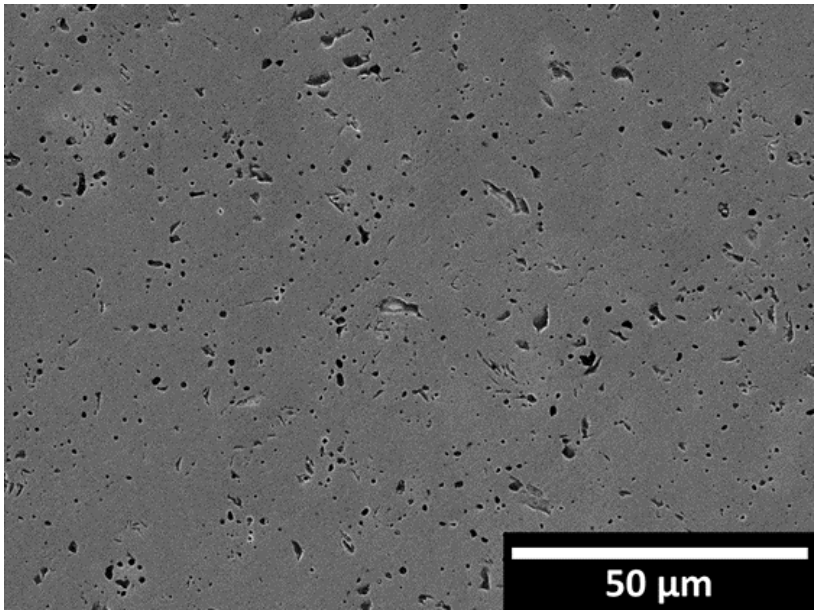


Figure 37 : Micrographies obtenues par MEB d'une pastille hétérogène de $U_{0,68}Th_{0,32}O_2$ (type Pa1) contenant 10,4 %mol d'hétérogénéités après frittage à 1600 °C puis polissage.

Polir les pastilles facilite leur traitement par X-EDS, augmentant le flux de photons reçus par le détecteur (environ 30 kcps) et réduisant le temps d'analyse. Dans ces conditions, il a été possible d'obtenir des cartographies à faible grossissement (x400, c'est-à-dire 360 x 270 µm, distance de travail de 10,5 mm et tension d'accélération à 15 kV). Le plugin MosaicJ [165] du logiciel ImageJ est ensuite utilisé pour produire des mosaïques regroupant 16 cartographies X-EDS (4 x 4) avec un chevauchement de 10%. La Figure 38 présente un exemple de grande cartographie X-EDS (1,33 x 1 mm) des teneurs en thorium obtenue avec cette méthodologie sur une pastille de type Pa1.

La cartographie X-EDS laisse clairement apparaître les différentes hétérogénéités cationiques de la microstructure, la matrice $U_{0,72}Th_{0,28}O_2$ apparaissant en bleu et les phases riches en thorium appelées « hétérogénéités » $U_{0,41}Th_{0,59}O_2$ et $U_{0,22}Th_{0,78}O_2$ apparaissant respectivement en jaune et rouge. Les grandes cartographies obtenues à l'aide du plugin MosaicJ allient donc une grande surface à une résolution élevée, un pixel ayant ici une longueur de 300 nm environ. La microstructure obtenue correspond bien à la microstructure visée du type matrice-inclusion. Une analyse plus détaillée de l'hétérogénéité obtenue sera réalisée au **§ 5**.

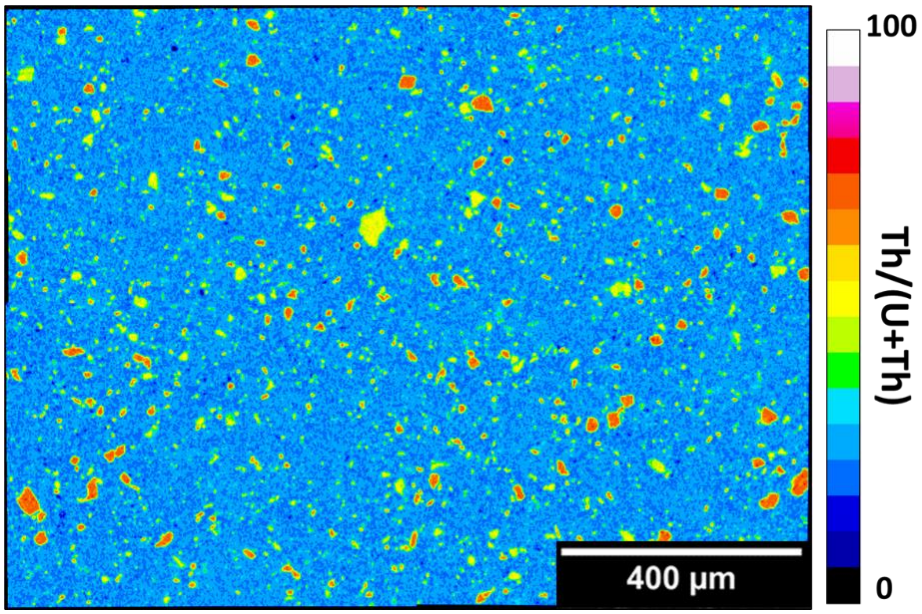


Figure 38 : Cartographie X-EDS des teneurs en thorium relevée au sein d'une pastille hétérogène de $U_{0,68}Th_{0,32}O_2$ de type Pa1 contenant 10,4 %mol d'hétérogénéités.

3.2.2 Détermination des densités et calcul des surfaces spécifiques

Les oxydes frittés sont des solides poreux, leur surface totale dépend alors fortement de la présence de pores en surface et de leur agencement. Les taux de densification des pastilles polies sont déterminés à l'aide d'un pied à coulisse et d'un pycnomètre à hélium (Micrometrics – AccuPyc II 1340). Il n'est pas aisé de définir une densité calculée unique pour un oxyde hétérogène du fait de variations locales de la stœchiométrie. Puisque les paramètres de maille des oxydes mixtes $U_{1-x}Th_xO_2$ suivent une loi de Vegard (voir Figure 36), la densité théorique calculée considérée sera la moyenne pondérée (par les rapports molaires) des densités de chaque population de poudre présente au sein du mélange. Il est alors possible de calculer la porosité totale P_{tot} à partir de la densité géométrique $d_{géo}$ et de la densité calculée d_{th} (équation (27)), la porosité fermée $P_{fermée}$ à partir de la densité pycnométrique d_{pycno} et de d_{th} (équation (28)) et la porosité ouverte $P_{ouverte}$ définie comme la différence entre la porosité totale et fermée (équation (29)).

$$P_{tot} = 1 - \frac{d_{geo}}{d_{th}} \quad (27)$$

$$P_{fermée} = 1 - \frac{d_{pycno}}{d_{th}} \quad (28)$$

$$P_{ouverte} = P_{tot} - P_{fermée} \quad (29)$$

Les mesures de densité, et donc l'analyse de la distribution de la porosité, sont importantes pour l'évaluation de la surface spécifique des pastilles. Les surfaces spécifiques des pastilles étant trop faibles pour être déterminées par la méthode BET, la méthode SESAM (Study of Evolving Surface Area by Microscopy), développée ces dernières années au laboratoire [39,132], s'efforce de combler ce manque en combinant des données macroscopiques de porosité avec des données microscopiques obtenues par analyse de micrographies MEB des pastilles. La méthode SESAM consiste à déterminer, pour une série de 12 micrographies obtenues à faible grossissement (x1000, soit 126 x 110 µm) et considérées comme étant représentatives de la surface de la pastille, la surface occupée par chaque pore sur l'image (Figure 39). Ces pores sont ensuite assimilés à des cylindres dont le volume dépend de la porosité ouverte. La surface spécifique totale S_{SA} correspond alors à la somme de la surface géométrique et de la surface des pores.

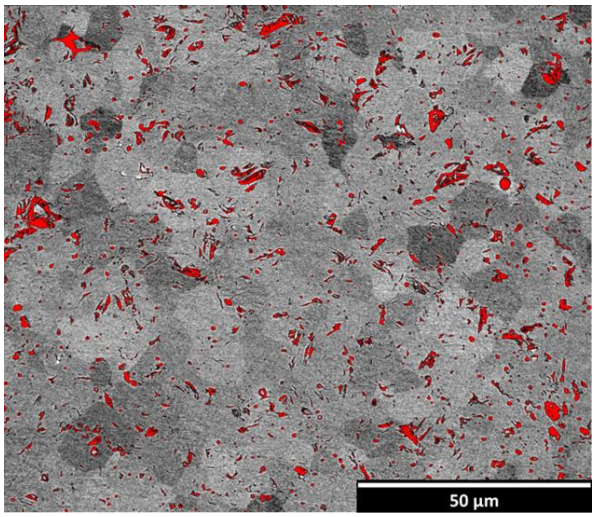


Figure 39 : Détermination de la surface des pores (en rouge) sur une micrographie MEB en mode BSE d'une pastille hétérogène polie de $U_{1-x}Th_xO_2$ associée à la méthode SESAM.

Le Tableau 11 regroupe les résultats des caractérisations des pastilles hétérogènes de $U_{1-x}Th_xO_2$ polies. Toutes les pastilles ont atteint un niveau de frittage satisfaisant, avec des densités géométriques et pycnométriques respectivement voisines de 93-96 % et 95-97 %. Comme attendu, les surfaces spécifiques S_{SA} des pastilles s'étendent de $3{,}2 \times 10^{-3}$ à $1{,}1 \times 10^{-2}$ $m^2.g^{-1}$. Elles sont d'un à deux ordres de grandeurs supérieures à la surface géométrique (environ 2×10^{-4} $m^2.g^{-1}$) et trop faibles pour être mesurées par la méthode BET. L'incertitude associée à ces valeurs de surfaces spécifiques S_{SA} correspond à deux fois l'écart-type des S_{SA} calculé pour chacune des 12 micrographies considérées.

Tableau 11 : Densités, distributions porosimétriques et surfaces spécifiques (déterminées par la méthode SESAM) relevées pour les différentes pastilles d'oxydes mixtes $U_{1-x}Th_xO_2$.

Pastille	$\frac{d_{géo}}{d_{th}}$ (%)	$\frac{d_{pycno}}{d_{th}}$ (%)	$P_{fermée}$ (%)	$P_{ouverte}$ (%)	S_{SA} ($m^2.g^{-1}$)
Pa1	96 ± 2	97 ± 2	3 ± 2	1 ± 1	(3,2 ± 0,2) x 10^{-3}
Pa2	94 ± 2	95 ± 2	5 ± 2	1 ± 1	(5,5 ± 0,2) x 10^{-3}
Pa3	95 ± 2	96 ± 2	4 ± 2	1 ± 1	(5,1 ± 0,3) x 10^{-3}
Pa4	96 ± 2	97 ± 2	3 ± 2	1 ± 1	(3,5 ± 0,2) x 10^{-3}
Pa5	94 ± 2	96 ± 2	4 ± 2	2 ± 2	(5,2 ± 0,7) x 10^{-3}
Pa6	94 ± 2	97 ± 2	3 ± 2	3 ± 2	(6,7 ± 0,2) x 10^{-3}
Pa7	93 ± 2	97 ± 2	3 ± 2	4 ± 2	(1,1 ± 0,1) x 10^{-2}

4 Fabrication et caractérisation des pastilles $U_{1-x}Th_xO_2$ hétérogènes contenant des inclusions métalliques (Mo, Ru, Rh, Pd)

4.1 Fabrication des pastilles $U_{1-x}Th_xO_2$ hétérogènes contenant des inclusions métalliques (Mo, Ru, Rh, Pd)

La fabrication des pastilles hétérogènes de $U_{1-x}Th_xO_2$ contenant les éléments métalliques (Mo, Ru, Rh, Pd) se déroule de la même manière que pour les pastilles sans inclusions métalliques à la différence de la température de frittage. Celle-ci intervient à 1550 °C afin de ne pas dépasser la température de fusion du palladium.

Le Tableau 12 regroupe les stœchiométries moyennes, les masses et les rapports molaires des différentes populations de poudres composant le mélange de poudres conduisant aux pastilles frittées hétérogènes de $U_{1-x}Th_xO_2$ contenant des inclusions métalliques (Mo, Ru, Rh, Pd). Comme pour les pastilles ne contenant pas d'inclusions métalliques, les pastilles présentées dans le Tableau 12 correspondent à un lot de pastilles (Pa8) renfermant 3 populations de poudres, dont une a été jugée représentative du lot, ainsi qu'un lot de pastilles (Pa9 à Pa12) présentant deux populations de poudres contenant entre 0 et 15,2 %mol d'hétérogénéités riches en thorium. Ces deux lots de pastilles serviront à deux séries d'expériences lors de l'étude expérimentale.

Tableau 12 : Stœchiométries moyennes, masses et fractions molaires relatives des différentes populations de poudres contenues au sein des pastilles de $U_{1-x}Th_xO_2$ contenant 7,6 %mol (Mo, Ru, Rh, Pd) frittées à 1550 °C.

Pastille	Stœchiométrie moyenne	Masse (mg)	$U_{0,75}Th_{0,25}O_2$ (%mol)	$U_{0,42}Th_{0,58}O_2$ (%mol)	$U_{0,25}Th_{0,75}O_2$ (%mol)
Pa8*	$U_{0,72}Th_{0,28}O_2$	185,6 ± 0,1	90,2 ± 0,2	4,9 ± 0,1	4,9 ± 0,1
Pa9	$U_{0,75}Th_{0,25}O_2$	220,7 ± 0,1	100	-	-
Pa10	$U_{0,73}Th_{0,27}O_2$	200,6 ± 0,1	95,0 ± 0,1	-	5,0 ± 0,1
Pa11	$U_{0,70}Th_{0,30}O_2$	200,4 ± 0,1	89,9 ± 0,2	-	10,1 ± 0,2
Pa12	$U_{0,68}Th_{0,32}O_2$	200,6 ± 0,1	84,8 ± 0,3	-	15,2 ± 0,3

* Caractéristiques d'une pastille jugée représentative d'un lot de pastilles similaires.

4.2 Caractérisation des pastilles $U_{1-x}Th_xO_2$ contenant 7,6 %mol (Mo, Ru, Rh, Pd)

4.2.1 Observation par MEB

Les pastilles incorporant des inclusions métalliques (Mo, Ru, Rh, Pd) sont caractérisées selon la même méthodologie que celle précédemment décrite. Les micrographies enregistrées avant et après l'étape de polissage d'une pastille du type Pa8 contenant des inclusions métalliques et 9,8 %mol d'hétérogénéités sont présentées sur la Figure 40. La pastille non polie (Figure 40 (a)) apparaît poreuse et avec de petits grains de taille submicrométrique. Des inclusions métalliques apparaissent en clair sur la micrographie (cercles orange). Elles mesurent de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres, en accord avec les valeurs mesurées par Kaczmarek [64] pour des inclusions métalliques similaires, et paraissent localisées au niveau des joints de grains. Après polissage (Figure 40 (b)), de larges porosités apparaissent, semblant être regroupées autour d'agglomérats peu poreux. Ces caractéristiques sont le signe d'un mauvais avancement du frittage qui n'a pas permis d'éliminer la porosité ni conduit à une croissance granulaire importante. Ces résultats sont en accord avec les observations de Cordara [16] et Kaczmarek [64] sur des oxydes UO_2 incorporant des inclusions métalliques.

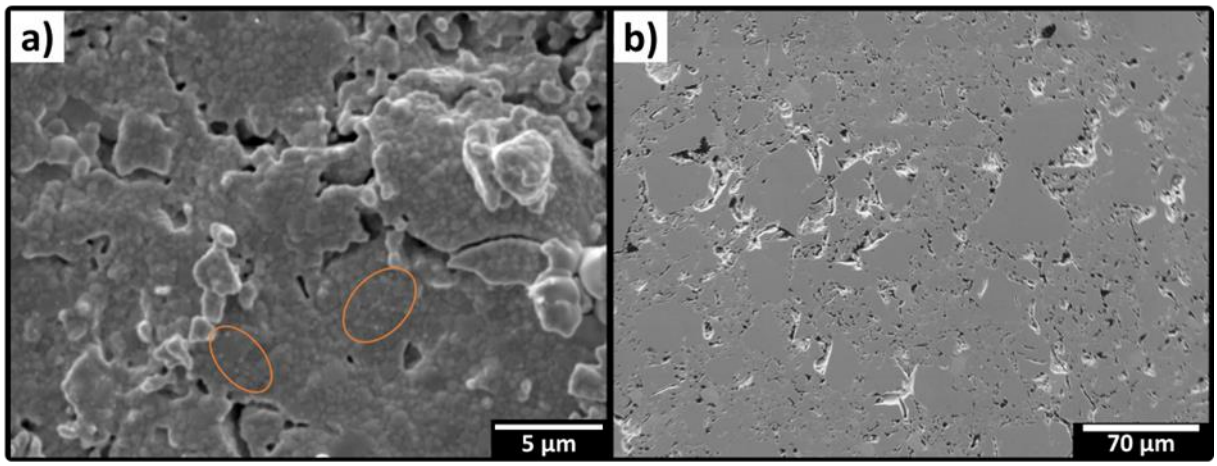


Figure 40 : Micrographies obtenues par MEB d'une pastille de $U_{0,72}Th_{0,28}O_2$ de type Pa8 contenant 9,8 %mol d'hétérogénéités + 7,6 %mol d'inclusions métalliques (Mo, Ru, Rh, Pd) (a) après frittage à 1550 °C et (b) après polissage. Les cercles orange montrent des inclusions métalliques en clair.

Afin de modéliser correctement le comportement à la dissolution des combustibles MOX irradiés, les oxydes mixtes hétérogènes modèles doivent présenter une microstructure dont les hétérogénéités sont bien intégrées à la matrice. Des pastilles oxydes mixtes $U_{1-x}Th_xO_2$ hétérogènes avec et sans inclusions métalliques ont été coupées et observées au MEB au niveau de la tranche coupée (Figure 41). La tranche coupée de la pastille hétérogène $U_{1-x}Th_xO_2$ montre une microstructure avec de larges grains et un réseau de porosités intergranulaires fermées cohérent avec les objectifs de synthèse. Cependant, la pastille de $U_{1-x}Th_xO_2$ contenant des inclusions métalliques (Figure 41 (b), (c) et (d)) ne respecte clairement pas ces critères. Les agglomérats de poudre observés préalablement au pressage sont encore visibles tandis que la pastille présente de nombreuses fissures.

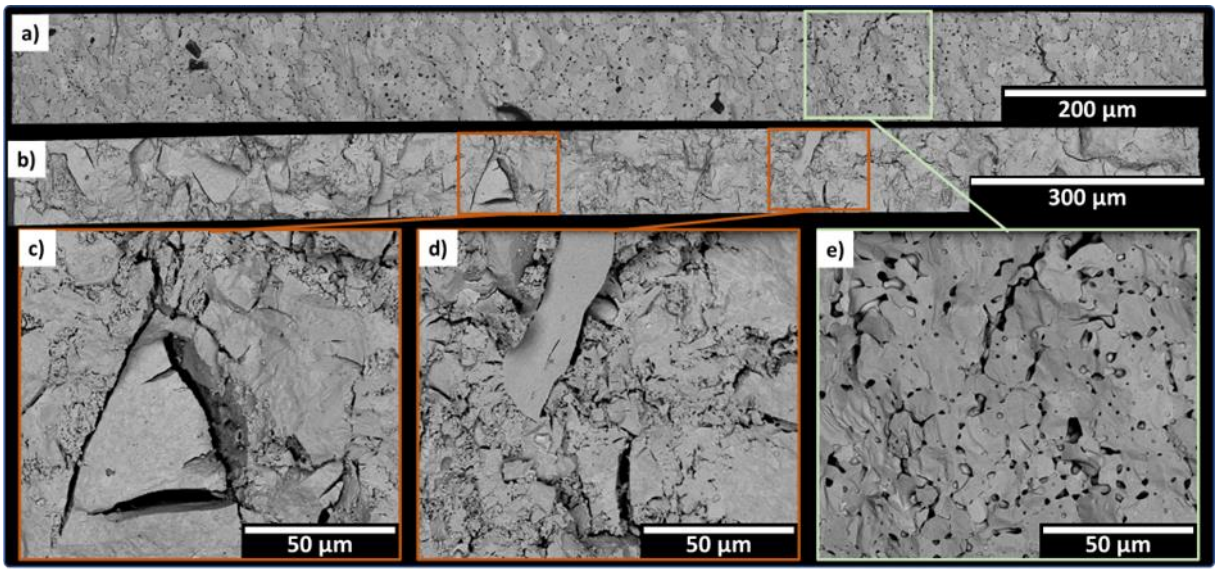


Figure 41 : Micrographies des tranches (a) une pastille hétérogène de $U_{1-x}Th_xO_2$ (encadré en (e)) et (b), (c) et (d) une pastille hétérogène de $U_{1-x}Th_xO_2$ contenant des inclusions de (Mo, Ru, Rh, Pd).

4.2.2 Evaluation des densités et des surfaces spécifiques

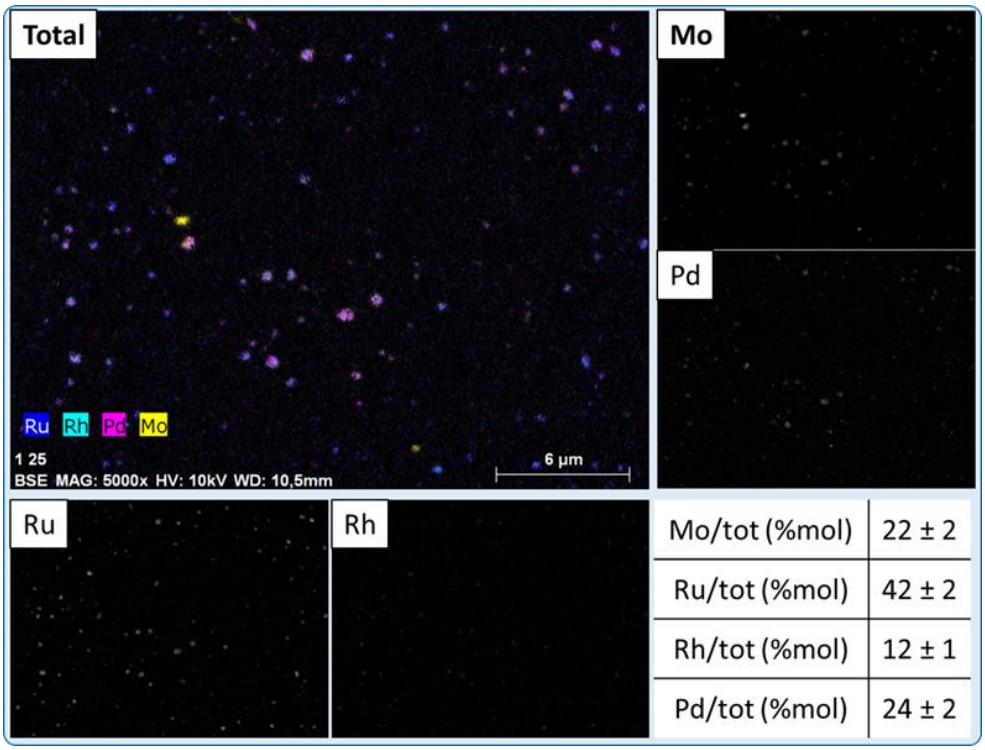
Les densités et les surfaces spécifiques des pastilles sont déterminées avec la même méthodologie que pour les pastilles hétérogènes exemptes inclusions métalliques. Le Tableau 13 regroupe les résultats de caractérisation pour les pastilles avec inclusions métalliques. Les densités géométriques sont faibles, de l'ordre de 84-89 %, tandis que les densités pycnométriques atteignent toutes 100 % de la densité théorique. Les pastilles contenant des inclusions métalliques présentent alors une forte porosité ouverte résiduelle du fait de leur faible réactivité au frittage. Les fissures et les pores observés par MEB sont donc connectés entre elles et à l'extérieur. Logiquement, les surfaces spécifiques S_{SA} demeurent élevées, de l'ordre de 2,1 à 2,7 × 10^{-2} $m^2.g^{-1}$, soit deux fois supérieures à celles obtenues pour les pastilles hétérogènes sans inclusion métallique (voir Tableau 11). Il est possible que la méthode SESAM utilisée pour calculer les surfaces spécifiques ait du mal à prendre en compte un tel réseau poral en profondeur de la pastille.

Tableau 13 : Densités et caractéristiques porales de diverses pastilles d'oxydes mixtes $U_{1-x}Th_xO_2$ ainsi que leur surface spécifique déterminée à l'aide de la méthode SESAM.

Pastille	$\frac{d_{géo}}{d_{th}}$ (%)	$\frac{d_{pycno}}{d_{th}}$ (%)	$P_{fermée}$ (%)	$P_{ouverte}$ (%)	S_{SA} ($m^2.g^{-1}$)
Pa8	86 ± 2	100 ± 1	0 ± 1	14 ± 2	(2,6 ± 0,3) × 10^{-2}
Pa9	84 ± 2	100 ± 1	0 ± 1	16 ± 2	(2,7 ± 0,3) × 10^{-2}
Pa10	86 ± 2	100 ± 1	0 ± 1	14 ± 2	(2,1 ± 0,2) × 10^{-2}
Pa11	88 ± 2	100 ± 1	0 ± 1	12 ± 2	(2,4 ± 0,1) × 10^{-2}
Pa12	89 ± 2	100 ± 1	0 ± 1	11 ± 2	(2,1 ± 0,2) × 10^{-2}

4.2.3 Caractérisation des inclusions métalliques de (Mo, Ru, Rh, Pd)

Les inclusions métalliques de (Mo, Ru, Rh, Pd) peuvent également être incorporées à l'intérieur des pastilles. Ces dernières ont été analysées par X-EDS (Figure 42) selon la même méthodologie que celle présentée pour les oxydes hétérogènes exemptes d'inclusions métalliques avec cette fois des mosaïques beaucoup plus précises de 29 x 22 µm et une taille de pixel d'environ 24 nm. D'après ces observations, les inclusions métalliques présentent un diamètre compris entre 50 et 700 nm, avec un diamètre médian à 100 nm et un diamètre moyen à 160 nm environ. Cette distribution granulométrique est cohérente avec les résultats reportés par Cordara [16] et par Kaczmarek [64] dans le cadre de leurs travaux de thèse ou lors des études portant sur les combustibles oxydes irradiés en REP [166,167] ou en RNR [28,29,154].



Mo/tot (%mol)	22 ± 2
Ru/tot (%mol)	42 ± 2
Rh/tot (%mol)	12 ± 1
Pd/tot (%mol)	24 ± 2

Figure 42 : Cartographie X-EDS des éléments Mo, Ru, Rh et Pd isolés et regroupés. Le tableau présente les rapports massiques de chacun de ces éléments par rapport à l'ensemble des éléments métalliques.

Les rapports molaires des différents éléments métalliques constituant les inclusions ont pu être déterminés. Les inclusions présentes sur la mosaïque contiennent en moyenne 22 %mol de Mo, 42 %mol de Ru, 12 %mol de Rh et 24 %mol de Pd. Ces rapports sont à comparer à ceux calculés au cours du **Chapitre 2** pour des combustibles MOX irradiés de RNR-Na et utilisés comme base pour la synthèse des oxydes modèles, soit 30 %mol de Mo, 35 %mol de Ru, 10 %mol de Rh et 25 %mol de Pd. Les rapports molaires mesurés sont proches des valeurs visées lors de la synthèse par la méthode hydroxyde à l'exception du molybdène, qui paraît sous-représenté. Ce résultat n'est pas surprenant au regard de la littérature, le molybdène est connu pour coexister sous forme d'inclusions métalliques et d'une solution solide oxyde [8,9,152,153].

Les rapports molaires des éléments (Mo, Ru, Rh, Pd) varient parfois fortement d'une inclusion à l'autre. En effet, si la plupart des hétérogénéités présentent des teneurs en (Mo, Ru, Rh, Pd) relativement proches de leurs valeurs moyennes, certaines inclusions apparaissent enrichies en Mo ou en Pd. A titre d'exemple, la Figure 43 montre une grande inclusion composée principalement de molybdène avec une petite partie de Rh et Pd. De telles différences sont attendues et régulièrement observées sur des oxydes simulés [16,64] ou lors de la caractérisation de combustibles réels irradiés [28,29,154].

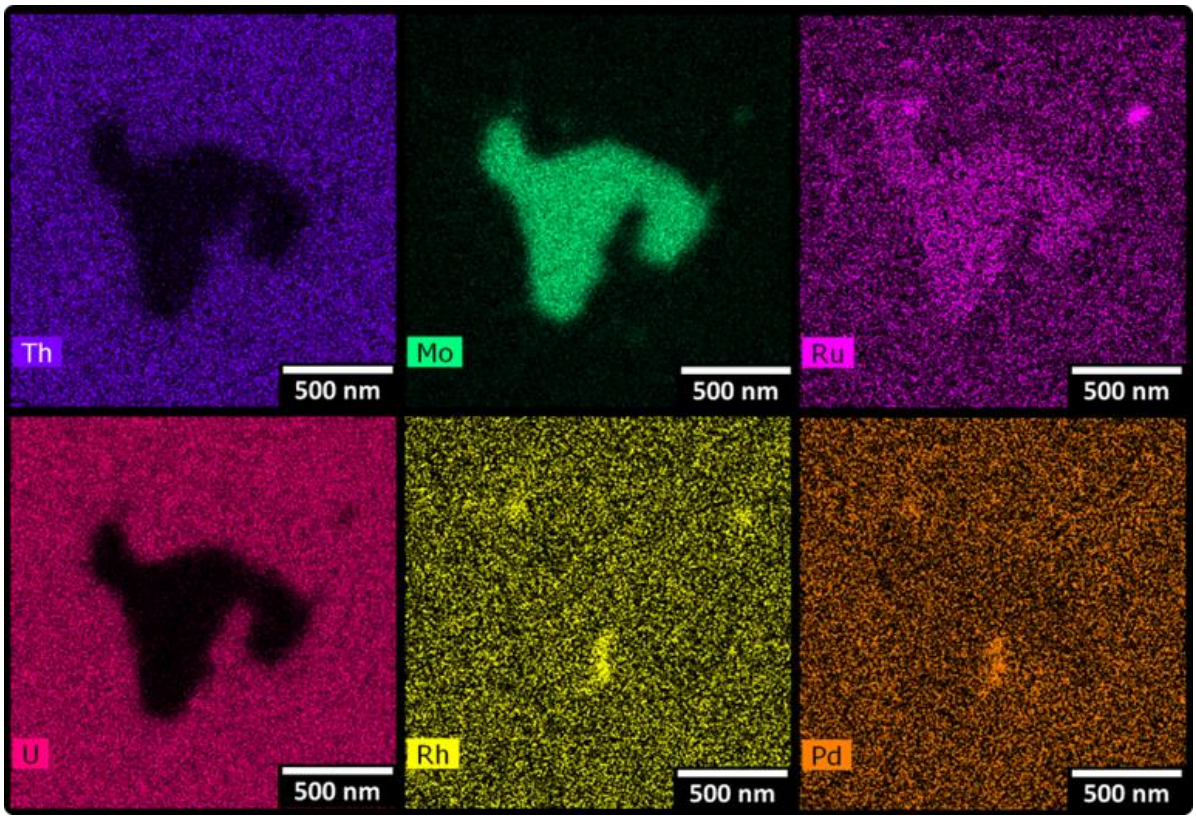


Figure 43 : Cartographies non quantitatives X-EDS pour plusieurs éléments d'une grande inclusion métallique riche en molybdène au sein d'une pastille $U_{1-x}Th_xO_2$ hétérogène contenant 7,6 %mol d'inclusions métalliques (Mo, Ru, Rh, Pd).

Enfin, la question se pose de la possibilité de vérifier, par l'analyse des cartographies X-EDS, l'accord entre la quantité d'éléments (Mo, Ru, Rh, Pd) introduits lors de la synthèse hydroxydes et la présence réelle de ces éléments au sein de la microstructure des pastilles préparées. En effet, les inclusions métalliques occupent environ 2,1 % de la surface de la cartographie présentée en Figure 42 tandis qu'elles ont été introduites à hauteur de 7,6 %mol lors de la synthèse des poudres de $U_{1-x}Th_xO_2$ utilisées pour fabriquer ces pastilles. Cependant, l'adéquation entre la fraction molaire d'une phase, sa surface occupée dans le plan et son volume occupé dans l'espace n'est valable que si les mailles cristallines sont égales pour les différentes phases en présence. Cette hypothèse est ici valable pour comparer des oxydes mixtes $U_{1-x}Th_xO_2$ car le paramètre de maille de cet oxyde mixte évolue peu en fonction de x ; les pôles purs UO_2 et ThO_2 présentant à température ambiante des paramètres de maille voisins, à savoir respectivement 5,4712 et 5,5992 Å [47].

Les inclusions métalliques sont nettement plus complexes à prendre en compte. Les quatre éléments constitutifs de ces inclusions sont présents sous la forme d'alliages de structure hexagonale (phase ε) [10] avec, comme déjà évoqué, des variations de composition d'une inclusion à l'autre.

5 Caractérisation des hétérogénéités

Le travail de thèse se concentrant sur l'étude de la dissolution d'oxydes mixtes hétérogènes, il est important de décrire précisément l'hétérogénéité obtenue pour ces oxydes. Les résultats de caractérisation pourront fournir une base d'analyse des résultats de dissolution. Ils serviront également de base de comparaison avec les combustibles MOX de RNR-Na étudiés lors du **Chapitre 2**. Les caractérisations livrées dans cette partie se concentrent sur une série de pastilles $U_{1-x}Th_xO_2$ hétérogènes (Pa3 à Pa7) possédant de 5,2 à 25,0 %mol d'hétérogénéités. L'usage de pastilles renfermant deux populations de poudres, la première de $U_{0,72}Th_{0,28}O_2$, dénommée « matrice » et la seconde de $U_{0,22}Th_{0,78}O_2$ qualifiée d'« hétérogénéités », simplifie le système et donc l'analyse de la microstructure. Cette partie débutera par une analyse statistique classique des hétérogénéités visibles sur les cartographies X-EDS avant d'être complétée par l'utilisation des outils d'analyse de l'hétérogénéité présentés dans les **Chapitre 1** et **Chapitre 2**.

5.1 Étude statistique des cartographies EDS

La Figure 44 regroupe les cartographies X-EDS 4 × 4 pour les pastilles Pa3 à Pa7, soit avec respectivement 5,2, 10,3, 15,8 et 25,0 %mol de poudre « hétérogénéités » $U_{0,22}Th_{0,78}O_2$ dans le mélange initial. La matrice y apparaît en bleu et les hétérogénéités riches en thorium en rouge. Pour ces cartographies, la Figure 44 (f) présente également le nombre d'hétérogénéités identifiées par mm² plus petites qu'un diamètre de cercle équivalent donné (DCE, défini comme le diamètre d'un cercle de même surface) ainsi que la fraction cumulée de la surface occupée pour des hétérogénéités plus petites qu'une valeur donnée de DCE. Les mesures réalisées par analyse d'image à l'aide du logiciel ImageJ sur les cartographies X-EDS sont reportées dans le Tableau 14.

Tableau 14 : Teneur en hétérogénéités, fraction surfacique observée et rapport entre la fraction surfacique observée et attendue d'hétérogénéités sur les cartographies X-EDS de pastilles $U_{1-x}Th_xO_2$ hétérogènes.

Pastille	Teneur en hétérogénéités (%mol)	Fraction surfacique observée (%)	Observé/Attendu
Pa3	5,2 ± 0,1	5,40 ± 0,05	1,04 ± 0,03
Pa4	10,3 ± 0,2	9,6 ± 0,1	0,93 ± 0,03
Pa5	15,3 ± 0,3	15,6 ± 0,1	1,02 ± 0,03
Pa6	20,8 ± 0,4	18,9 ± 0,1	0,91 ± 0,03
Pa7	25,0 ± 0,5	25,9 ± 0,2	1,04 ± 0,03

Si les mosaïques sont représentatives de l'ensemble, alors la loi de Delesse-Rosiwal [83] explique que la fraction surfacique observée devrait être égale au rapport molaire entre la matrice et les hétérogénéités au sein du mélange. Dans tous les cas, la surface observée est proche (moins de 10 % d'écart) de la surface attendue (Tableau 14), validant la capacité de la méthode de fabrication à contrôler la teneur en hétérogénéités au sein des oxydes mixtes hétérogènes préparés. La différence entre les surface attendues et observées provient principalement de trois phénomènes, à savoir la représentativité des cartographies en lien avec la mesure de la surface observée d'hétérogénéités, le volume d'interaction du faisceau d'électrons du MEB et l'inter-diffusion de U et Th activée thermiquement lors du frittage. L'incertitude liée à la représentativité des cartographies est fournie dans le Tableau 14 pour chaque pastille. Elle a été calculée selon la méthode basée sur la loi de puissance décrite par Kanit *et al.* [89,90] et déjà employée dans le **Chapitre 2**. Le volume (ou poire) d'interaction du faisceau d'électrons du MEB au cours de l'analyse est de nature à sous-estimer la surface observée en ne faisant pas apparaître les hétérogénéités dont la surface est plus faible (environ 1 µm²). Enfin, le phénomène de diffusion activée thermiquement tend à créer un gradient de concentration entre la matrice riche en uranium et les hétérogénéités enrichies en thorium. La présence de zones à teneur intermédiaire (en vert sur les cartographies) provient de ces deux derniers phénomènes, sans qu'il soit possible de les discriminer à l'heure actuelle.

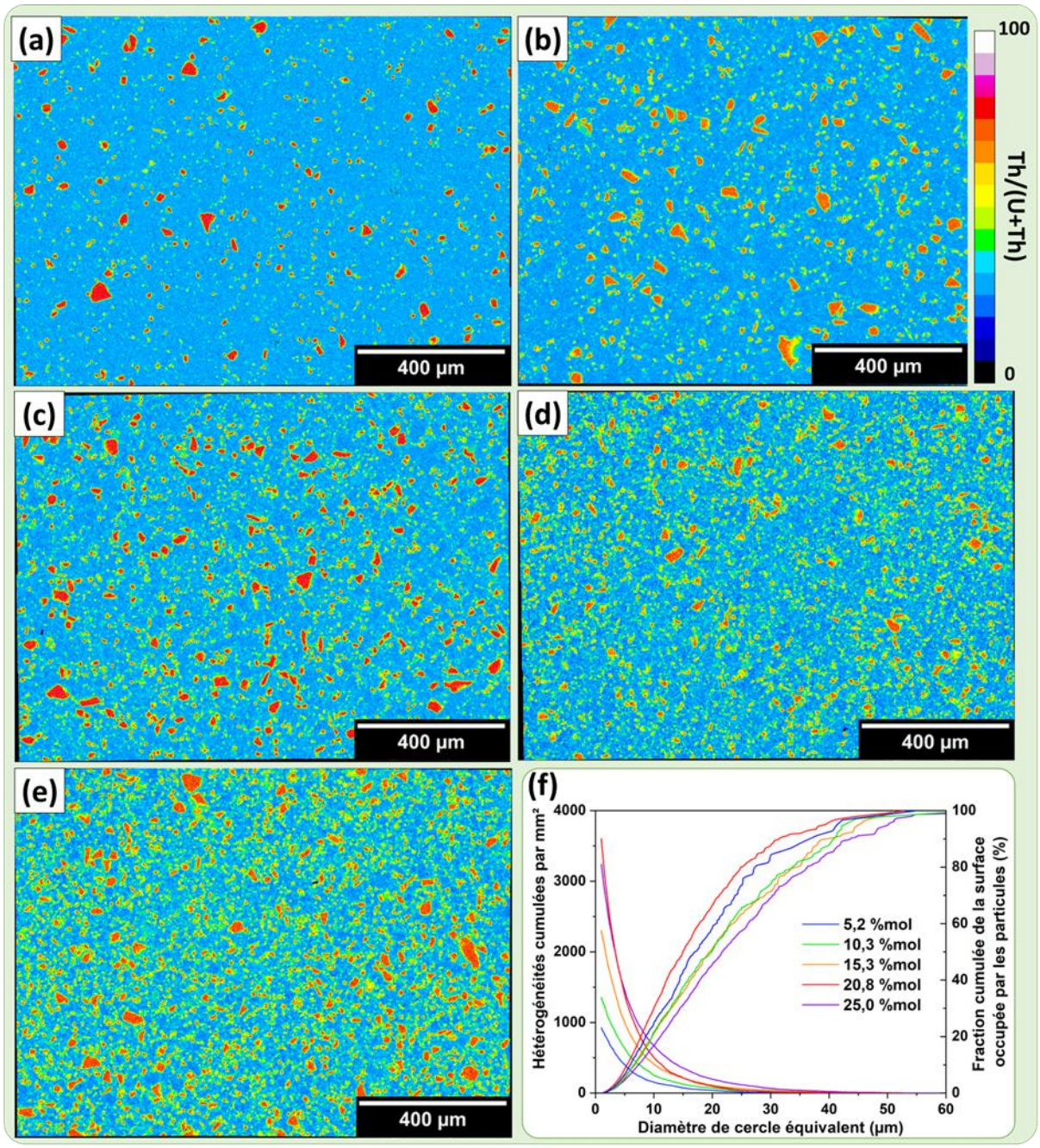


Figure 44 : Micrographies X-EDS de pastilles polies de $U_{1-x}Th_xO_2$ contenant des hétérogénéités à hauteur de (a) 5,2 %mol, (b) 10,3 %mol, (c) 15,3 %mol, (d) 20,8 %mol et (e) 25,0 %mol. (f) Nombre cumulé de particules et surface occupée par les particules en fonction de leur diamètre de cercle équivalent.

Les hétérogénéités observées sur la Figure 44 sont angulaires et couvrent un large éventail de diamètre de cercle équivalent, s'étalant d'environ 1 µm (limité par le volume d'interaction rayonnement-matière du MEB) à parfois plus de 100 µm. Les mesures de taille moyenne et la surface occupée par les petites (DCE < 10 µm) et les grosses (DCE > 30 µm) hétérogénéités sont présentées dans le Tableau 15. Le nombre de particules par mm² croît avec la surface occupée par les hétérogénéités. Fait classique lors de l'étude d'une population de particules avec distribution de leur

taille, les plus petites hétérogénéités (DCE < 10 µm) représentent la majorité des particules en nombre (autour de 80 %) mais une plus faible proportion de la surface occupée (environ 25 %). De même, les plus grosses hétérogénéités (DCE > 30 µm) sont peu nombreuses mais représentent une grande partie de la surface occupée, elles représentent 1 à 2 % du nombre d'hétérogénéités mais occupent jusqu'à 30 % de la surface totale occupée par les hétérogénéités.

Tableau 15 : Teneur d'hétérogénéités, DCE moyen et surface occupée par les petites (DCE < 10 µm) et les grosses (DCE > 30 µm) hétérogénéités pour le lot de pastilles de $U_{1-x}Th_xO_2$ hétérogènes étudié par X-EDS.

Pastille	Teneur en hétérogénéités (%mol)	Hétérogénéités /mm²	DCE moyen (µm)	DCE<10µm (%)	$S_{<10µm}$ / S_{heter} (%)	DCE>30µm (%)	$S_{>30µm}$ / S_{heter} (%)
Pa3	5,2 ± 0,1	920 ± 10	6,3 ± 0,2	83,3	24,7	0,8	15,5
Pa4	10,3 ± 0,2	1360 ± 15	6,8 ± 0,2	81,3	21,6	1,6	25,8
Pa5	15,3 ± 0,3	2300 ± 15	6,5 ± 0,1	82,2	21,0	1,8	28,4
Pa6	20,8 ± 0,4	3600 ± 20	5,6 ± 0,1	85,6	27,6	0,6	14,0
Pa7	25,0 ± 0,5	3240 ± 25	7,0 ± 0,1	79,3	16,8	2,1	30,8

Au fur et à mesure que la teneur en hétérogénéités croît, la fraction de surface occupée tend à décroître pour les petites hétérogénéités (DCE < 10 µm) et à croître pour les grosses hétérogénéités (DCE > 30 µm). Cet effet est expliqué par la tendance croissante que présentent certaines hétérogénéités à coalescer au fur et à mesure que l'on accroît leur fraction surfacique et à apparaître comme une seule grande hétérogénéité. Cet effet est également observable dans les courbes de fraction surfacique cumulée occupée par les hétérogénéités de DCE inférieur à une valeur donnée (Figure 44 (f), droite), celles-ci se déplaçant vers la droite avec l'accroissement de la teneur en hétérogénéités. Les valeurs moyennes de DCE des hétérogénéités sont toutes comprises entre 5,6 et 7 µm, soit environ le double du diamètre de cercle équivalent moyen déterminé pour les hétérogénéités des combustibles MOX de RNR-Na (environ 2,5 à 4 µm selon le taux de combustion) étudiés au cours du **Chapitre 2**.

Cependant, la pastille contenant 20,8 %mol d'hétérogénéités dénote du reste du lot. Les fractions surfaciques occupées par les petites (à 27,6 et 24,7 %, respectivement) et les grosses (à 14,0 et 15,5 %, respectivement) hétérogénéités sont proches de celles mesurées pour la pastille à 5,2 %mol d'hétérogénéités alors qu'elles devraient être respectivement plus faible et plus grande selon la tendance observée. La pastille contenant 20,8 %mol d'hétérogénéités présente également une plus forte densité d'hétérogénéités par mm² qu'attendu, celle-ci étant d'environ 3600 particules par mm² tandis que la pastille à 25 %mol d'hétérogénéités n'en présente qu'environ 3240 par mm² (Tableau 15). La fraction surfacique cumulée occupée par les hétérogénéités pour un DCE donné (Figure 44 (f), droite) suit une pente plus forte qu'attendue, elle est même supérieure à celle de la pastille contenant

5,2 %mol d'hétérogénéités. Enfin, la valeur moyenne de DCE des hétérogénéités est significativement plus petit que celles relevées pour les autres pastilles, à savoir respectivement 5,6 contre 6,3-7,0 µm (Tableau 15).

Tous ces éléments démontrent une réelle différence entre la microstructure de la pastille contenant 20,8 %mol d'hétérogénéités par rapport au reste du lot, les hétérogénéités de cette pastilles sont plus petites et plus nombreuses. Les pastilles de ce lot étant préparées avec les mêmes poudres et frittées ensemble, cette différence de microstructure demeure difficilement inexplicable. Au cours de l'étude expérimentale, une attention particulière portera sur cet échantillon afin d'évaluer si une telle différence de microstructure se traduit par un comportement différent lors de la dissolution.

5.2 Étude géostatistique des cartographies EDS

Les cartographies présentées dans la Figure 44 sont également analysées à l'aide des outils géostatistiques introduits lors du **Chapitre 1** et utilisés au cours du **Chapitre 2** pour la caractérisation des combustibles MOX de RNR-Na irradiés. Il a cette fois été possible de réaliser des semivariogrammes pour les trois axes de l'espace en coupant une pastille et en polissant sa tranche afin d'en tirer une cartographie des hétérogénéités contenues suivant l'axe Z (Figure 45 (a)). La Figure 45 (b) présente les semivariogrammes en fonction des axes X, Y et Z mesurés pour la pastille $U_{0,64}Th_{0,36}O_2$ contenant 15,3 %mol d'hétérogénéités (Pa5). Dans tous les cas, la semivariance entre deux pixels s'accroît régulièrement avec la distance puis atteint un palier à partir duquel les valeurs ne semblent plus corrélées.

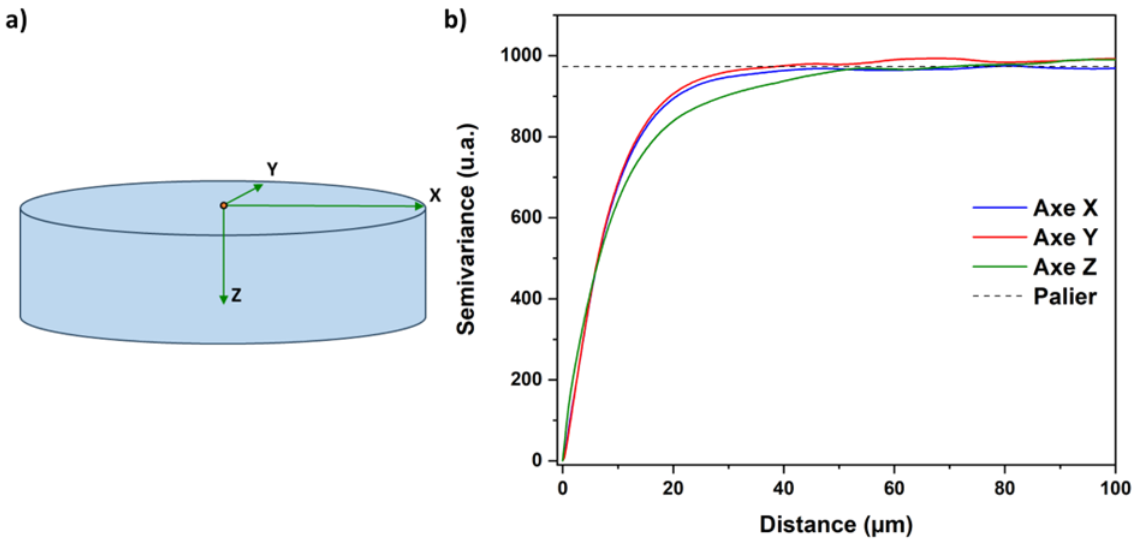


Figure 45 : (a) Schéma des axes d'une pastille frittée tels que considérés dans cette étude et (b) semivariogrammes d'une pastille hétérogène $U_{0,64}Th_{0,36}O_2$ contenant 15,3 %mol d'hétérogénéités (Pa5).

Les valeurs de portée effective (distance à partir de laquelle la courbe de semivariance atteint 95 % du palier) et d'isotropie en fonction de l'axe Y, selon la méthodologie développée par Benito *et al.* [156], sont reportées dans le Tableau 16. Les semivariogrammes en fonction de X et Y sont très similaires, les valeurs de portée mesurées pour ces deux axes sont donc très proches (respectivement égales à 23,9 et 21,8 µm), et leur rapport d'isotropie quasiment égal à 1. La répartition des hétérogénéités selon le plan (X,Y) peut alors être considérée comme étant isotrope. Cependant, le semivariogramme en fonction de l'axe Z diffère légèrement des deux autres. Il fournit une portée effective plus grande et son rapport d'isotropie avec l'axe Y n'est que de 0,87. Cet effet est attendu et a précédemment été observé par El Abdi [87] au cours de son travail de thèse sur des MOX de type MIMAS, cet auteur observant un rapport d'isotropie de 0,8 entre l'axe Z et l'un des axes du plan (X,Y). El Abdi explique que cet effet provient de l'étape de pressage uniaxial des pastilles préalablement à leur frittage. Les agglomérats de poudre sont alors compressés et l'on peut considérer que les cartographies selon l'axe Z sont équivalentes à des cartographies selon l'un ou l'autre des axes X et Y qui auraient été compressées d'un rapport égal au rapport d'isotropie.

Tableau 16 : Portée effective et isotropie en fonction des axes X, Y et Z. L'isotropie est calculée en divisant la moyenne de la semivariance pour un axe par celle de l'axe possédant la semivariance la plus élevée, tel qu'exprimé par Benito et al. *[156].*

Axe	Portée (µm)	Isotropie/Y
X	23,9 ± 0,2	0,99
Y	21,8 ± 0,2	-
Z	35,2 ± 0,2	0,87

Le Tableau 17 présente les portées effectives mesurées sur les cartographies X-EDS des pastilles $U_{1-x}Th_xO_2$ contenant 5,2 à 25,0 %mol d'hétérogénéités. La portée effective considérée ici correspond à la moyenne des portées effectives mesurées pour les axes X et Y, considérés similaires pour la suite de cette étude du fait de l'isotropie de la microstructure sur le plan (X,Y). Les valeurs des portées effectives sont toutes largement plus faibles que la taille des cartographies (environ 1,33 x 1 mm) confirmant ainsi la représentativité du « motif » réel de l'hétérogénéité. Cependant, la portée effective mesurée pour la pastille contenant 20,8 %mol d'hétérogénéités (Pa6) est inférieure à celles mesurées pour les autres pastilles (à savoir 17,9 µm contre 21,5 – 25,1 µm). Il y a ici encore une particularité de la pastille à 20,8 %mol d'hétérogénéités déjà mis en évidence lors du **§ 5.1**. Cette pastille présente des hétérogénéités plus nombreuses et plus petites, ce qui est cohérent avec une distance de corrélation plus faible car celle-ci est affectée par la présence de larges hétérogénéités peu nombreuses.

Tableau 17 : Portée effective mesurée pour les pastilles de $U_{1-x}Th_xO_2$ hétérogènes contenant entre 5,2 et 25,0 %mol d'hétérogénéités.

Pastille	Teneur en hétérogénéités (%mol)	Portée effective (µm)
Pa3	5,2 ± 0,1	22,4 ± 0,2
Pa4	10,3 ± 0,2	25,1 ± 0,2
Pa5	15,3 ± 0,3	22,8 ± 0,2
Pa6	20,8 ± 0,4	17,9 ± 0,2
Pa7	25,0 ± 0,5	21,5 ± 0,2

L'évolution de certains paramètres avec la teneur en hétérogénéités a été testée à l'aide des outils géostatistiques. La Figure 46 présente ainsi l'évolution de la valeur du palier des semivariogrammes des pastilles contenant 5,2 à 25,0 %mol d'hétérogénéités. La valeur du palier constitue une unité arbitraire. Elle dépend de la manière dont sont codées les teneurs (valeurs associées aux pixels) au sein de la cartographie. Ainsi, Les valeurs de semivariance changeront selon que les teneurs sont exprimées en fraction (de 0 à 1), en pourcentage (de 0 à 100), en niveaux de gris avec un codage 8bit (de 0 à 255), etc… Cependant, l'évolution de cette valeur est une information pertinente pour des cartographies mesurées et analysées selon la même méthodologie. Ainsi, la semivariance atteinte au niveau du palier croît avec la teneur en hétérogénéités (Figure 46) car la présence accrue d'hétérogénéités induit une variance moyenne plus élevée entre deux pixels mesurés pour une distance donnée. Ici aussi, la pastille contenant 20,8 %mol d'hétérogénéités s'illustre par son éloignement relatif de la tendance observée probablement du fait d'hétérogénéités plus nombreuses et de taille moyenne inférieure.

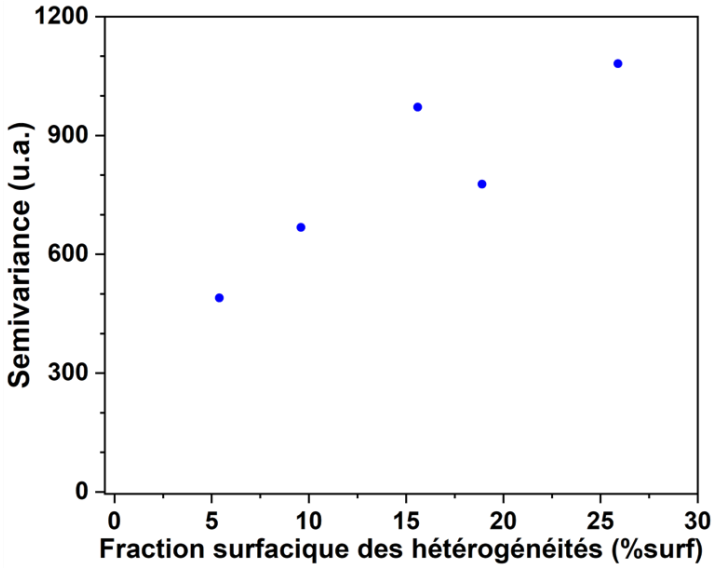


Figure 46 : Évolution de la valeur du palier pour les semivariogrammes des pastilles de $U_{1-x}Th_xO_2$ hétérogènes.

5.3 Étude des réseaux de Delaunay des pastilles $U_{1-x}Th_xO_2$ hétérogènes

Enfin, les cartographies des pastilles $U_{1-x}Th_xO_2$ hétérogènes sont caractérisées par analyse de leur réseau de Delaunay avec la même méthodologie que celle développée au cours du **Chapitre 2** lors de l'analyse des combustibles MOX de RNR-Na irradiés. Le Tableau 18 présente les valeurs de distance inter-particulaire moyenne et de désordre de surface AD_{Del} obtenues pour ces cartographies ainsi que les valeurs théoriques de désordre de surface pour des microstructures de type matrice-inclusions parfaitement désordonnées tel que décrit par Bray *et al.* [93].

Tableau 18 : Distance inter-particulaire moyenne et désordres de surface mesurés et attendus (d'après Bray et al. *[93]) pour les oxydes modèles de $U_{1-x}Th_xO_2$ hétérogènes.*

Pastille	Teneur en hétérogénéités (%mol)	AD_{Del}	AD_{Del} désordonné	Distance inter-particulaire moyenne (µm)
Pa3	5,2 ± 0,1	0,377	0,439	29,6 ± 0,7
Pa4	10,3 ± 0,2	0,379	0,417	22,9 ± 0,6
Pa5	15,3 ± 0,3	0,380	0,385	17,0 ± 0,5
Pa6	20,8 ± 0,4	0,357	0,367	11,9 ± 0,3
Pa7	25,0 ± 0,5	0,360	0,330	11,6 ± 0,4

Les valeurs de désordre de surface AD_{Del} sont légèrement plus faibles que les valeurs théoriques pour les pastilles contenant 5,2 et 10,3 %mol d'hétérogénéités et proches des autres. Le « motif » de l'hétérogénéité est alors considéré proche d'une répartition aléatoire désordonnée avec une bonne dispersion et distribution des hétérogénéités au sein de la microstructure. Ces valeurs s'accordent bien avec celles obtenues pour les combustibles MOX de RNR-Na irradiés.

Les distances inter-particulaires moyennes décroissent avec la teneur en hétérogénéités et sont toutes comprises entre 10 et 30 µm. Là encore, la pastille contenant 20,8 %mol d'hétérogénéités se démarque de la tendance générale avec une distance moyenne entre les particules proche de celle obtenue pour la pastille à 25 %mol d'hétérogénéités alors qu'elle possède relativement 17% d'hétérogénéités en moins. Cet effet est toujours cohérent avec le fait que ses hétérogénéités sont plus nombreuses et plus petites pour une surface occupée donnée.

Les distances inter-particulaires moyennes présentées dans le Tableau 18 sont proches des valeurs observées pour les combustibles MOX irradiés (entre 10 et 100 µm). Cependant, il n'est pas aisé de comparer directement ces valeurs car les distances inter-particulaires des combustibles MOX irradiés

ont été déterminées pour une plage de 0,1 à 8 %surfacique d'hétérogénéités environ tandis qu'elles sont ici présentées pour une plage de 5,2 à 25 %mol d'hétérogénéités.

De plus, les hétérogénéités des oxydes $U_{1-x}Th_xO_2$ ont en général un diamètre deux fois plus grand que les hétérogénéités des combustibles MOX de RNR-Na. La distance inter-particule moyenne est proportionnelle au diamètre moyen des hétérogénéités et évolue selon une loi puissance en fonction de leur fraction surfacique occupée [168]. Afin de faciliter la comparaison entre les combustibles MOX irradiés et les oxydes mixtes $U_{1-x}Th_xO_2$ hétérogènes modèles, il a été décidé de simuler des microstructures hétérogènes $U_{1-x}Th_xO_2$ à plus faible teneur en hétérogénéités. Ces microstructures simulées sont obtenues à l'aide du logiciel ImageJ en supprimant aléatoirement 80, 60, 40 et 20 % des hétérogénéités de la microstructure de la pastille incorporant 5,2 %mol d'hétérogénéités afin d'obtenir des microstructures simulées présentant, respectivement, 1,1, 2,2, 3,2 et 4,3 %surfacique d'hétérogénéités. La valeur retenue de distance inter-particule est la moyenne de dix réalisations pour chaque microstructure simulée. La Figure 47 (a) présente quatre exemples de réalisations de cette méthode pour une microstructure simulée à 3,2 %surfacique d'hétérogénéités. La Figure 47 (b) montre alors les résultats de distance inter-particulaire moyenne obtenues pour les oxydes mixtes $U_{1-x}Th_xO_2$ réels et simulés ainsi que pour les combustibles de MOX de RNR-Na irradiés. Les distances inter-particulaires présentées adoptent un comportement similaire (les courbes de tendance sont des lois puissance) même si les distances entre particules sont significativement plus grandes pour les oxydes mixtes modèles $U_{1-x}Th_xO_2$. Enfin, les distances inter-particulaires moyennes des microstructures simulées par suppression aléatoire d'hétérogénéités sont très proches de celles attendues (fit rouge) pour les oxydes mixtes modèles, validant cette méthode pour étendre le domaine d'étude des microstructures fabriquées.

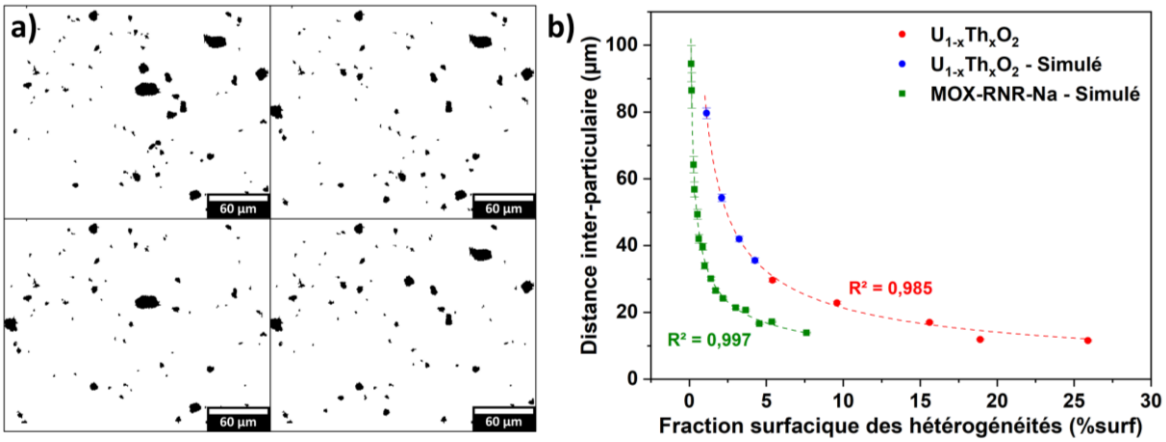


Figure 47 : (a) Exemples de réalisations d'une microstructure simulée $U_{1-x}Th_xO_2$ à 3,2 %surfacique d'hétérogénéités obtenues en supprimant aléatoirement 40% des hétérogénéités d'une microstructure à 5,2 %mol d'hétérogénéités et (b) distance inter-particulaire moyenne des pastilles $U_{1-x}Th_xO_2$, des microstructures simulées et des combustibles MOX de RNR-Na étudiés au cours du Chapitre 2.

6 Discussion sur la représentativité des oxydes mixtes hétérogènes $U_{1-x}Th_xO_2$ modèles

L'hétérogénéité des oxydes mixtes de $U_{1-x}Th_xO_2$ préparés a été caractérisée à l'aide de diverses méthodes analytiques et mathématiques. Les pastilles fabriquées présentent une microstructure de type matrice-inclusions avec une bonne qualité de distribution et de dispersion des hétérogénéités, similaire à ce qui est obtenu pour les combustibles MOX de RNR-Na. La surface occupée par les hétérogénéités a été déterminée par X-EDS et correspond aux valeurs cibles de teneurs en hétérogénéités. Il est alors possible de contrôler la quantité d'hétérogénéités en ajustant les fractions molaires relatives de poudres caractéristiques de la « matrice » ou des « hétérogénéités » incorporées au sein du mélange initial.

Cependant, les hétérogénéités obtenues présentent une taille environ deux fois supérieure à celle relevée au sein de la microstructure des combustibles MOX de RNR-Na étudiés au cours du **Chapitre 2**. De plus, les microstructures obtenues présentent des hétérogénéités très grandes qui ne sont pas observées sur les combustibles MOX de RNR-Na irradiés. Ces effets combinés participent à l'obtention de pastilles modèles de $U_{1-x}Th_xO_2$ hétérogènes dont les distances inter-particulaires moyennes sont globalement supérieures à celles observées pour les combustibles MOX hétérogènes irradiés. Si cette différence constitue une limite de la capacité à modéliser les combustibles réels, il est à noter que la distance moyenne entre les particules varie avec la teneur en hétérogénéités de manière similaire à ce qui est observé au sein des combustibles réels. Si cette distance et sa variation apportent des explications au comportement à la dissolution des oxydes mixtes modèles $U_{1-x}Th_xO_2$ hétérogènes fabriqués au cours de cette étude, alors un tel effet devrait être observé dans le cas des combustibles MOX de RNR-Na étudiés.

Enfin, les inclusions métalliques caractérisées par MEB et X-EDS sont largement similaires à celles observées pour des combustibles réels. Elles se présentent sous la formes d'inclusions arrondies de taille nanométrique composées d'alliages d'éléments métalliques (Mo, Ru, Rh, Pd) pour lesquels les rapports molaires varient d'une inclusion à l'autre. Les rapports molaires de particules incorporées au sein des oxydes modèles respectent ceux simulés pour les combustibles réels présentés dans le **Chapitre 2**.

Le Tableau 19 résume les caractéristiques des pastilles Phénix (cf. **Chapitre 2**) et offre une comparaison avec celles déterminées sur les oxydes mixtes préparés dans le cadre de ce travail. Les caractéristiques apparaissant en vert sont considérées comme étant représentatives des pastilles Phénix. La densité géométrique des oxydes mixtes de $U_{1-x}Th_xO_2$ incorporant 7,6 %mol de (Mo, Ru, Rh, Pd) n'est pas considérée comme représentative des pastilles Phénix et apparaît ici en rouge. Enfin, la taille des hétérogénéités et les distances inter-particulaires (soulignées en jaune) déterminées pour les oxydes $U_{1-x}Th_xO_2$ hétérogènes diffèrent sensiblement des valeurs obtenues pour les pastilles Phénix mais adoptent une variation similaire en fonction de la teneur en hétérogénéités, elles sont donc validées malgré la différence de valeurs. Leur influence éventuelle sur le comportement à la dissolution des oxydes modèles devrait alors ouvrir des points de comparaison entre les oxydes mixtes hétérogènes $U_{1-x}Th_xO_2$ modèles et les combustibles MOX réels malgré les différences relevées.

Tableau 19 : Caractéristiques des pastilles Phénix déterminées au cours du Chapitre 2 et valeurs correspondantes pour les pastilles frittées d'oxydes mixtes de $U_{1-x}Th_xO_2$ hétérogènes contenant ou non des inclusions métalliques synthétisées lors de ce travail. Les cellules du tableau sont codées en vert, jaune et rouge si elles sont, respectivement, validées, validées du fait d'un comportement proche ou rejetées.

Caractéristique	Pastilles Phénix	Oxydes $U_{1-x}Th_xO_2$ hétérogènes	Oxydes $U_{1-x}Th_xO_2$ + 7,6 %mol (Mo, Ru, Rh, Pd)
$D_{géo}/D_{th}$	0,92 - 0,95	0,93 - 0,96	0,84 - 0,89
Surface occupée par les hétérogénéités	≈ 0-8 %surf	0 - 25,9 %surf	N. D.
Taille moyenne hétérogénéités	2,5 – 4 µm	5,6 - 7 µm (présence de grosses hétérogénéités)	N. D.
Distance inter-particulaire	10 – 100 µm	10 - 30 µm	N. D.
Qualité du mélange	Bonne dispersion et distribution, isotrope	Bonne dispersion et distribution, isotrope	N. D.
Teneur en inclusions métalliques	6,8 %mol	-	7,6 %mol *
M/tot (M = Mo, Ru, Rh, Pd) (%mol)	Mo : < 30 %mol Ru : 35 %mol Rh : 10 %mol Pd : 25 %mol	-	Mo : 22 ± 2 %mol Ru : 42 ± 2 %mol Rh : 12 ± 1 %mol Pd : 24 ± 2 %mol

* Valeur visée

7 Conclusion

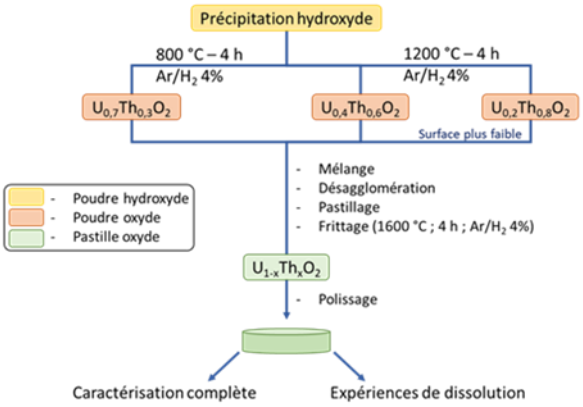
Des pastilles frittées d'oxydes mixtes $U_{1-x}Th_xO_2$ hétérogènes contenant ou non des inclusions métalliques (Mo, Ru, Rh, Pd) ont été fabriquées et caractérisées dans le but d'étudier leur comportement en cours de dissolution. La synthèse de pastilles hétérogènes a été réalisée à partir de la synthèse par voie hydroxyde de poudres de $U_{1-x}Th_xO_2$ homogènes autorisant la précipitation d'éléments métalliques (Mo, Ru, Rh, Pd). Plusieurs populations de poudres homogènes contenant différentes teneurs en thorium ont ensuite été mélangées puis les pastilles obtenues par métallurgie des poudres. Les pastilles cuites ont alors été polies avant de subir une caractérisation de leurs propriétés macroscopiques, densité et surface spécifique, et microscopiques, répartition et distribution des hétérogénéités.

Cette méthodologie (Figure 32) a démontré sa capacité à fournir des oxydes mixtes hétérogènes de $U_{1-x}Th_xO_2$ denses dont les hétérogénéités sont bien mélangées et bien enrobées par la matrice enrichie en uranium. Cependant, les pastilles de $U_{1-x}Th_xO_2$ contenant 7,6 %mol d'éléments métalliques (Mo, Ru, Rh, Pd) ont montré une plus faible réactivité au frittage. De ce fait, elles présentent de faibles valeurs de densité géométrique (84-89 %) et une microstructure qui met en évidence des agglomérats (mémoire des agglomérats de poudre présents dans le mélange initial) séparées par un réseau de fissures et l'absence de porosités fermées dans la pastille frittée. Les oxydes mixtes modèles, lorsque leur teneur en hétérogénéités varie, voient leurs propriétés microstructurales (distance inter-particulaire moyenne, fraction surfacique occupée par les hétérogénéités) adopter un comportement similaire à celui observé pour des combustibles MOX de RNR-Na dont on simule l'irradiation. Plusieurs pastilles à différentes teneurs en hétérogénéités pourront alors être utilisées afin de modéliser l'évolution de la microstructure d'un combustible MOX lors de son irradiation.

L'utilisation de méthodes géostatistiques pour la caractérisation de l'hétérogénéité d'oxydes mixtes d'actinides a rendu possible la comparaison avec le comportement sous irradiation de combustibles MOX de RNR-Na irradiés. Ceci constitue une première étape dans l'objectif de couplage de la simulation de l'évolution de MOX hétérogènes sous irradiation et de l'étude de leur dissolution à l'aide d'oxydes mixtes hétérogènes modèles. Les chapitres suivants s'intéresseront au comportement lors de la dissolution macroscopique (**Chapitre 4**) et microscopique (**Chapitre 5**) de ces oxydes mixtes hétérogènes modèles.

Résumé du chapitre

- Fabrication d'oxydes mixtes hétérogènes $U_{1-x}Th_xO_2$ modèles

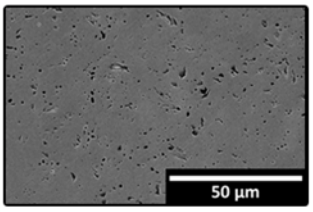
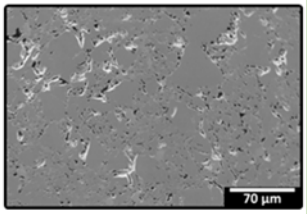
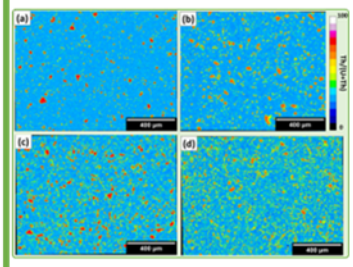
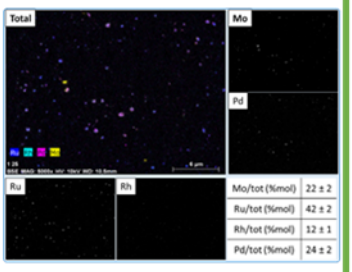


→ Synthèse hydroxyde de poudres homogènes de $U_{1-x}Th_xO_2$

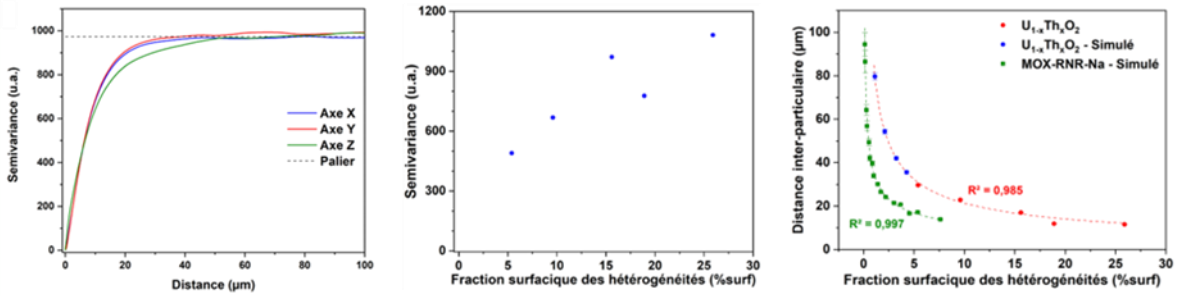
→ Fabrication d'oxydes mixtes hétérogènes par mélange des poudres

→ Présence éventuelle d'éléments métalliques (Mo, Ru, Rh, Pd)

- Caractérisation des oxydes mixtes frittés

$U_{1-x}Th_xO_2$	$U_{1-x}Th_xO_2$ + (Mo, Ru, Rh, Pd)
 Bonne densité	Densité médiocre 
 Grandes hétérogénéités Bonne dispersion et distribution	Présence de grosses inclusions riches en Mo et/ou Pd 

- Étude géostatistique de l'hétérogénéité



→ Évolution des oxydes modèles similaire aux MOX de RNR

→ Spécificité de l'oxyde à 20,8 %mol par rapport aux autres oxydes modèles

Chapitre 4 : Étude de la dissolution d'oxydes mixtes hétérogènes $U_{1-x}Th_xO_2$ à l'échelle macroscopique

Chapitre 4 : Étude de la dissolution d'oxydes mixtes hétérogènes U1-xThxO2 à l'échelle macroscopique

Chapitre 4 : Étude de la dissolution d'oxydes mixtes hétérogènes U1-xThxO2 à l'échelle macroscopique

1 Introduction

Une fois les pastilles d'oxydes mixtes hétérogènes de $U_{1-x}Th_xO_2$ contenant, ou non, des inclusions métalliques (Mo, Ru, Rh, Pd) fabriquées et caractérisées, leur comportement à la dissolution a été évalué à travers une étude expérimentale. Celle-ci s'est principalement concentrée sur l'effet de la présence d'hétérogénéités sur le comportement à la dissolution des pastilles. La dissolution d'oxydes d'actinides contenant de l'uranium dépend fortement de l'accumulation d'acide nitreux qui joue le rôle d'espèce autocatalytique [17,97,169,170]. Afin de favoriser l'accumulation de HNO_2, les tests de dissolution de l'étude expérimentale seront toutes conduites en conditions statiques, c'est-à-dire sans renouvellement de la solution d'acide nitrique.

En conditions de retraitement, la dissolution des oxydes mixtes d'actinides produit des résidus insolubles [25,35,36,167] constitués, en partie, de phases oxydes réfractaires et d'inclusions métalliques de produits de fission (Mo, Tc, Ru, Rh, Pd). Les phases riches en thorium présentes au sein des oxydes mixtes hétérogènes $U_{1-x}Th_xO_2$ modèles sont pressenties pour adopter un comportement réfractaire lors de la dissolution, l'étude expérimentale devra alors comporter une étude des résidus de dissolution produits à l'issue de la dissolution des échantillons hétérogènes. De même, de précédents travaux concernant les inclusions métalliques à base de molybdène et d'éléments platinoïde [16,64] ont montré leur influence sur le comportement à la dissolution et leur présence au sein des résidus insolubles. L'étude expérimentale menée dans le cadre de ce travail traitera donc de l'influence des inclusions métalliques sur la dissolution des composés hétérogènes modèles, notamment en lien avec la présence d'hétérogénéités réfractaires.

2 Protocole expérimental

Les expériences de dissolution menées en conditions statiques ont pour objectif de perturber le moins possible les échantillons lors de leur dissolution. Les éventuels ajouts d'acide frais en cours de dissolution se limitent alors à la compensation des prises d'échantillon nécessaires pour suivre l'évolution des concentrations élémentaires. Le Tableau 10 et le Tableau 12 rappellent les caractéristiques des pastilles d'oxydes mixtes hétérogènes $U_{1-x}Th_xO_2$ fabriquées et caractérisées au cours du **Chapitre 3** et qui seront utilisées lors de l'étude expérimentale.

Tableau 20 : Stœchiométries moyennes, masses, fractions relatives des différentes populations de poudres et surfaces spécifiques des pastilles $U_{1-x}Th_xO_2$ frittées à 1600 °C.

Pastille	Stœchiométrie moyenne	Masse (mg)	$U_{0,72}Th_{0,28}O_2$ (%mol)	$U_{0,41}Th_{0,59}O_2$ (%mol)	$U_{0,22}Th_{0,78}O_2$ (%mol)	S_{SA} ($m^2.g^{-1}$)
Pa1*	$U_{0,68}Th_{0,32}O_2$	170,2 ± 0,1	89,6 ± 0,2	5,2 ± 0,1	5,2 ± 0,1	(3,2 ± 0,2) × 10^{-3}
Pa2	$U_{0,72}Th_{0,28}O_2$	155,3 ± 0,1	100	-	-	(5,5 ± 0,2) × 10^{-3}
Pa3	$U_{0,69}Th_{0,31}O_2$	132,1 ± 0,1	94,8 ± 0,1	-	5,2 ± 0,1	(5,1 ± 0,3) × 10^{-3}
Pa4	$U_{0,67}Th_{0,33}O_2$	138,5 ± 0,1	89,7 ± 0,2	-	10,3 ± 0,2	(3,5 ± 0,2) × 10^{-3}
Pa5	$U_{0,64}Th_{0,36}O_2$	141,8 ± 0,1	84,7 ± 0,3	-	15,3 ± 0,3	(5,2 ± 0,7) × 10^{-3}
Pa6	$U_{0,62}Th_{0,38}O_2$	132,8 ± 0,1	79,2 ± 0,4	-	20,8 ± 0,4	(6,7 ± 0,2) × 10^{-3}
Pa7	$U_{0,60}Th_{0,40}O_2$	135,9 ± 0,1	75,0 ± 0,5	-	25,0 ± 0,5	(1,1 ± 0,1) × 10^{-2}

* Caractéristiques d'une pastille jugée représentative d'un lot de pastilles similaires.

Tableau 21 : Stœchiométries moyennes, masses, fractions relatives des différentes populations de poudres et surfaces spécifiques des pastilles $U_{1-x}Th_xO_2$ + 7,6 %mol (Mo, Ru, Rh, Pd) frittées à 1550 °C.

Pastille	Stœchiométrie moyenne	Masse (mg)	$U_{0,72}Th_{0,28}O_2$ (%mol)	$U_{0,42}Th_{0,58}O_2$ (%mol)	$U_{0,25}Th_{0,75}O_2$ (%mol)	S_{SA} ($m^2.g^{-1}$)
Pa8	$U_{0,75}Th_{0,25}O_2$	220,7 ± 0,1	100	-	-	(2,7 ± 0,3) × 10^{-2}
Pa9	$U_{0,73}Th_{0,27}O_2$	200,6 ± 0,1	95,0 ± 0,1	-	5,0 ± 0,1	(2,1 ± 0,2) × 10^{-2}
Pa10*	$U_{0,70}Th_{0,30}O_2$	200,4 ± 0,1	89,9 ± 0,2	-	10,1 ± 0,2	(2,4 ± 0,1) × 10^{-2}
Pa11	$U_{0,68}Th_{0,32}O_2$	200,6 ± 0,1	84,8 ± 0,3	-	15,2 ± 0,3	(2,1 ± 0,2) × 10^{-2}

* Caractéristiques d'une pastille jugée représentative d'un lot de pastilles similaires.

2.1 Dissolutions en conditions statiques

Les expériences de dissolution en conditions statiques consistent à plonger les pastilles dans de l'acide nitrique de concentration initiale contrôlée et à une température fixe puis de mesurer l'évolution des concentrations élémentaires de l'uranium, du thorium et, éventuellement, des éléments métalliques (Mo, Ru, Rh, Pd) en solution. Les pastilles sont coupées en deux avant d'être introduites dans 25 mL d'acide nitrique dans un flacon fermé en polytétrafluoroéthylène (PTFE). Les solutions d'acide nitrique sont préparées par dilution d'une solution commerciale d'acide nitrique concentré (Sigma-Aldrich, 70%). Les expériences seront réalisées sans agitation à deux températures (60°C et 90 °C) et à deux concentrations différentes en acide nitrique (2 et 4 $mol.L^{-1}$). Couper les pastilles en deux a pour but à la fois d'économiser la matière uranifère mais surtout de comparer ultérieurement les expériences de dissolution macroscopiques avec un suivi *operando* de la dissolution sur une même pastille afin de garantir une bonne représentativité des expériences macroscopiques et microscopiques.

Des aliquotes de 0,1 à 2 mL sont régulièrement prélevées à l'aide d'une micropipette puis remplacées par de l'acide nitrique frais de même concentration que le milieu initial. Les échantillons prélevés sont alors centrifugés (5000 rpm ; 5 min) puis dilués avant leur analyse par ICP-OES.

2.2 Suivi *operando* de la dissolution par MEB en mode environnemental (MEBE)

Le suivi de la dissolution par la méthode *operando* a pour objectif d'observer des phénomènes microscopiques prenant place lors de la dissolution des pastilles d'oxydes d'actinides. La méthode de suivi *operando* de la dissolution a été présentée au cours du **Chapitre 1** et est détaillée dans l'**Annexe D**. Les conditions d'acquisition des images MEBE optimales ont été définies par Cordara au cours de ses travaux de thèse [16]. Le choix des conditions opératoires découle du meilleur compromis possible entre le besoin de minimiser les dommages éventuels infligés à l'échantillon lors de son analyse et l'obtention de micrographies de qualité. Ainsi, les micrographies sont obtenues avec une basse tension d'accélération du faisceau d'électrons.

2.3 Détermination des vitesses de dissolution

Au cours de l'étude expérimentale, les vitesses de dissolution sont obtenues en suivant l'évolution des concentrations en éléments d'intérêt (U, Th, Mo, Ru, Rh, Pd) au sein du milieu de dissolution . Les vitesses sont calculées à partir de la pente d'une portion de la courbe durant laquelle l'évolution des concentrations est linéaire. En pratique, les vitesses de dissolution sont mesurées au début et vers la fin des expériences de dissolution, respectivement lorsque la dissolution débute et à l'atteinte de l'étape de réduction des vitesses par épuisement des réactifs. La Figure 48 montre un exemple de courbe de dissolution obtenue pour un échantillon hétérogène dont la dissolution est réalisée dans HNO_3 2 mol.L^{-1} à 90 °C. Les deux vitesses de dissolution mesurées représentent alors les étapes dites de régime linéaire et d'épuisement des réactifs, telles que décrites par Dalger *et al.* [39]. Les conditions expérimentales (masse des pastilles et volume de solution) sont choisies afin d'atteindre des concentrations maximales en uranium et en thorium largement inférieures aux limites de solubilité de ces éléments en milieu nitrique. Les concentrations maximales atteignables sont d'environ 5 g/L afin d'éviter la saturation de l'uranium et du thorium et de limiter la précipitation de phases secondaires.

Il existe plusieurs manières de calculer la vitesse de dissolution d'un oxyde. Une première méthode consiste à évaluer l'évolution de la perte de masse relative pour un élément donné (équation (30)). La vitesse de dissolution ainsi calculée sera exprimée en %m.j^{-1} pour chaque élément considéré.

$$\Delta m_i(t)/m_{i,0} = \frac{C_i(t) \times V}{f_i \times m_0} \times 100 \quad (30)$$

Avec :

- $C_i(t)$ la concentration massique de l'élément i au temps t (en g.mL^{-1}) ;
- V le volume du milieu de dissolution (en mL) ;
- f_i la fraction massique de l'élément i dans le solide ;
- $m_{i,0}$ la masse initiale de l'élément i au sein du solide (en g).

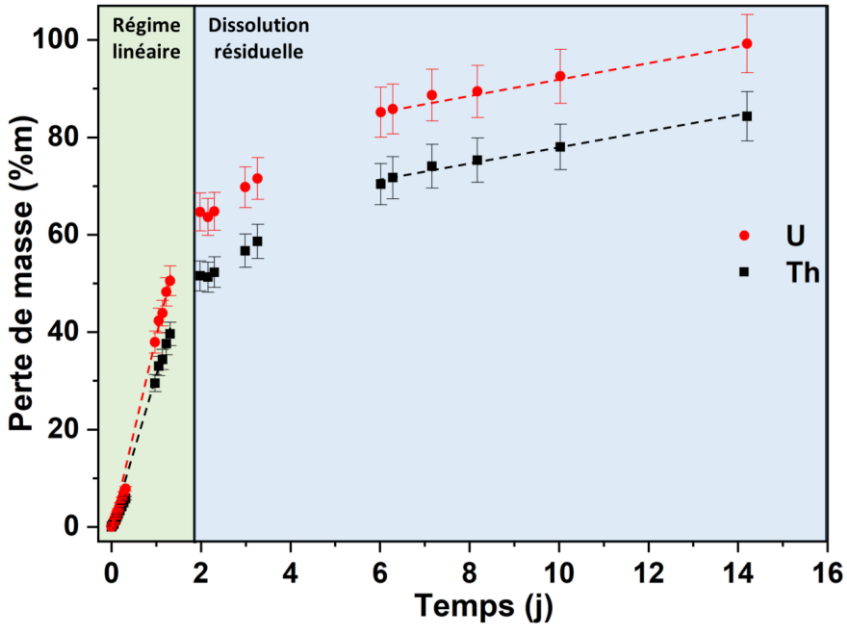


Figure 48 : Évolution de la masse dissoute d'uranium et de thorium au cours de la dissolution d'une pastille hétérogène de $U_{0,68}Th_{0,32}O_2$ contenant 10,4 %mol d'hétérogénéités (90 °C, HNO_3 2 mol.L^{-1}). La figure illustre les étapes de régime linéaire et de dissolution résiduelle telles que décrites par Dalger et al. *[39]. Les droites en pointillés illustrent la mesure des vitesses de dissolution.*

Lorsque l'on souhaite comparer différents matériaux, il est utile de normaliser les vitesses de dissolution par leur surface spécifique. La perte de masse normalisée $N_L(i)$ (équation (31)) découle alors de la perte de masse relative normalisée par les surfaces spécifiques S_{SA} obtenues à l'aide de la méthode SESAM (voir **Chapitre 3**). La vitesse de dissolution normalisée $R_L(i,t)$ est alors égale à la dérivée au cours du temps des pertes de masse normalisées (équation (32)). Cette méthode est limitée par la difficulté d'évaluer l'évolution de la surface des oxydes en cours de dissolution. Les valeurs de $R_L(i)$ obtenues pourront alors augmenter ou décroître en fonction de la surface de solide disponible à la dissolution pour un temps donné. Les valeurs de vitesse de dissolution normalisées $R_L(i)$ sont alors

déterminées en début d'expérience, lorsque l'échantillon a encore peu réagi et que sa surface peu évolué.

$$N_L(i) = \frac{C_i(t) \times V}{f_i \times S_{SA} \times m_0} \quad (31)$$

$$R_L(i,t) = \frac{d\, N_L(i,t)}{d\, t} \quad (32)$$

Avec :

- $N_L(i)$, la perte de masse normalisée (en $g.m^{-2}$) ;
- S_{SA}, la surface spécifique initiale en ($m^2.g^{-1}$) ;
- $R_L(i,t)$, la vitesse de dissolution normalisée (en $g.m^{-2}.j^{-1}$).

Lors de la dissolution d'un oxyde mixte, le rapport de congruence r entre les vitesses de dissolution normalisées de deux éléments est défini comme l'écart au relâchement stœchiométrique des deux éléments en solution. Une valeur de r comprise entre 0,5 et 2 signifie un relâchement en solution proche pour les éléments considérés et est le signe d'une dissolution congruente [171]. Au contraire, un rapport r éloigné de cet intervalle de valeurs est caractéristique d'une dissolution incongruente.

2.4 Récupération des résidus de dissolution

Lors de cette étude, les expériences de dissolution ne sont pas poussées jusqu'à la dissolution complète du solide initial. Elles conduisent donc à la production de résidus de dissolution. Ces résidus sont alors récupérés dans un tube en polypropylène (50 mL) en présence du milieu de dissolution, centrifugés pendant 5 minutes à 5000 rpm puis rincés deux fois avec de l'eau déionisée afin d'éliminer toute trace résiduelle d'acide. Ils sont ensuite rincés avec de l'éthanol avant d'être centrifugés puis placés en étuve à 60 °C jusqu'à évaporation totale de l'éthanol.

Les résidus secs sont alors déposés sur un scotch carbone afin d'être analysés par MEB. Pour toutes les expériences effectuées lors de ce travail, la quantité de résidus effectivement disponibles pour l'analyse était trop faible pour l'obtention de données quantitatives en termes de masse ou de répartition granulométrique.

3 Dissolution d'oxydes mixtes $U_{1-x}Th_xO_2$

3.1 Dissolution de pastilles $U_{1-x}Th_xO_2$ homogènes et hétérogènes

Pour débuter l'étude expérimentale, il semble nécessaire de comprendre l'effet potentiel de l'ajout d'hétérogénéités lors de la dissolution des pastilles de $U_{1-x}Th_xO_2$. La Figure 49 présente l'évolution des concentrations d'uranium et de thorium en solution lors de la dissolution d'une pastille homogène de $U_{0,72}Th_{0,28}O_2$ (Pa2) et d'une pastille hétérogène de $U_{0,68}Th_{0,32}O_2$ (Pa1) contenant 10,4 %mol d'hétérogénéités (5,2 %mol de $U_{0,41}Th_{0,59}O_2$ et 5,2 %mol de $U_{0,22}Th_{0,78}O_2$) dans HNO_3 2 mol.L^{-1} à 60 °C. La pastille homogène sert ici de matériau de référence, assimilable à la seule phase matrice sans présence d'hétérogénéités.

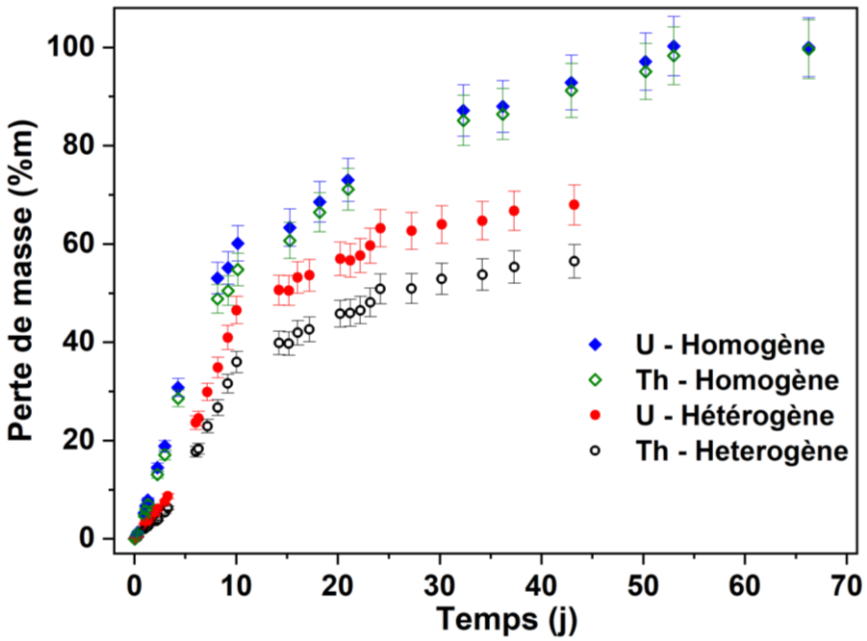


Figure 49 : Évolution de la masse dissoute d'uranium et de thorium au cours de la dissolution d'une pastille homogène de $U_{0,72}Th_{0,28}O_2$ et d'une pastille hétérogène de $U_{0,68}Th_{0,32}O_2$ contenant 10,4 %mol d'hétérogénéités (60 °C, HNO_3 2 mol.L^{-1}).

Pour les deux pastilles, la concentration en solution de chaque élément augmente d'abord rapidement selon un régime linéaire puis la vitesse de dissolution décroît avant d'atteindre une vitesse de dissolution résiduelle au-delà de 40-60 % de perte de masse. Dans ces conditions d'acidité et de température, la production et l'accumulation d'acide nitreux HNO_2 est très rapide et la réaction de dissolution est catalysée dès le début de l'expérience. Les modifications de vitesse de dissolution sont alors dues à une évolution de la surface. Dans un second temps, la réduction rapide de la vitesse de dissolution traduit l'épuisement de solide. Ainsi, les deux régimes de dissolution observés sur la Figure

49 correspondent aux étapes 3 et 4 du mécanisme de dissolution tel que décrit par Dalger *et al.* [39] et présenté au **Chapitre 1**.

Une modification du comportement à la dissolution de la pastille hétérogène par rapport à la pastille homogène est clairement observée sur la Figure 49. En effet, celle-ci se dissout plus lentement dès le début de l'expérience et sa vitesse de dissolution diminue rapidement lors de la seconde étape jusqu'à ne presque plus se dissoudre. Les vitesses de dissolution pour les deux pastilles (en $\%m.j^{-1}$) ainsi que le rapport de congruence lors du régime linéaire et lors de l'étape de dissolution résiduelle sont présentées dans le Tableau 22.

La dissolution de la pastille homogène est 2,4 fois plus rapide pour l'uranium (6,3 $\%m.j^{-1}$ pour la pastille homogène contre 2,6 $\%m.j^{-1}$ pour la pastille hétérogène) et 3 fois plus rapide pour le thorium (respectivement 5,7 $\%m.j^{-1}$ contre 1,9 $\%m.j^{-1}$) au cours du régime linéaire. La surface spécifique S_{SA} de la pastille homogène n'étant que 1,7 fois plus grande ($5,5 \times 10^{-3}$ contre $3,2 \times 10^{-3}$ $m^2.g^{-1}$, Tableau 10), l'ajout de 10,4 %mol d'hétérogénéités riches en thorium ralentit alors clairement la dissolution. De même, lors de l'étape de dissolution résiduelle, les vitesses de dissolution demeurent environ 3 fois plus importantes pour la pastille homogène que pour la pastille contenant 10,4 %mol d'hétérogénéités.

Tableau 22 : Vitesses de dissolution et rapports de congruence ($r = R_L(U)/R_L(Th)$) de l'uranium et du thorium pour les deux étapes de dissolution observées lors de la dissolution de pastilles homogène et hétérogène dans HNO_3 2 $mol.L^{-1}$ à 60 °C.

Pastille	Étape	dm_U/dt ($\%m.j^{-1}$)	dm_{Th}/dt ($\%m.j^{-1}$)	r (U vs Th)
Homogène	Régime linéaire	6,3 ± 0,3	5,7 ± 0,3	1,1 ± 0,1
	Dissolution résiduelle	1,0 ± 0,1	1,0 ± 0,1	1,0 ± 0,2
Hétérogène	Régime linéaire	2,6 ± 0,2	1,9 ± 0,1	1,4 ± 0,2
	Dissolution résiduelle	$(2,9 \pm 0,8) \times 10^{-1}$	$(3,2 \pm 0,6) \times 10^{-1}$	0,9 ± 0,4

Si la présence d'hétérogénéités ralentit la dissolution, il faut pouvoir en expliquer la raison en termes de mécanisme d'action. Comme indiqué lors de l'étude bibliographique, l'aptitude à la dissolution des oxydes d'uranium et de thorium diminue lorsque la fraction de thorium augmente [60]. La présence d'hétérogénéités réfractaires à la dissolution pourrait être de nature à réduire la surface de matrice, plus soluble, accessible à la solution. Dans ce modèle, la surface occupée par des hétérogénéités est vue comme non/peu réactive tandis que la plupart des réactions de dissolution se déroulent au niveau de la surface occupée par la matrice.

Cette hypothèse explique également le relâchement préférentiel de l'uranium par rapport au thorium lors du régime linéaire de la dissolution de la pastille hétérogène, avec un rapport de congruence de 1,4 ± 0,2 (Tableau 22). Pourtant, la dissolution des oxydes mixtes d'uranium et de thorium homogènes est souvent décrite comme congruente [39,53,56]. En réalité, ce résultat constitue un artefact de la méthode de calcul employée pour calculer la masse dissoute de matériau du fait de la prise en compte de la stœchiométrie de la pastille dans l'équation (1). En effet, la stœchiométrie utilisée pour déterminer les masses dissoutes est la stœchiométrie moyenne de la pastille, c'est-à-dire la moyenne pondérée des stœchiométries des différentes phases (matrice et hétérogénéités) présentes au sein de la pastille. Cependant, si la réaction de dissolution intervient principalement au sein de la phase matrice, alors la stœchiométrie de la matrice correspond aux rapports réels des atomes d'uranium et de thorium susceptibles d'être relâchés en solution. L'hypothèse d'une dissolution majoritaire de la matrice et minoritaire des hétérogénéités prévoit alors qu'utiliser la stœchiométrie de la phase matrice pour le calcul des vitesses de dissolution corrigerait ce biais en faisant apparaître une légère incongruence. C'est effectivement le cas puisqu'en calculant les avancements de réaction en fonction de la masse d'uranium et de thorium de la matrice seule, le rapport de congruence est égal à 1,0 ± 0,1 au cours de l'étape de dissolution linéaire.

Enfin, la dissolution incomplète de la pastille constitue la dernière différence majeure de comportement à la dissolution. En effet, la pastille homogène est complètement dissoute après environ 55 jours tandis que la pastille hétérogène est toujours intègre et manipulable. Elle ne se dissout presque plus à partir du 25ème jour de dissolution environ. Ce reliquat de pastille a été récupéré en vue d'une analyse ultérieure après 45 jours de dissolution et après avoir atteint un taux d'avancement d'environ 64 ± 4 %mol. Si l'expérience n'avait pas été interrompue et si les vitesses de dissolution de l'étape résiduelle étaient restées constantes, la pastille hétérogène aurait pu atteindre la dissolution complète en 130 jours environ. Cependant, ce temps de dissolution sera évidemment plus long du fait de la présence d'hétérogénéités réfractaires au sein de l'échantillon, l'étude de leur dissolution spécifique sera réalisée plus tard au cours du chapitre.

3.2 Suivi *operando* de la dissolution d'une pastille hétérogène de $U_{1-x}Th_xO_2$

L'hypothèse d'une dissolution préférentielle de la matrice par rapport aux hétérogénéités peut être vérifiée par le suivi *operando* de la dissolution d'une pastille hétérogène. Dans ce but, la seconde moitié de la pastille hétérogène dissoute (Figure 49) a été soumise à la dissolution avec suivi *operando* de sa surface pour trois zones distinctes. La Figure 50 présente l'évolution du taux d'avancement de la dissolution (HNO_3 2 mol.L^{-1}, 60 °C) des deux demi-pastilles hétérogènes de $U_{0,68}Th_{0,32}O_2$ dissoutes avec

et sans suivi *operando*. Les deux courbes d'évolution de l'avancement sont similaires et suggèrent un faible impact de la méthode du suivi par MEBE sur la dissolution de la demi-pastille, validant cette méthode pour décrire le comportement à la dissolution des oxydes mixtes hétérogènes de $U_{0,68}Th_{0,32}O_2$.

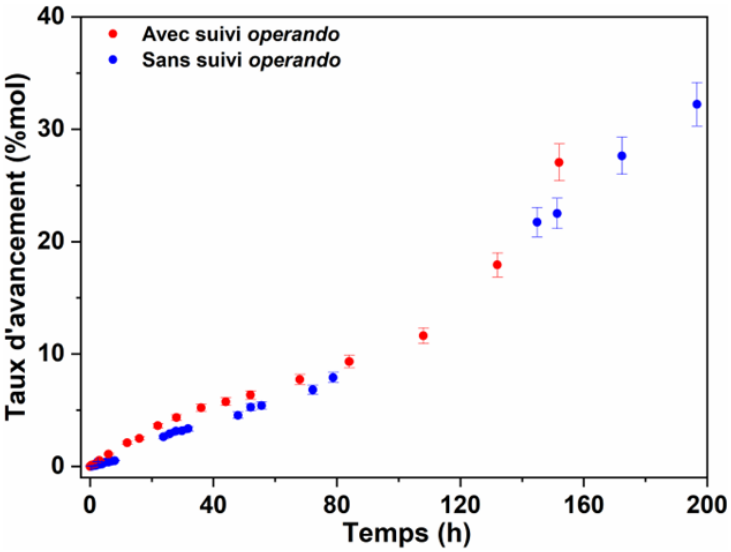


Figure 50 : Évolution du taux d'avancement (en %mol) de la dissolution d'une pastille hétérogène de $U_{0,68}Th_{0,32}O_2$ avec et sans suivi operando dans HNO_3 2 mol.L^{-1} à 60 °C.

La Figure 51 présente l'évolution d'une partie de la surface de l'oxyde au cours de sa dissolution, la différence de comportement entre la matrice et les hétérogénéités est alors clairement visible. La matrice se dissout selon un front de dissolution qui va progressivement creuser la surface lorsque le taux d'avancement augmente. À contrario, les hétérogénéités ne se dissolvent que très peu et apparaissent clairement visibles dès 16 heures de dissolution (Figure 51 (c)) car elles conservent une surface polie tout au long du suivi. Certaines hétérogénéités se déchaussent de la pastille (Figure 51, flèches jaunes et oranges) lorsque suffisamment de matrice d'enrobage est dissoute. La différence de vitesse de dissolution des phases matrice et hétérogénéités induit de fortes variations de hauteur de la surface de l'échantillon, avec un creusement très prononcé au niveau de la matrice entrainant par la suite le déchaussement des hétérogénéités. De plus, les images montrent aussi une réaction de dissolution qui semble progresser en profondeur de la pastille (Figure 51 (i)). L'ampleur de ce phénomène paraît importante puisqu'à plus de 27 %mol de taux d'avancement de la réaction de dissolution, il est encore possible d'observer des hétérogénéités composant la surface initiale de la pastille polie. Ces résultats rappellent les tests de dissolution effectués sur des oxydes mixtes $U_{0,5}Th_{0,5}O_2$ hétérogènes par Tocino [15]. En effet, ce dernier observait alors la même différence entre la phase UO_2 se dissolvant rapidement et une phase ThO_2 sans dissolution observable au cours du suivi *operando*.

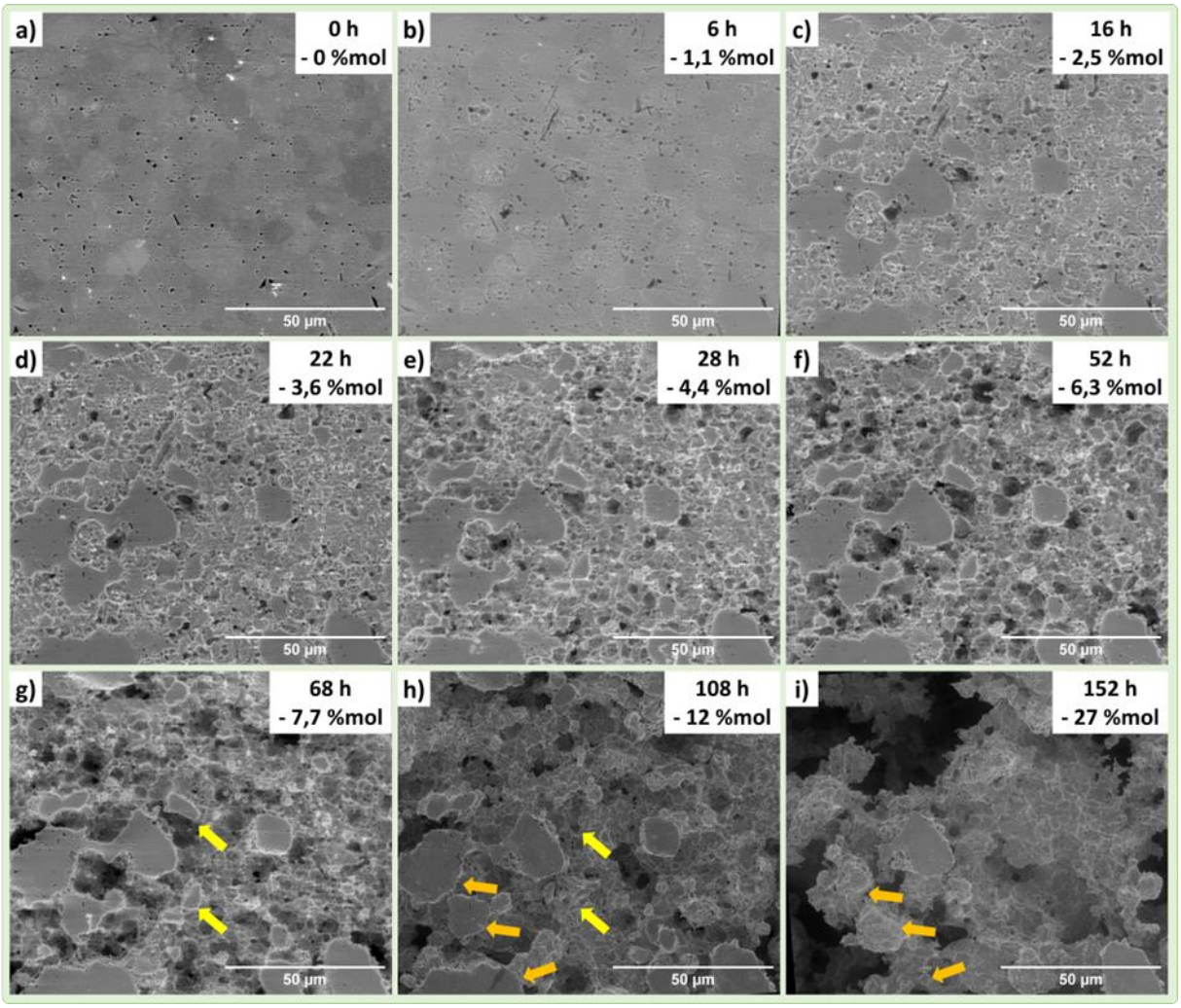


Figure 51 : Micrographies MEBE de la surface d'une pastille hétérogène de $U_{0,68}Th_{0,32}O_2$ contenant 10,4 %mol d'hétérogénéités dissoute dans HNO_3 2 mol.L^{-1} à 60 °C après (a) aucune dissolution, (b) 6 heures, (c) 16 heures, (d) 22 heures, (e) 28 heures, (f) 52 heures, (g) 68 heures, (h) 108 heures et (i) 152 heures de dissolution. Les micrographies correspondent à un taux d'avancement de 0, 1,1, 2,5, 3,6, 4,4, 6,3, 7,7, 12 et 27 %mol, respectivement. Les flèches jaunes et oranges correspondent à des hétérogénéités qui se déchaussent et ne sont plus visibles lors de l'observation suivante, respectivement de 68 h à 108 h et de 108 h à 152 h.

La Figure 52 montre, lors d'une même expérience, une zone de la surface constituée d'une hétérogénéité enrobée par la phase matrice. Au sein de la matrice, certaines zones semblent se dissoudre plus rapidement que d'autres, créant dès les premiers instants de la dissolution des sillons qui vont ensuite se connecter et former des zones de dissolution plus profondes que le front de dissolution principal. Ces sillons sont concentrés autour des hétérogénéités, ils proviennent probablement de contraintes induites par l'enrobage des hétérogénéités par la matrice (précalcinée à 800 °C) qui n'ont pu être pleinement libérées lors du frittage. Ces contraintes attestent de la difficulté d'intégrer des hétérogénéités au sein de la matrice et peuvent influencer le comportement des oxydes hétérogènes lors de la dissolution.

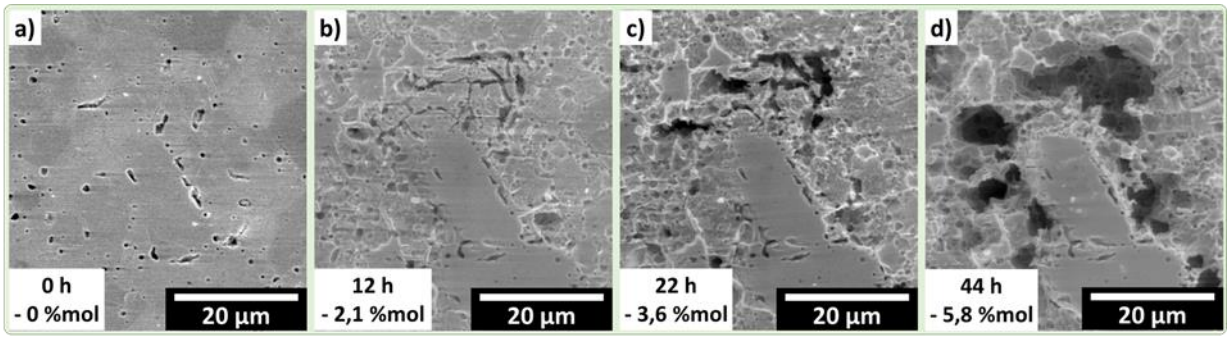


Figure 52 : Micrographies MEBE de la surface d'une pastille hétérogène de $U_{0,68}Th_{0,32}O_2$ contenant 10,4 %mol d'hétérogénéités dissoute dans HNO_3 2 mol.L^{-1} à 60 °C (a) solide initial, et (b) après 12 heures, (c) 22 heures et (d) 44 heures de dissolution. Les micrographies correspondent respectivement à des taux d'avancement de 0, 2,1, 3,6 et 5,8 %mol.

3.3 Effets de la température et de l'acidité

Les pastilles hétérogènes de $U_{0,68}Th_{0,32}O_2$ contenant 10,4 %mol d'hétérogénéités ont été soumises à des tests de dissolution dans diverses conditions expérimentales afin d'évaluer l'influence de l'acidité et de la température sur la durabilité chimique des pastilles. L'étude expérimentale n'a pas pour objet de déterminer des données cinétiques (telles que l'énergie d'activation ou l'ordre partiel par rapport aux protons). Elle se limite à la mise en évidence de modifications observées lorsqu'un paramètre expérimental est modifié.

La Figure 53 présente la dissolution d'une pastille hétérogène de $U_{0,68}Th_{0,32}O_2$ dans HNO_3 2 et 4 mol.L^{-1} et pour 2 températures, à savoir 60 et 90 °C. Toutes les courbes de dissolution adoptent un comportement similaire en deux étapes à celui observé sur la Figure 49. Les vitesses de dissolution associées aux tests de la Figure 53 sont reportées dans le Tableau 23. L'augmentation de la concentration en acide nitrique et de la température conduisent toutes deux associées à des vitesses de dissolution supérieures. Ainsi, une augmentation d'un facteur 2 de la concentration d'acide nitrique provoque une accélération des vitesses de dissolution dm_U/dt et dm_{Th}/dt d'un facteur 2 à 60 °C et d'un facteur 2,5 à 90 °C. De même, l'augmentation de la température de dissolution de 60 à 90 °C est associée à des dissolutions respectivement 10 et 8 fois plus rapides dans HNO_3 2 mol.L^{-1} et 4 mol.L^{-1}.

L'effet relativement faible d'un doublement de la concentration en acide nitrique est attendu au regard de la littérature [39,56,127]. En effet, Claparède *et al.* [56] ont attribué cet effet au rôle protecteur du thorium dans les oxydes mixtes $Th_{1-x}U_xO_2$ vis-à-vis des processus d'oxydation de l'uranium. En revanche, l'effet de la température est significatif. En effet, les pastilles dissoutes à 90 °C se désagrègent et il ne reste plus que des résidus de dissolution au fond du réacteur en fin d'expérience. Ces résidus ont été récupérés en vue d'une analyse par MEB ultérieure .

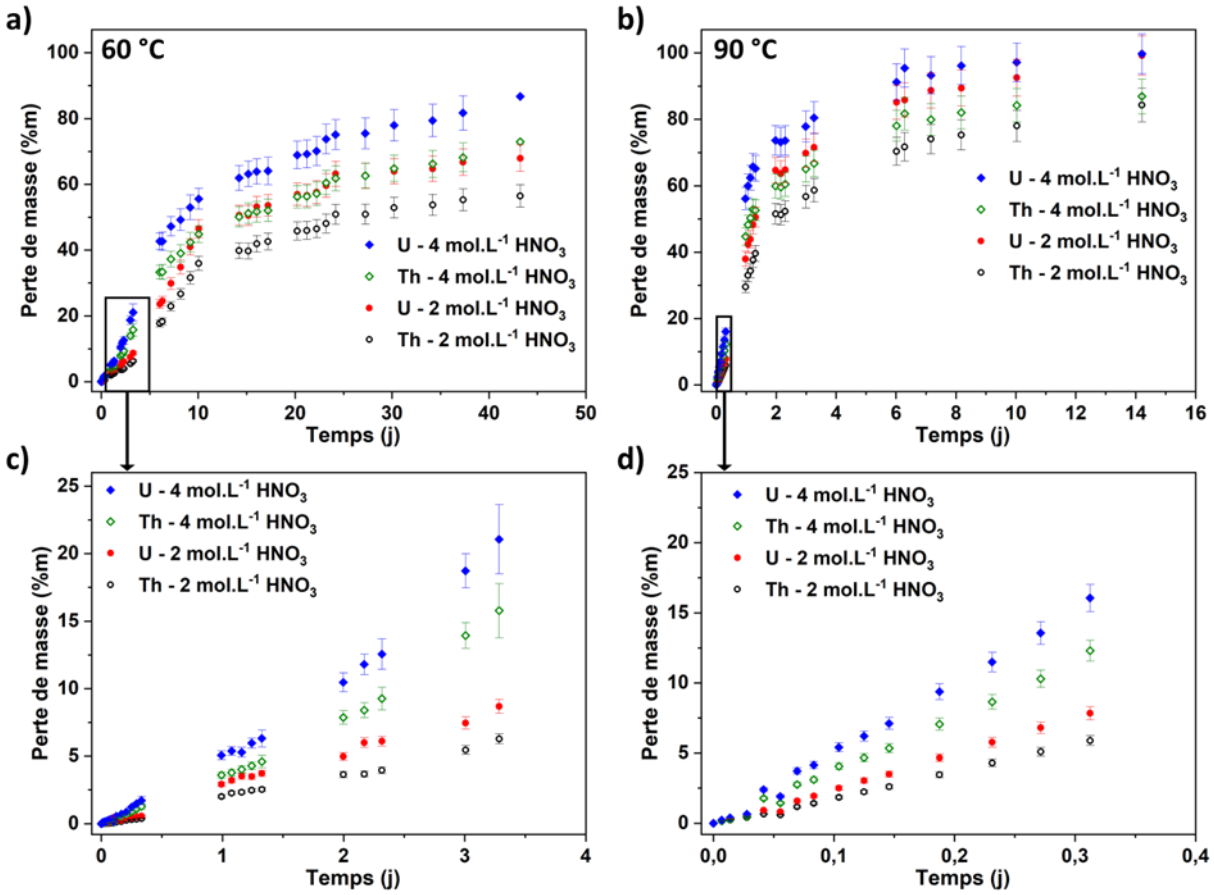


Figure 53 : Évolution de la masse dissoute d'uranium et de thorium au cours de la dissolution d'une pastille hétérogène de $U_{0,68}Th_{0,32}O_2$ contenant 10,4 %mol d'hétérogénéités dans HNO_3 à 2 et 4 mol.L^{-1} à (a) 60 °C et (b) 90 °C. (c) et (d) illustrent les premiers instants des expériences.

Tableau 23 : Vitesses de dissolution et rapports de congruence de l'uranium et du thorium déterminés pour différentes conditions opératoires lors de la dissolution d'oxydes mixtes hétérogènes $U_{0,38}Th_{0,32}O_2$ contenant 10,4 %mol d'hétérogénéités.

Étape	T (°C)	C_{HNO3} (mol.L^{-1})	dm_U/dt (%m.j^{-1})	dm_{Th}/dt (%m.j^{-1})	r (U vs Th)
Régime linéaire	60	2	2,6 ± 0,2	1,9 ± 0,1	1,4 ± 0,2
	60	4	6,4 ± 0,4	4,8 ± 0,3	1,3 ± 0,2
	90	2	25 ± 2	19 ± 1	1,3 ± 0,2
	90	4	51 ± 3	39 ± 2	1,3 ± 0,2
Dissolution résiduelle	60	2	(2,9 ± 0,8) × 10^{-1}	(3,2 ± 0,6) × 10^{-1}	0,9 ± 0,4
	60	4	(6,1 ± 0,9) × 10^{-1}	(5,8 ± 0,7) × 10^{-1}	1,1 ± 0,3
	90	2	1,7 ± 0,2	1,6 ± 0,2	1,1 ± 0,3
	90	4	0,8 ± 0,4	0,9 ± 0,3	0,9 ± 0,7

Enfin, les rapports de congruence sont sensiblement identiques pour toutes les conditions testées. Une valeur d'environ 1,3 en début de dissolution provient du même biais de calcul que celui déjà décrit dans le paragraphe **§ 3.1**. Lors de la dissolution résiduelle, les rapports de congruence atteignent une valeur voisine de l'unité, même s'il faut noter que les vitesses de dissolution mesurée, nettement plus faibles, conduisent à une augmentation sensible des incertitudes associées.

4 Étude des résidus de dissolution des oxydes mixtes $U_{1-x}Th_xO_2$

4.1 Caractérisation des résidus de dissolution des oxydes mixtes $U_{1-x}Th_xO_2$ hétérogènes

Les résidus de dissolution collectés à l'issue des tests de dissolution ont été caractérisés par MEB. Le reliquat de la pastille d'oxyde mixte $U_{0,68}Th_{0,32}O_2$ contenant 10,4 %mol d'hétérogénéités partiellement dissoute dans HNO_3 2 mol.L^{-1} à 60 °C (Figure 49) a été récupéré et observé au MEB (Figure 54). La pastille semble s'être dissoute de manière relativement homogène et isotrope. En effet, le squelette a en effet conservé une certaine intégrité et sa forme d'origine en demi-cylindre. La surface de la pastille est très rugueuse et parsemée d'hétérogénéités faiblement dissoutes (Figure 54 (c)). Il ne semble pas y avoir de creusement en profondeur de la surface associé à un réseau de galeries comme cela a été décrit précédemment lors du suivi *operando* (Figure 51). Celui-ci semble apparaître en début de dissolution pour disparaître par la suite. Une étude plus précise des phénomènes siégeant en profondeur des pastilles lors de la dissolution sera réalisée dans le **Chapitre 5**.

Les hétérogénéités situées à la surface du squelette de la pastille (Figure 54 (c)) présentent des zones de dissolution préférentielles au niveau des joints de grains, plus particulièrement au niveau des jonctions triples qui sont légèrement creusées. Les joints de grains sont souvent décrits comme des zones préférentielles d'attaque des oxydes d'actinides polycristallins en raison de la présence d'une concentration de défauts plus importante dans les zones de contact entre des grains d'orientations différentes [15–17,134].

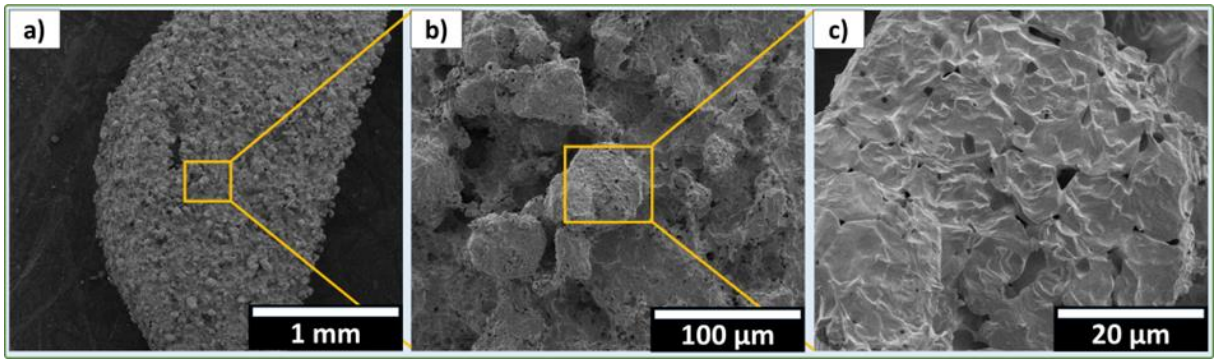


Figure 54 : Micrographies MEB d'une pastille hétérogène de $U_{0,68}Th_{0,32}O_2$ partiellement dissoute dans HNO_3 2 mol.L^{-1} à 60 °C.

Les tests de dissolution réalisés à 90 °C conduisent à des taux d'avancement supérieurs et ne conduisent qu'à la production de faibles quantités de résidus. Les résidus de dissolution récupérés à l'issue de la dissolution quasi-totale des pastilles hétérogènes de $U_{0,68}Th_{0,32}O_2$ dans HNO_3 2 mol.L^{-1} à 90 °C ont été observés par MEB (Figure 55) puis leur stœchiométrie a été mesurée par X-EDS. Les résidus observés correspondent tous à des phases riches en thorium dont la taille caractéristique atteint 50 à 100 µm. Cette taille importante peut provenir d'une dissolution complète des résidus de faible taille ou d'une sélection des plus gros résidus lors de la méthode de récupération, notamment lors des étapes de lavage.

Les résidus sont qualifiés de type I s'ils sont issus d'une hétérogénéité de composition $U_{0,41}Th_{0,59}O_2$ et de type II s'ils sont issus d'une hétérogénéité de composition $U_{0,22}Th_{0,78}O_2$. Les résidus sont parsemés de puits de dissolution (Figure 55, flèches jaunes) souvent observés lors de la dissolution d'oxydes d'actinides [127,132,134,172]. La principale différence entre les résidus de type I et II réside dans les niveaux d'avancement de réaction respectifs. En effet, les résidus de type I présentent une apparence très poreuse et les liens entre les grains paraissent faibles. À contrario, les résidus de type II sont peu poreux mais présentent tout de même des zones préférentielles de dissolution au niveau des joints de grains, notamment au niveau des jonctions triples.

L'apparence des résidus de type I, dont la forme ressemble à une framboise, tranche avec le front de dissolution observé pour la phase matrice (Figure 51) pour laquelle la dissolution intervient sur la totalité du grain et progresse graduellement. Ici, la dissolution s'effectue principalement au niveau des joints de grains puis progresse en profondeur alors que les grains sont encore peu attaqués, les grains situés au cœur de l'hétérogénéité sont alors attaqués avant que les grains situés en périphérie ne se désolidarisent de l'hétérogénéité. Ce type de dissolution est assez proche du « crackling core model » [173] où la durée de dissolution d'un grain est significativement inférieure à la durée de propagation du réactif au cœur d'une particule.

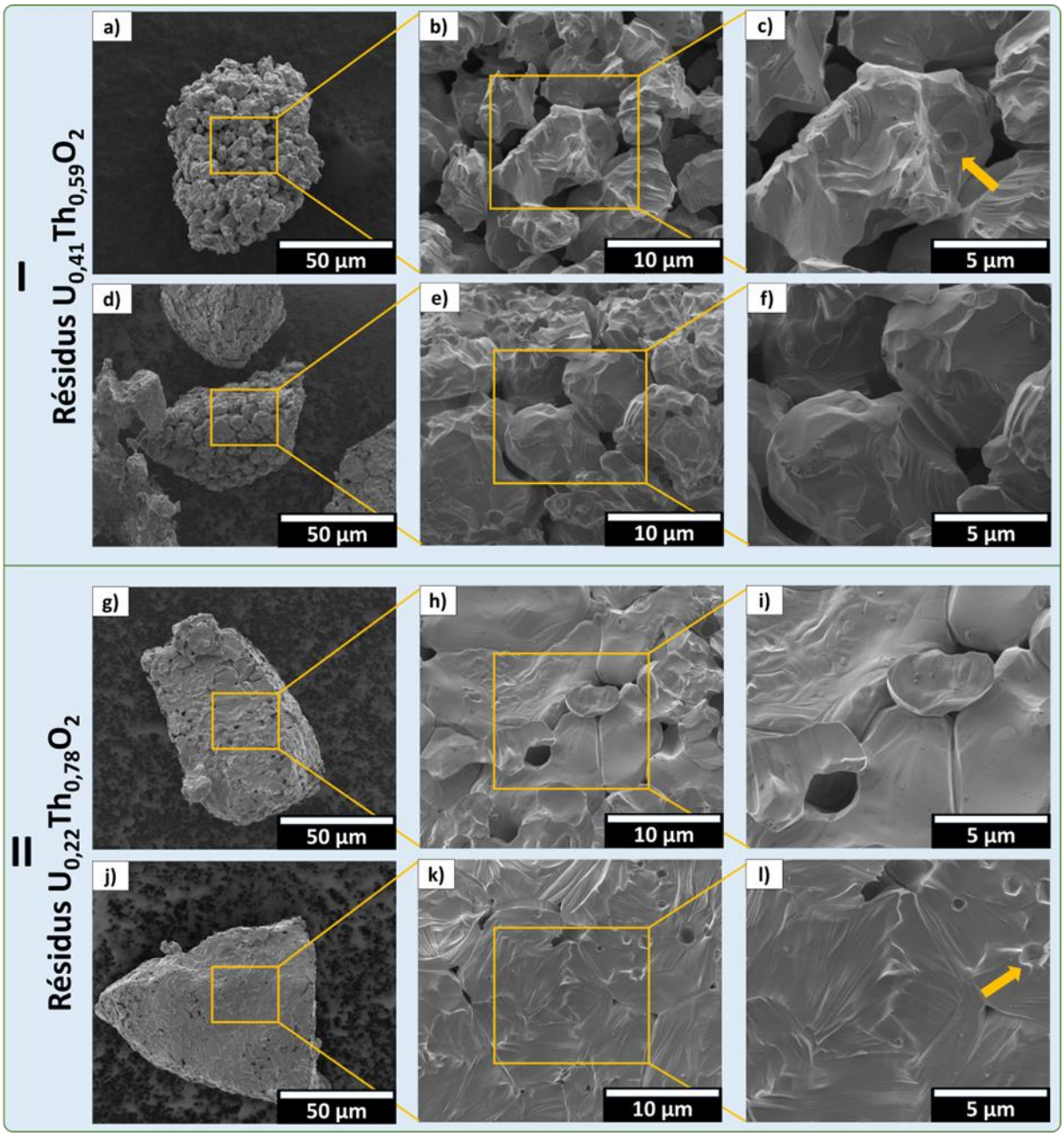


Figure 55 : Micrographies MEB des résidus collectés après dissolution d'une pastille hétérogène de $U_{0,68}Th_{0,32}O_2$ contenant 10,4 %mol d'hétérogénéités dans HNO_3 2 mol.L^{-1} et à 90 °C. Les résidus de Type I correspondent aux hétérogénéités de composition $U_{0,41}Th_{0,59}O_2$ ((a), (b), (c), (d), (e) et (f)) et les résidus de Type II correspondent aux hétérogénéités de composition $U_{0,22}Th_{0,78}O_2$ ((g), (h), (i), (j), (k) et (l)).

La forte différence de progrès dans la dissolution entre les hétérogénéités $U_{0,41}Th_{0,59}O_2$ et la phase matrice $U_{0,72}Th_{0,28}O_2$ indique une modification importante des mécanismes prépondérants lors de la dissolution des oxydes mixtes de $U_{1-x}Th_xO_2$ pour de fortes valeurs de x. Ces observations sont en accord avec les observations reportées par Claparède *et al.* [56] qui ont conclu sur un rôle protecteur du thorium vis-à-vis de l'oxydation de l'uranium (IV) en milieu nitrique. Dans ce cadre, les résidus de composition $U_{0,22}Th_{0,78}O_2$ sont pressentis pour suivre le même mécanisme de type crackling core model

et formeraient des structures en forme de « framboise » observées pour les résidus de type I si le test de dissolution était prolongé suffisamment longtemps.

4.2 Dissolution de poudres frittées modélisant la présence d'hétérogénéités peu solubles

La dissolution des hétérogénéités est difficile à étudier de manière isolée de celle de la matrice. En effet, la dissolution de la phase matrice majoritaire masque les effets de leur dissolution et les résidus de dissolution effectivement récupérés sont insuffisants pour réaliser des expériences de dissolution. Afin d'évaluer le comportement spécifique des hétérogénéités (tels que les résidus de type I et II de la Figure 55), des poudres issues des lots utilisés pour produire les hétérogénéités ont été calcinées à 1600 °C puis dissoutes dans HNO_3 2 mol.L^{-1} à 90 °C (Figure 56). De plus, l'impact de la dissolution de la matrice sur la cinétique de dissolution de ces hétérogénéités a été étudié en introduisant des pastilles de UO_2 (environ 180 mg, $d_{géo}/d_{th}$ = 84%) en cours d'expérience dans le but de générer une augmentation de la quantité d'acide nitreux (HNO_2), présent finalement en fort excès par rapport à la masse de poudre introduite (environ 30 mg). Ainsi, les pastilles introduites ne contenant pas de thorium, le suivi de cet élément permettra de rendre compte directement de la dissolution des poudres $U_{0,41}Th_{0,59}O_2$ et $U_{0,22}Th_{0,78}O_2$ traitées à 1600°C.

Avant l'ajout de la pastille de UO_2, les poudres calcinées se dissolvent lentement et selon un régime linéaire. En effet, les vitesses de dissolution atteignent respectivement 3,5 %m.j^{-1} et 0,5 %m.j^{-1} pour les poudres frittées de $U_{0,41}Th_{0,59}O_2$ et $U_{0,22}Th_{0,78}O_2$. Ces vitesses de dissolution demeurent largement inférieures à la valeur mesurée dans les mêmes conditions pour un oxyde mixte hétérogène de $U_{0,68}Th_{0,32}O_2$ (à savoir 19 %m.j^{-1}, Tableau 23) alors qu'il s'agit d'une pastille frittée et polie présentant une surface réactive nettement inférieure. Après ajout de la pastille de UO_2, celle-ci se dissout totalement en quelques heures et par conséquent la concentration en HNO_2 augmente significativement au sein de la solution. La vitesse de dissolution des poudres frittées accélère alors rapidement pour atteindre 17,4 %m.j^{-1} et 7,8 %m.j^{-1} respectivement pour les poudres frittées de $U_{0,41}Th_{0,59}O_2$ et $U_{0,22}Th_{0,78}O_2$, conduisant à un accroissement de la vitesse de dissolution de respectivement un facteur 5 et 15. Les vitesses de dissolution diminuent ensuite rapidement pour recouvrer les valeurs mesurées avant l'ajout de la pastille de UO_2, probablement du fait d'une forte chute de la concentration d'acide nitreux en raison de son instabilité [110].

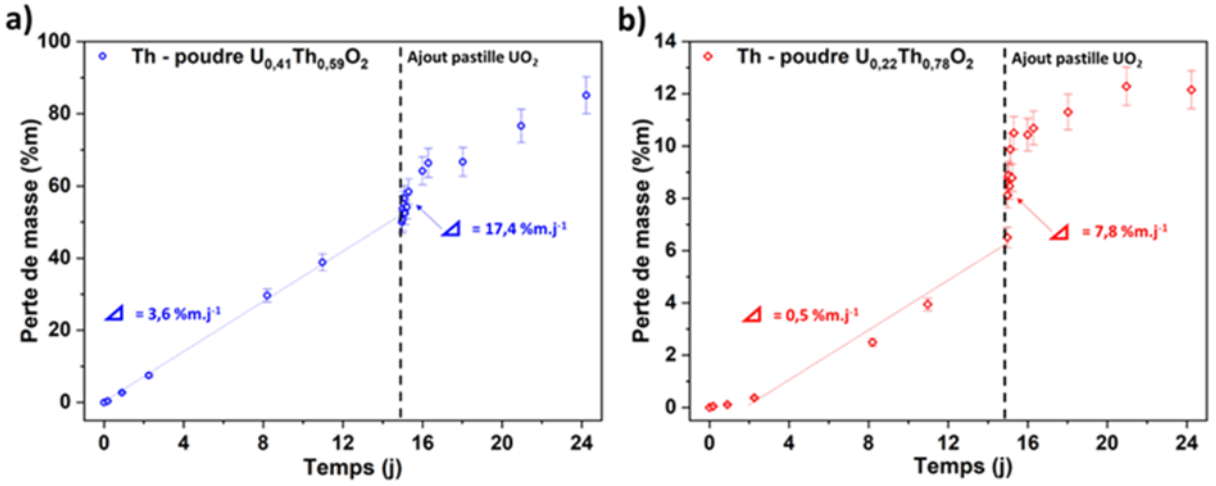


Figure 56 : Évolution de la perte de masse relative en thorium lors de la dissolution de poudres homogènes de (a) $U_{0,41}Th_{0,59}O_2$ et (b) $U_{0,22}Th_{0,78}O_2$ calcinées à 1600 °C (HNO_3 2 mol.L^{-1}, 90 °C).

Un accroissement si important de la vitesse de dissolution après ajout de la pastille de UO_2 montre que la dissolution des poudres isolées n'est pas - ou est faiblement - catalysée. Ainsi, l'ajout d'acide nitreux présente un effet important sur la vitesse de dissolution des oxydes $U_{1-x}Th_xO_2$ à fortes teneurs en thorium malgré le rôle protecteur du thorium vis-à-vis des réactions d'oxydation de l'uranium rapporté par Claparède *et al.* [56]. L'ajout extérieur d'acide nitreux, représentant ici la dissolution de la phase matrice, joue alors un rôle important sur la dissolution des résidus de dissolution.

Les résidus de poudres calcinées sont récupérés en fin d'expérience et observés par MEB selon la même méthodologie que pour les résidus issus de pastilles hétérogènes (Figure 57). Ils sont appelés résidus de types III et IV respectivement pour les poudres calcinées de $U_{0,41}Th_{0,59}O_2$ et de $U_{0,22}Th_{0,78}O_2$. Les résidus de poudres calcinées montrent des signes de dissolution similaires à ceux observés pour les résidus de types I et II (Figure 55). En particulier, les puits de dissolution observés sur les résidus de types I et II sont également observés sur les résidus de types III et IV. Les zones de dissolution préférentielles au niveau des joints de grains, et notamment des jonctions triples, sont également observés, en particulier pour les résidus de type IV qui paraissent peu altérés (Figure 57 (e)). Ces ressemblances soutiennent l'utilisation de poudres pour la modélisation du comportement des hétérogénéités malgré les différences existant entre les différents types d'échantillons (poudres vs pastilles frittées).

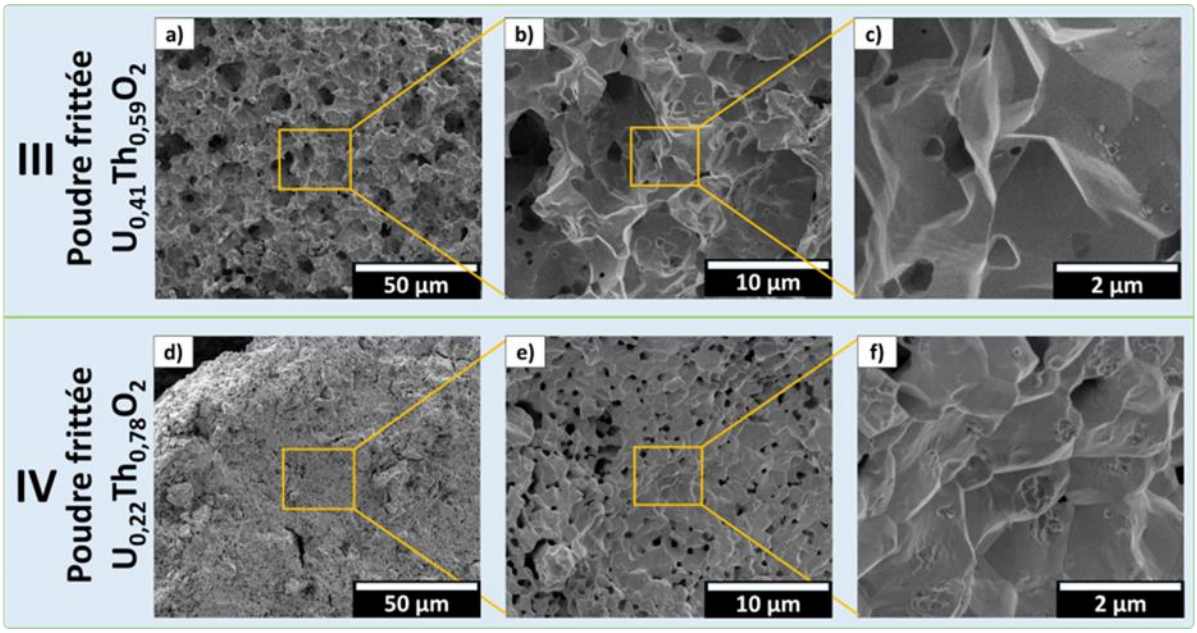


Figure 57 : Micrographies MEB des résidus collectés à l'issue de la dissolution, dans HNO_3 2 mol.L^{-1} et à 90 °C, de poudres homogènes de $U_{1-x}Th_xO_2$ calcinées à 1600 °C. Les résidus de Type III correspondent aux poudres frittées homogènes de $U_{0,41}Th_{0,59}O_2$ ((a), (b) et (c)) tandis que les résidus de Type IV correspondent aux poudres frittées homogènes de $U_{0,22}Th_{0,78}O_2$ ((d), (e) et (f)).

5 Effet de la teneur en hétérogénéités au sein du matériau

Jusqu'ici, la réduction des vitesses de dissolution liée à la présence d'hétérogénéités a été expliquée par une plus faible propension à la dissolution des phases riches en thorium et donc à la réduction de l'interface solution/phase matrice soluble. Toutefois, cette hypothèse doit être vérifiée. Dans ce but, une série de pastilles contenant différentes teneurs d'hétérogénéités $U_{0,22}Th_{0,78}O_2$ (0-25 %mol, lots de pastilles Pa2 à Pa7 dans le Tableau 10) a été soumise à des tests de dissolution dans HNO_3 2 mol.L^{-1} et à 60 °C (Figure 58). Contrairement aux courbes de dissolution présentées jusqu'à présent, une normalisation des pertes de masses s'est avérée nécessaire pour autoriser la comparaison des différents matériaux dont les surfaces spécifiques S_{SA} diffèrent (voir **§ 3.2**, **Chapitre 3**).

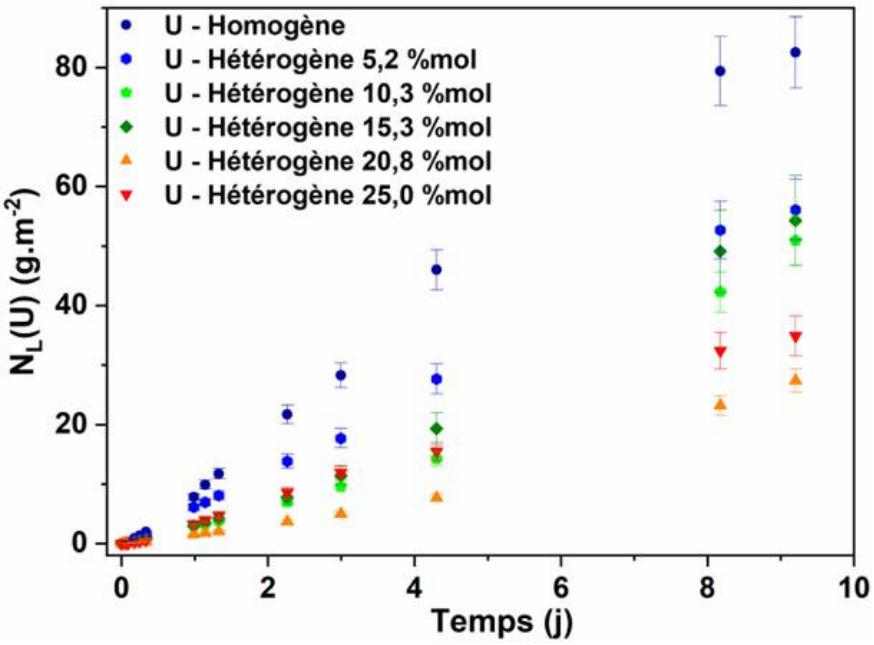


Figure 58 : (a) Évolution des pertes de masse normalisées déterminées à partir du relâchement de l'uranium au cours de la dissolution, dans HNO_3 2 mol.L^{-1} et à 60 °C, de pastilles hétérogènes $U_{1-x}Th_xO_2$ présentant différentes teneurs en hétérogénéités et (b) comparaison des vitesses de dissolution normalisées ($R_L(i = U, Th)$) obtenues par rapport à celle d'une pastille homogène de composition $U_{0,72}Th_{0,32}O_2$.

Les vitesses de dissolution normalisées $R_{L,0}(U)$ et $R_{L,0}(Th)$ ainsi que les rapports de congruence obtenus à partir de la Figure 58 sont reportés dans le Tableau 24. Les vitesses de dissolution des pastilles contenant des hétérogénéités sont systématiquement inférieures à celle de la pastille homogène, cette différence semblant s'accentuer avec l'augmentation de la teneur en hétérogénéités. De même, le rapport de congruence r(U/Th) augmente légèrement d'environ 0,1 tous les 5 %mol d'hétérogénéités présentes au sein des pastilles. Cette tendance paraît en bon accord avec les explications fournies au **§ 3.1** relatives à la différence de vitesse de dissolution entre la matrice et les hétérogénéités (qui introduit un biais dans le calcul des rapports de congruence).

Tableau 24 : Vitesses de dissolution normalisées $R_L(i,t)$ et rapports de congruence pour l'uranium et le thorium au cours de la dissolution, dans HNO_3 2 mol.L^{-1} et à 60 °C, de pastilles hétérogènes $U_{1-x}Th_xO_2$ présentant diverses teneurs en hétérogénéités.

Pastille	Hétérogénéités (%mol)	$R_{L.0}(U)$ (g.m^{-2}.j^{-1})	$R_{L.0}(Th)$ (g.m^{-2}.j^{-1})	r (U/Th)
Pa2	---	10,0 ± 0,7	10,1 ± 0,7	1,0 ± 0,1
Pa3	5,2 ± 0,1	6,5 ± 0,6	6,0 ± 0,5	1,1 ± 0,1
Pa4	10,3 ± 0,2	5,3 ± 0,4	4,4 ± 0,4	1,2 ± 0,1
Pa5	15,3 ± 0,3	5,1 ± 0,7	4,0 ± 0,6	1,3 ± 0,2
Pa6	20,8 ± 0,4	3,0 ± 0,2	2,2 ± 0,2	1,4 ± 0,2
Pa7	25,0 ± 0,5	3,9 ± 0,4	2,8 ± 0,3	1,4 ± 0,2

Les vitesses de dissolution des pastilles hétérogènes peuvent être comparées à la vitesse de dissolution de la pastille homogène afin de quantifier l'effet de la teneur en hétérogénéités sur la durabilité chimique des pastilles. Ainsi, le Tableau 25 regroupe les rapports $R_L(i = U, Th)/R_{L,homo}(i = U, Th)$ entre les vitesses de dissolution normalisées des pastilles hétérogènes et celles d'une pastille homogène (Pa2). Ce rapport est fixé par définition à 1 pour la pastille homogène. Par ailleurs, les incertitudes associées aux vitesses de dissolution normalisées sont propagées aux rapports déterminés. Les distances inter-particulaires moyennes correspondent à la distance moyenne entre les hétérogénéités telle que définie au **Chapitre 3**.

Tableau 25 : rapports des vitesses de dissolution normalisées $R_L(i = U, Th)$, dans HNO_3 2 mol.L^{-1} et à 60 °C, déterminés pour les pastilles hétérogènes en comparaison à la pastille homogène et distances inter-particulaire moyenne

Pastille	Hétérogénéités (%mol)	Distance inter-particulaire moyenne (µm)	$R_L(U)/R_{L,homo}(U)$	$R_L(Th)/R_{L,homo}(Th)$
Pa2	-	-	1	1
Pa3	5,2 ± 0,1	29,6 ± 0,7	0,65 ± 0,08	0,59 ± 0,07
Pa4	10,3 ± 0,2	22,9 ± 0,6	0,53 ± 0,06	0,44 ± 0,05
Pa5	15,3 ± 0,3	17,0 ± 0,5	0,51 ± 0,08	0,40 ± 0,06
Pa6	20,8 ± 0,4	11,9 ± 0,3	0,30 ± 0,03	0,22 ± 0,02
Pa7	25,0 ± 0,5	11,6 ± 0,4	0,39 ± 0,05	0,28 ± 0,03

La Figure 59 (a) illustre la variation des rapports $R_L(i)/R_{L,homo}(i)$ pour l'uranium et le thorium en fonction de la teneur en hétérogénéités. Si l'effet de l'ajout d'hétérogénéités était entièrement explicable par la réduction de la surface disponible pour la dissolution de la phrase matrice, comme expliqué précédemment, la variation devrait être linéaire en fonction de la teneur en hétérogénéités. Une teneur de 10 %mol en hétérogénéités devrait alors conduire à une réduction de 10 % de la vitesse de dissolution de ladite pastille par rapport à la pastille homogène. L'effet attendu est reporté sur la Figure 59 (a). À l'analyse des résultats, il apparaît que les vitesses de dissolution obtenues sont largement inférieures à celles attendues en tenant compte de ce seul effet. En effet, celles-ci diminuent rapidement dès l'ajout de 5-10 %mol d'hétérogénéités puis plus lentement ensuite. De plus, la pastille présentant une teneur en hétérogénéités de 20,8 %mol s'éloigne encore de la tendance observée pour les autres pastilles. En effet, elle se dissout même plus lentement que la pastille contenant 25 %mol d'hétérogénéités. Le caractère spécifique de la pastille contenant 20,8 %mol d'hétérogénéités, révélé par les caractérisations du **Chapitre 3**, est donc aussi observé dans son comportement lors de la dissolution. Ce résultat souligne l'importance des caractérisations menées au cours du **Chapitre 3**. Il confirme l'existence d'un effet lié à l'arrangement des hétérogénéités (leur « motif ») et non pas seulement à leur teneur au sein de la pastille.

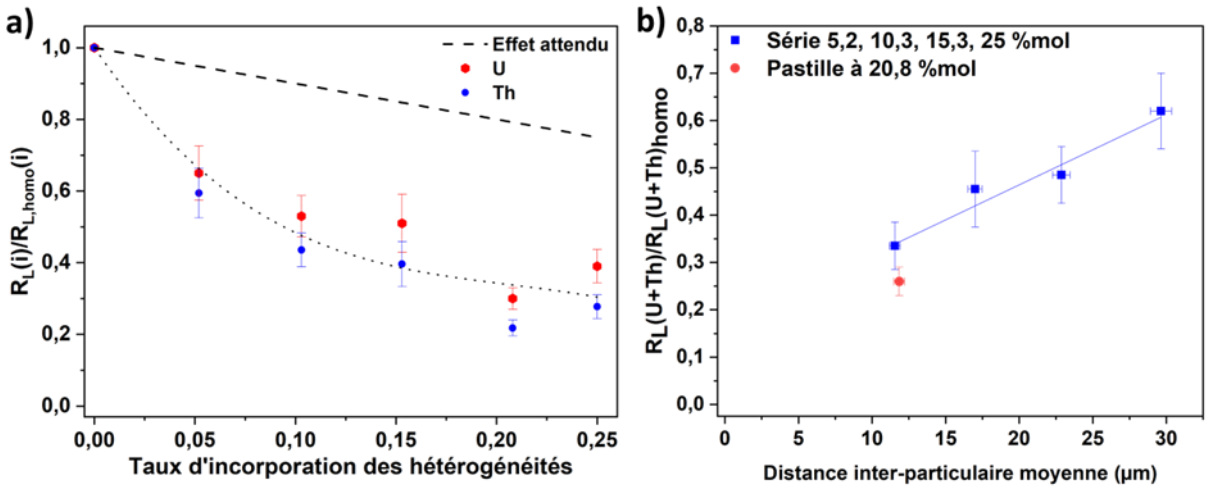


Figure 59 : (a) Comparaison des vitesses de dissolution normalisées ($R_L(i = U, Th)$) obtenues pour des oxydes hétérogènes $U_{1-x}Th_xO_2$ à la vitesse de dissolution normalisée d'une pastille homogène $U_{0,72}Th_{0,32}O_2$ lors de leur dissolution dans HNO_3 2 mol.L^{-1} et à 60 °C et (b) évolution du rapport $R_L(U+Th)/R_{L,homo}(U+Th)$ en fonction de la distance inter-particulaire moyenne au sein des oxydes mixtes de $U_{1-x}Th_xO_2$.

La Figure 59 (b) présente les vitesses de dissolution relatives $R_L(U+Th)/R_{L,homo}(U+Th)$ en fonction de la distance inter-particulaire moyenne associée à chaque pastille, telle que calculée dans le **Chapitre 3** (Tableau 25). Il apparaît que la vitesse de dissolution relative $R_L(U+Th)/RL(U+Th)_{homo}$ augmente linéairement avec la distance inter-particulaire moyenne. De plus, la pastille présentant 20,8 %mol d'hétérogénéités s'éloigne encore de la tendance observée pour les autres pastilles. Ces deux effets, observés lors de la comparaison des vitesses de dissolution et des distances inter-particulaires moyennes, considérées comme un indicateur représentatif de l'organisation de l'hétérogénéité au sein des pastilles étudiées, accréditent l'existence de phénomènes complexes mettant en jeu le « motif » de l'hétérogénéité au sein des pastilles hétérogènes, c'est-à-dire la taille et la répartition spatiale de ses inclusions. L'étude à l'échelle microscopique du **Chapitre 5** aura pour but d'expliquer plus en détails les liens existant entre vitesses de dissolution, distances inter-particulaires moyennes et « motif » de l'hétérogénéité.

6 Dissolution d'oxydes mixtes hétérogènes de $U_{1-x}Th_xO_2$ incorporant 7,6 %mol d'éléments métalliques (Mo, Ru, Rh, Pd)

L'étude expérimentale réalisée sur les oxydes mixtes hétérogènes $U_{1-x}Th_xO_2$ a été reproduite pour des échantillons contenant des inclusions métalliques (Mo, Ru, Rh, Pd) modélisant certains produits de fission. La méthodologie expérimentale est maintenue à l'identique autant que possible afin de permettre une comparaison aisée de cette étude avec les études de dissolution sur des échantillons ne présentant pas d'inclusions métalliques.

6.1 Effets de la température et de l'acidité

La Figure 60 présente la comparaison des résultats obtenus lors des tests de dissolution, dans HNO_3 2 mol.L^{-1} et à 60 °C, d'échantillons hétérogènes de $U_{1-x}Th_xO_2$ contenant ou non des inclusions métalliques. La dissolution de l'échantillon contenant des inclusions métalliques (Mo, Ru, Rh, Pd) est largement plus rapide que celle de la pastille exempte d'inclusions. Une explication probable à cet effet réside dans les différences microstructurales existant entre les deux familles de pastilles fabriquées (**Chapitre 3**)**.** La température de frittage pour les pastilles contenant des éléments métalliques (1550 °C) étant plus faible que celle considérée pour les pastilles n'en contenant pas (1600 °C), un plus faible avancement du frittage pourrait expliquer les différences microstructurales (porosité importante, faible taille de grain) constatées en présence des éléments métalliques et donc la durabilité chimique des échantillons [56,134]. De plus, Cordara [16] puis Kaczmarek [64] ont souligné l'existence d'un effet chimique spécifique des éléments métalliques qui accélèrent (Ru, Rh et Pd) ou inhibent (Mo) la dissolution des oxydes d'actinides en facilitant la production d'acide nitreux.

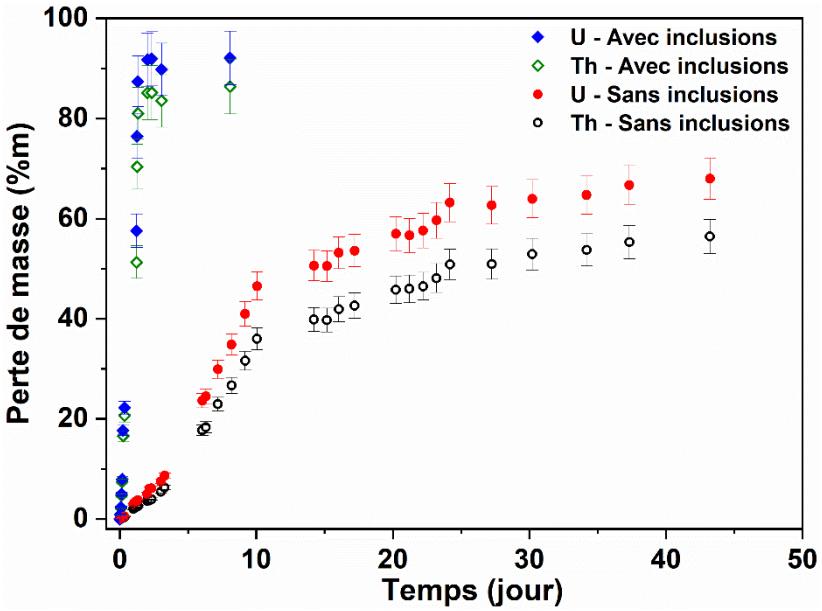


Figure 60 : Évolution des masses dissoutes en uranium et en thorium obtenue lors de la dissolution d'une pastille de $U_{0,68}Th_{0,32}O_2$ contenant 10,4 %mol d'hétérogénéités et d'une pastille de $U_{0,70}Th_{0,30}O_2$ contenant 10,1 %mol d'hétérogénéités et incorporant 7,6 %mol de (Mo, Ru, Rh, Pd) (60 °C, HNO_3 2 mol.L^{-1}).

Des expériences de dissolution ont également été réalisées sur les pastilles d'oxydes mixtes hétérogènes de composition $U_{0,70}Th_{0,30}O_2$ et incorporant 7,6 %mol de (Mo, Ru, Rh, Pd) (pastille de type Pa10) pour différentes conditions expérimentales (Figure 61). La dissolution des oxydes mixtes hétérogènes incorporant les éléments (Mo, Ru, Rh, Pd) est ici aussi assimilable à un processus en deux étapes incluant un régime linéaire rapide au début de dissolution puis un plateau à vitesse de

dissolution résiduelle à partir d'environ 90 % en masse de dissolution. Les vitesses de dissolution associées au régime linéaire (étape 3 selon le modèle de Dalger *et al.* [39]) sont présentées dans le Tableau 26. Pour toutes les expériences de dissolution, on note un relâchement légèrement plus rapide de l'uranium par rapport au thorium (Tableau 26), comme cela a été observé pour les oxydes mixtes ne présentant pas d'inclusions métalliques. Ce point peut être expliqué par une dissolution préférentielle de la matrice. De même, l'atteinte d'un plateau de dissolution à environ 90 %m. est probablement liée à une dissolution rapide de la matrice suivie de celle, beaucoup plus lente, des hétérogénéités de stœchiométrie $U_{0,25}Th_{0,75}O_2$. La dissolution rapide et totale de la phase matrice (cf **§ 4.2**), n'est pas favorable à la dissolution totale des hétérogénéités du fait de la décomposition de l'acide nitreux HNO_2 dans ces conditions expérimentales [110].

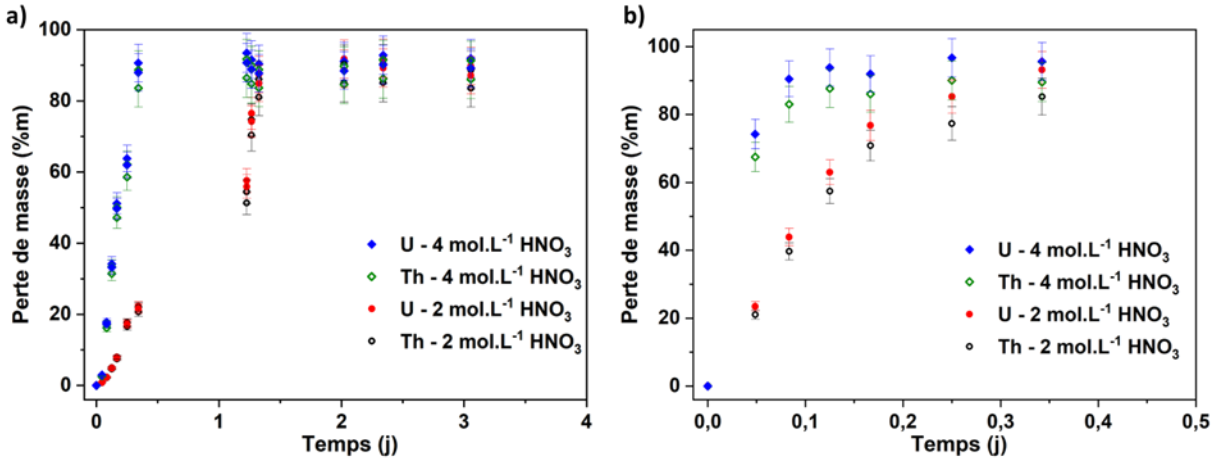


Figure 61 : Évolution de la perte de masse calculée à partir du relâchement de l'uranium et du thorium lors de la dissolution d'une pastille de $U_{0,70}Th_{0,30}O_2$ contenant 10,1 %mol d'hétérogénéités et incorporant 7,6 %mol de (Mo, Ru, Rh, Pd) dans HNO_3 à 2 et 4 mol.L^{-1} à (a) 60 °C et (b) 90 °C.

Tableau 26 : Vitesses de dissolution et rapports de congruence de l'uranium et du thorium en début de dissolution de pastilles $U_{0,70}Th_{0,30}O_2$ contenant 10,1 %mol d'hétérogénéités et incorporant 7,6 %mol d'éléments (Mo, Ru, Rh, Pd) pour différentes conditions expérimentales.

T (°C)	C_{HNO3} (mol.L^{-1})	dm_U/dt (%m.j^{-1})	dm_{Th}/dt (%m.j^{-1})	r (U vs Th)
60	2	57,5 ± 2,7	52,8 ± 2,7	1,1 ± 0,1
60	4	340 ± 19	310 ± 19	1,1 ± 0,1
90	2	470 ± 46	450 ± 35	1,0 ± 0,2
90	4	1100 ± 103	1020 ± 95	1,1 ± 0,2

Ici encore, les augmentations de la concentration en acide nitrique et de la température sont toutes les deux associées à des vitesses de dissolution plus élevées. Ainsi, l'accroissement de 2 à 4 mol.L^{-1} de la concentration d'acide nitrique accélère la dissolution d'un facteur 5,9 et 2,3 respectivement à 60 °C et à 90 °C. De même, l'augmentation de la température de dissolution de 60 °C

à 90 °C est associée à une dissolution respectivement 8 et 3 fois plus rapide dans HNO_3 2 mol.L^{-1} et HNO_3 4 mol.L^{-1}.

L'effet éventuel lié à la présence des éléments (Mo, Ru, Rh, Pd) en prenant en compte la différence de surface entre les pastilles avec et sans inclusions métalliques, est mis en évidence dans le Tableau 27, lequel livre le rapport $R_{L,hétéro,inclusions}(i = U, Th)/R_{L,hétéro}(i = U, Th)$ pour toutes les conditions testées. Dans toutes les configurations, la vitesse de dissolution normalisée par la surface initiale est plus importante d'un facteur ≈ 5-8 pour les pastilles présentant des inclusions métalliques, sauf dans le cas des expériences réalisées à 60 °C dans HNO_3 4 mol.L^{-1}, pour lesquelles ce facteur atteignait 15 à 20. D'après Cordara et *al.* [16], cet effet important proviendrait principalement de l'oxydation de U(IV) en U(VI) suite à la réduction de l'acide nitrique par les éléments platinoïde. Ainsi la présence d'acide nitreux augmenterait davantage la vitesse de dissolution que le molybdène n'est capable de l'inhiber.

Tableau 27 : Rapports entre les vitesses de dissolution normalisées $R_L(i = U, Th)$ lors de la dissolution d'oxydes mixtes $U_{1-x}Th_xO_2$ hétérogènes incorporant ou non 7,6 %mol d'éléments (Mo, Ru, Rh, Pd) pour les différentes conditions expérimentales étudiées.

T (°C)	C_{HNO3} (mol.L^{-1})	$R_{L,hétéro,inclusions}(U)/R_{L,hétéro}$	$R_{L,hétéro,inclusions}(Th)/R_{L,hétéro}$
60	2	6,5 ± 0,8	8,1 ± 0,7
60	4	16 ± 1,9	19 ± 1,9
90	2	4,8 ± 0,6	6,0 ± 0,8
90	4	5,5 ± 0,8	6,6 ± 0,9

6.2 Suivi *operando* de la dissolution d'oxydes mixtes hétérogènes de $U_{1-x}Th_xO_2$ contenant 7,6 %mol d'éléments métalliques (Mo, Ru, Rh, Pd)

Le suivi *operando* de la dissolution des oxydes mixtes hétérogènes $U_{1-x}Th_xO_2$ incorporant des inclusions métalliques (Mo, Ru, Rh, Pd) a été réalisé avec la même méthodologie que celle décrite dans le paragraphe **§ 3.2**. Ainsi, l'évolution d'une zone de la surface d'une pastille hétérogène $U_{0,70}Th_{0,30}O_2$ contenant 10,1 %mol d'hétérogénéités et incorporant 7,6 %mol de (Mo, Ru, Rh, Pd) lors de sa dissolution à 60 °C dans HNO_3 2 mol.L^{-1} est présentée sur la Figure 62.

Les hétérogénéités riches en thorium sont clairement identifiables (flèche rouge) avant le début de la dissolution du fait de la faible qualité de matrice d'enrobage des hétérogénéités par la matrice (**Chapitre 3**). Celle-ci explique également la présence, dès les premiers instants du test, de nombreuses fissures et pores autour des hétérogénéités. En début d'expérience, ces fissures et cette porosité se dissolvent préférentiellement et s'élargissent (flèches jaunes). Comme observé précédemment, les hétérogénéités se dissolvent très lentement et conservent leur aspect initial.

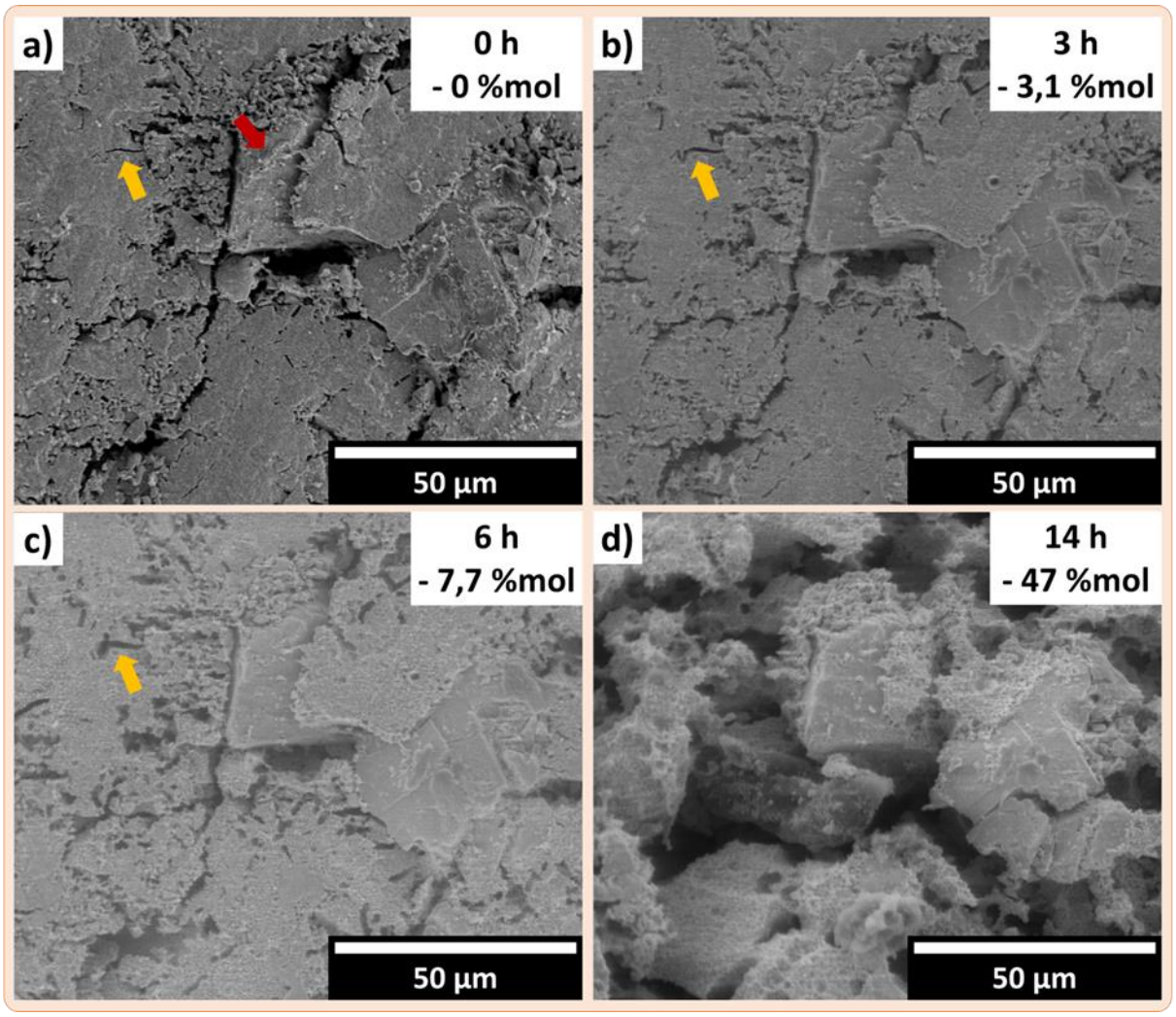


Figure 62 : Micrographies MEBE de la surface d'une pastille hétérogène de $U_{0,70}Th_{0,30}O_2$ contenant 10,1 %mol d'hétérogénéités et incorporant 7,6 %mol de (Mo, Ru, Rh, Pd) lors de sa dissolution dans HNO_3 2 mol.L^{-1} et à 60 °C (a) solide initial, (b) après 3 heures, (c) 6 heures et (d) 14 heures de dissolution. Les micrographies correspondent respectivement à des taux d'avancement de 0, 3,1, 7,7 et de 47 %mol. Les flèches rouges et jaunes pointent respectivement une hétérogénéité riche en thorium et une fissure, siège d'une dissolution préférentielle.

Entre 6 et 14 heures de dissolution, la dégradation de la pastille s'accélère fortement, celle-ci étant presque pour moitié dissoute (Figure 62 (d)). Pourtant, la surface initiale est encore identifiable tandis que les hétérogénéités visibles initialement n'ont pas été totalement éliminées. La forte porosité ouverte au sein de la pastille explique ce phénomène et suggère une dissolution importante de la pastille en profondeur. Ainsi, contrairement aux pastilles ne présentant pas d'inclusions qui semblent se dissoudre progressivement de la périphérie vers le cœur, la dissolution d'oxydes mixtes hétérogènes incorporant des inclusions métalliques atteint très rapidement l'ensemble du volume de la pastille.

Du fait d'une température de frittage plus faible et de la dégradation du comportement au frittage liée à la présence d'éléments métalliques, les pastilles contenant des inclusions métalliques (Mo, Ru, Rh, Pd) présentent une plus grande surface spécifique initiale. Pour ces raisons, l'étude de l'influence de ces éléments sur le comportement à la dissolution des actinides va généralement séparer les effets de surface de leurs effets chimiques (accélération/inhibition de l'accumulation d'acide nitreux) des effets associés à la surface initiale via notamment l'utilisation des vitesses de dissolution normalisées $R_L(i)$ [16,64]. Cependant, cette normalisation par la surface initiale ne reste valide que si le mécanisme d'évolution de la surface est similaire. Une pastille se dissolvant à travers l'avancée d'un front de dissolution ne verra pas sa surface évoluer de la même manière qu'une pastille dont le volume est entièrement traversé par un réseau poral rapidement accessible à la dissolution.

Les études de Cordara [16] puis de Kaczmarek [64] ayant été réalisées sur des pastilles de UO_2 dopées avec seulement 3 %mol d'éléments platinoïde/molybdène et pour des taux d'avancement souvent inférieurs à ceux obtenus lors de cette étude, il est probable que la différence d'évolution de la surface ne soit pas aussi marquée. Pour cette étude, isoler les effets chimiques et ceux liés à l'évolution de la surface est délicat en l'absence d'une réelle théorie de l'évolution de la surface lors de la dissolution des oxydes d'actinides.

6.3 Effets de la teneur en hétérogénéités sur la durabilité chimique

La Figure 63 (a) représente l'évolution des pertes de masse normalisées lors de la dissolution, dans HNO_3 2 mol.L^{-1} et à 60 °C, d'oxydes mixtes hétérogènes de $U_{1-x}Th_xO_2$ incorporant 7,6 %mol de (Mo, Ru, Rh, Pd) et diverses teneurs en hétérogénéités. Le comportement de ces oxydes mixtes lors des tests de dissolution est ici encore associé à une réduction de la vitesse de dissolution avec la teneur en hétérogénéités. Cependant, si l'effet lié à la teneur d'hétérogénéités est similaire à celui observé pour les pastilles sans éléments (Mo, Ru, Rh, Pd) jusqu'à 10 %mol, il conserve ensuite une forte linéarité (R^2 = 0,997) et devient plus marqué à 15,2 %mol par rapport au lot de pastilles exemptes d'inclusions métalliques. L'effet lié à la teneur en hétérogénéités au sein du matériau ne semble alors pas diminuer aux plus fortes teneurs dans le cas des échantillons renfermant des inclusions métalliques. La dissolution importante en profondeur liée à la présence d'un réseau poral accessible semble être la cause principale de ce phénomène. En effet, lorsque la pastille initiale est très poreuse, il est normal que sa vitesse de dissolution soit moins sensible à la présence de fissures liées à l'enrobage des hétérogénéités par la matrice. La linéarité de l'effet de la teneur en hétérogénéités pour les pastilles avec inclusions métalliques pourrait traduire l'existence de deux phénomènes entrant en compétition, à savoir un phénomène inhibiteur lié au manque d'accessibilité de zones moins durables occasionné

par les hétérogénéités et un phénomène accélérateur de zones de dissolution préférentielles autour des hétérogénéités issues de contraintes liées à l'enrobage des hétérogénéités par la matrice (voir Figure 52).

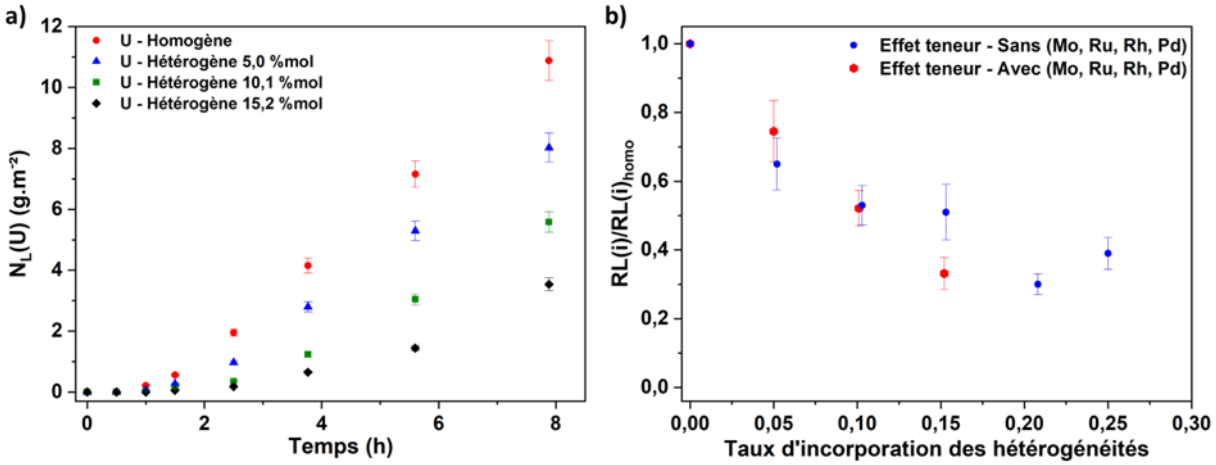


Figure 63 : (a) Évolution des pertes de masse normalisées de l'uranium obtenue lors de la dissolution d'oxydes mixtes de $U_{1-x}Th_xO_2$ incorporant 7,6 %mol d'éléments (Mo, Ru, Rh, Pd) et présentant diverses teneurs en hétérogénéités (HNO_3 2 mol.L^{-1} ; T = 60 °C) et (b) comparaison des vitesses de dissolution normalisées de l'uranium avec celle obtenue pour une pastille homogène. Les valeurs obtenues pour les oxydes mixtes exempts d'éléments métalliques (Mo, Ru, Rh, Pd) (en bleu) sont ajoutées à titre de comparaison.

6.4 Dissolution des phases métalliques de référence (Mo, Ru, Rh, Pd)

Afin de tenter de discriminer les différents phénomènes observés, la dissolution de Mo, Ru, Rh et de Pd métallique a également été suivie lors de la dissolution d'une pastille de $U_{0,70}Th_{0,30}O_2$ contenant 10,1 %mol d'hétérogénéités et incorporant 7,6 %mol d'éléments métalliques (Mo, Ru, Rh, Pd) (Figure 64). Le ruthénium et le rhodium ne sont que faiblement détectés en solution, avec des pertes de masses maximales mesurées respectivement égales à 0,33 ± 0,02 et 4,2 ± 0,3 %m. Leur comportement à la dissolution est très réfractaire dans les conditions de cette étude. Par contre, le palladium et le molybdène se dissolvent de manière significative (environ 79 ± 5 %m et 33 ± 2 %m pour le palladium et le molybdène) au fur et à mesure que progresse la dissolution de la matrice (Figure 61 (a)). Ce comportement suggère que ces éléments se dissolvent soit rapidement lors de leur mise en contact avec le milieu nitrique, soit parce qu'ils sont intégrés au sein de la solution solide de $U_{1-x}Th_xO_2$ et qu'ils sont relâchés en solution en même temps que les actinides. La seconde hypothèse est seulement possible pour le molybdène puisque cet élément est connu pour être présent dans le combustible à la fois sous la forme de dioxyde MoO_2 et au sein d'inclusions métalliques Mo [27], ce qui lui confère son rôle de « tampon rédox ». En revanche, il est nettement plus difficile de conclure dans le cas du palladium.

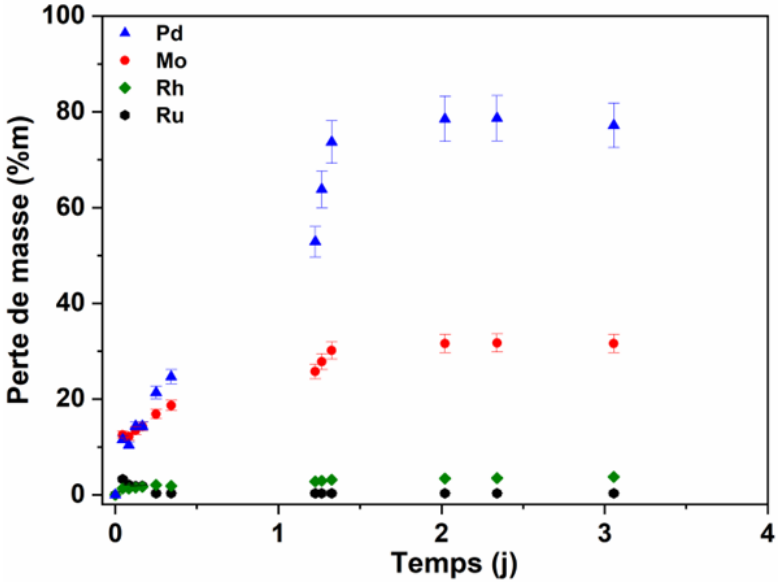


Figure 64 : Évolution des pertes de masse relatives de Mo, Ru, Rh et Pd obtenue lors de la dissolution, dans HNO_3 2 mol.L^{-1} et à 60 °C, d'une pastille de $U_{0,70}Th_{0,30}O_2$ contenant 10,1 %mol d'hétérogénéités et incorporant 7,6 %mol de (Mo, Ru, Rh, Pd).

Les taux d'avancement obtenus pour les éléments (Mo, Ru, Rh, Pd) ne sont pas surprenants au regard des résultats reportés dans la littérature [16,64]. En effet, au cours de sa thèse, Kaczmarek [64] a étudié la dissolution de systèmes dopés en éléments métalliques UO_2/M (M = Mo, Ru, Rh, Pd) dans des conditions proches de celles de cette étude (HNO_3 4 mol.L^{-1}, 80 °C). Il a observé des taux de dissolution respectivement égaux à 80, 0,45, 7,7 et 90 % pour Mo, Ru, Rh et Pd. Le molybdène constitue la seule différence notable entre ces valeurs et celles reportées sur la Figure 64.

6.5 Étude des résidus de dissolution

Les résidus de dissolution produits lors de la dissolution, dans HNO_3 2 mol.L^{-1} et à 60 °C (Figure 61 (a)), ont été récupérés et caractérisés selon la même méthodologie que celle décrite dans le paragraphe **§ 4.1**. Les résidus obtenus sont composés à la fois d'inclusions métalliques contenant les éléments Mo, Ru, Rh et Pd et d'hétérogénéités de composition $U_{0,25}Th_{0,75}O_2$, la phase matrice n'étant plus mise en évidence dans aucun échantillon caractérisé par MEB. Les résidus observés sont de deux types, à savoir des agglomérats de $U_{0,25}Th_{0,75}O_2$ dont la taille caractéristique est de quelques dizaines de µm, similaires aux résidus observés à l'issue de la dissolution de pastilles hétérogènes exemptes d'inclusions métalliques, et des agglomérats d'hétérogénéités de plus petite taille engluées dans des inclusions métalliques très petites (Figure 65). Des inclusions plus riches en palladium, souvent observées lors de la caractérisation de combustibles irradiés [8,9,154,29,174,10,13], sont visibles sur la Figure 65 (flèches jaunes). Elles apparaissent de forme sphérique et sont généralement plus grosses (quelques centaines de nanomètres de diamètre) que le reste des inclusions métalliques.

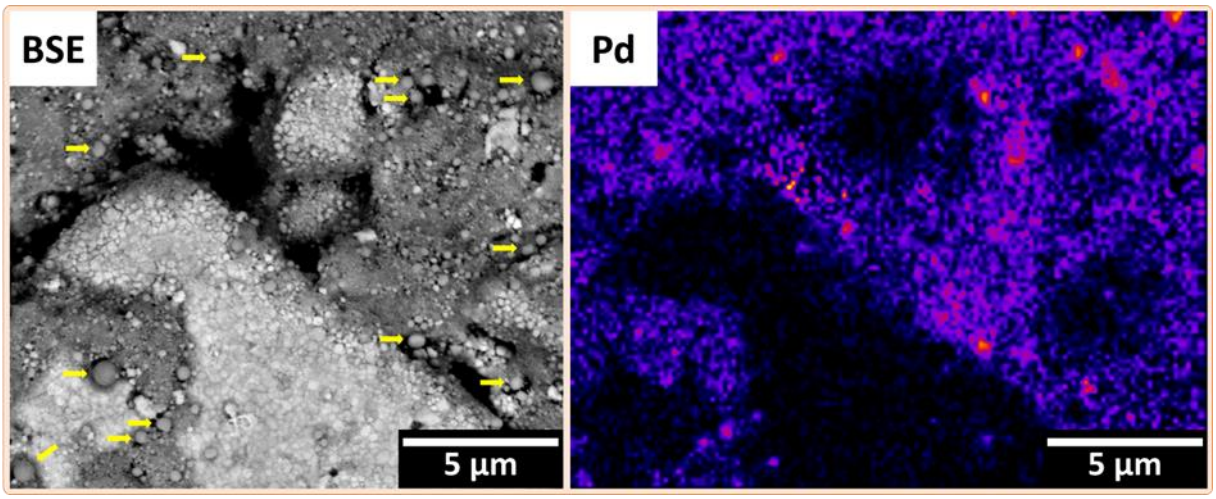


Figure 65 : Micrographies en mode BSE et X-EDS obtenues pour les résidus de dissolution collectés après dissolution quasi-totale, dans HNO_3 2 mol.L^{-1} et à 60 °C, d'une pastille de $U_{0,70}Th_{0,30}O_2$ contenant 10,1 %mol d'hétérogénéités et incorporant 7,6 %mol de (Mo, Ru, Rh, Pd). Les flèches jaunes représentent les particules sphériques riches en palladium visibles sur la micrographie X-EDS du palladium.

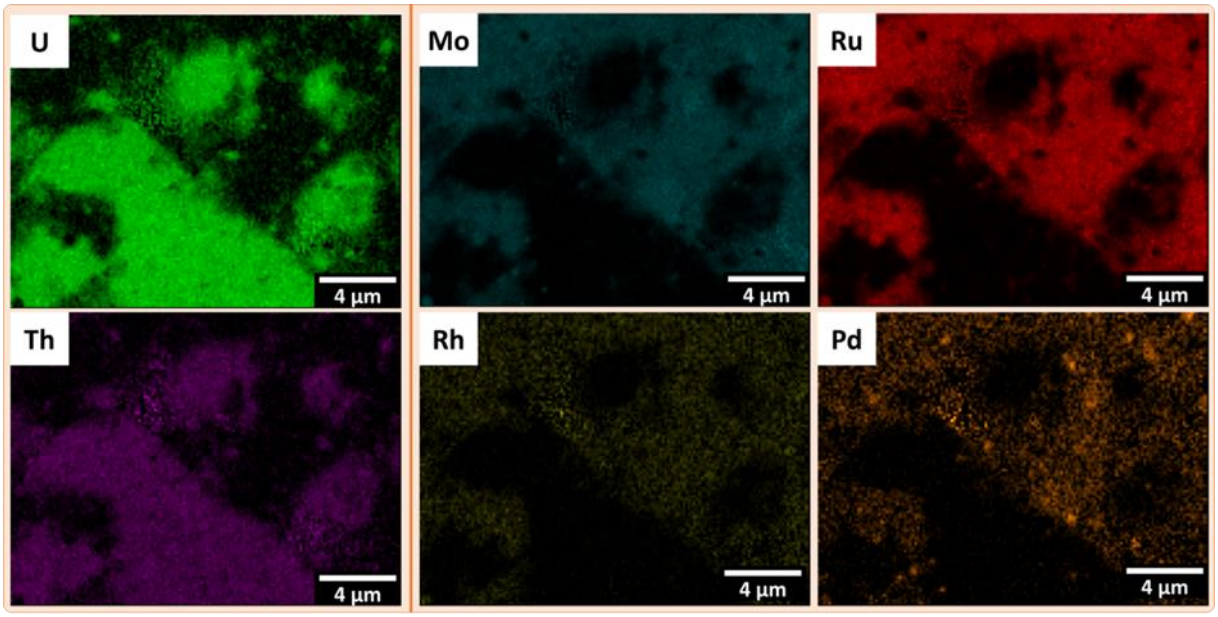


Figure 66 : Cartographies en mode X-EDS associées à l'uranium, au thorium, au molybdène, au ruthénium, au rhodium et au palladium obtenues pour les résidus de dissolution collectés après la dissolution quasi-totale, dans HNO_3 2 mol.L^{-1} et à 60 °C, d'une pastille de $U_{0,70}Th_{0,30}O_2$ contenant 10,1 %mol d'hétérogénéités et incorporant 7,6 %mol de (Mo, Ru, Rh, Pd).

Les cartographies EDS semi-quantitatives (Figure 66) confirment la présence de deux populations distinctes d'inclusions métalliques dont les rapports molaires diffèrent (Tableau 28). Ces rapports molaires sont à comparer à ceux obtenus lors de la caractérisation des inclusions métalliques avant dissolution (**Chapitre 3**). Par rapport aux inclusions obtenues avant dissolution, les résidus métalliques sont enrichis en ruthénium et appauvris en palladium tandis que les rapports molaires associés au molybdène et au rhodium ne diffèrent pas significativement de ceux relevés initialement. Les inclusions riches en palladium contiennent les quatre éléments métalliques mais paraissent appauvries

en Ru et enrichies en Pd. Ces valeurs découlent de la dissolution importante du palladium et celles très faibles du rhodium et du ruthénium (voir **§ 6.4**). Cependant, les inclusions métalliques Mo-Ru-Rh-Pd conservent un rapport molaire en molybdène proche du rapport molaire caractéristique des inclusions avant dissolution malgré la dissolution de plus de 30 % du molybdène initial. Cela confirme que la majorité du molybdène dissous est issu de la solution solide $U_{1-x}Th_xO_2$. De même, le fait que la majorité des inclusions métalliques Mo-Ru-Rh-Pd présentent un rapport molaire en palladium divisé par 3 après dissolution accrédite l'hypothèse selon laquelle la mise en solution du palladium intervient lorsque les inclusions métalliques sont mises en contact avec la solution nitrique.

Tableau 28 : Rapports molaires de Mo, Ru, Rh et Pd obtenus dans les inclusions métalliques de Mo-Ru-Rh-Pd et enrichies en Pd lors de la caractérisation des résidus de dissolution, HNO_3 2 mol.L^{-1} et à 60 °C, d'oxydes mixtes $U_{1-x}Th_xO_x$ hétérogènes incorporant 7,6 %mol de (Mo, ru, Rh, Pd).

Type d'inclusion	Mo/tot (%mol)	Ru/tot (%mol)	Rh/tot (%mol)	Pd/tot (%mol)
Mo-Ru-Rh-Pd Avant dissolution	22 ± 2	42 ± 2	12 ± 1	24 ± 2
Mo-Ru-Rh-Pd	20 ± 2	62 ± 3	11 ± 1	7 ± 3
Riche en Pd	25 ± 5	43 ± 11	7 ± 4	21 ± 5

7 Discussion/Conclusion

7.1 Discussion sur les études de dissolution

Ce chapitre a été consacré à l'étude multi-échelle de la dissolution, en milieu nitrique, d'oxydes mixtes $U_{1-x}Th_xO_2$ hétérogènes contenant ou non des inclusions métalliques (Mo, Ru, Rh, Pd). La présence d'hétérogénéités au sein des pastilles modifie fortement leur comportement à la dissolution. Les hétérogénéités sont très réfractaires à la dissolution et leur présence ralentit celle de la phase matrice, où se produisent la majorité des réactions de dissolution. Ces dernières conduisent à la production de résidus composés de particules issues des hétérogénéités enrichies en thorium. La présence des éléments (Mo, Ru, Rh, Pd) accélère fortement la dissolution du fait à la fois d'une surface initiale plus importante de ces échantillons mais aussi de l'effet catalytique des éléments platinoïdes, notamment du ruthénium et du palladium [12]. À l'issue des tests de dissolution, la production de résidus métalliques réfractaires à base de Mo-Ru-Rh-Pd est observée.

Le suivi *operando* de la dissolution confirme une différence importante dans le comportement à la dissolution de la matrice et des hétérogénéités. Pour les pastilles contenant des inclusions métalliques, la dissolution intervient principalement au niveau de la matrice et débute au sein des zones préférentielles de dissolution telles que des fissures et des pores. Le milieu de dissolution atteint rapidement tout le volume de la pastille en se propageant dans le réseau poral accessible des oxydes relativement peu denses (≈ 84-89 $d_{géo}/d_{th}$), ce qui conduit à une dissolution très rapide de la matrice. Les hétérogénéités riches en thorium résiduelles ne se dissolvent quasiment pas car la cinétique de dissolution associée dépend de la présence d'acide nitreux HNO_2 produit lors de la dissolution de la matrice elle-même.

En absence d'inclusions métalliques, la matrice se dissout selon un front de dissolution qui progresse de la périphérie vers le centre de la pastille. Au fur et à mesure de la dissolution de la matrice, un déchaussement des hétérogénéités est observé. Celles-ci réagissent peu et leur dégradation intervient sur des zones préférentielles d'attaques telles que les joints de grains, pouvant même former des structures en forme de « framboise » lorsque la réaction de dissolution est suffisamment avancée. La dissolution va également progresser en profondeur au sein de la pastille et créer un réseau de galeries qui ont tendance à disparaître pour de plus forts avancements.

L'étude expérimentale décrite dans ce chapitre a également porté sur l'effet de la teneur en hétérogénéités sur la vitesse de dissolution. Ainsi, il apparaît que la dissolution est d'autant plus ralentie que la teneur en hétérogénéités augmente, avec une différence de comportement pour les pastilles exemptes d'inclusions métalliques qui s'éloignent de la linéarité et voient le ralentissement s'atténuer au-delà de 10 %mol d'hétérogénéités. L'évolution des vitesses de dissolution avec la teneur en hétérogénéité des oxydes mixtes hétérogènes $U_{1-x}Th_xO_2$ peut être corrélée à l'évolution de la distance inter-particulaire moyenne même si aucun mécanisme ne peut encore être avancé pour l'expliquer. Le lien avec la distance inter-particulaire moyenne, et donc les caractéristiques spatiales de l'hétérogénéité des pastilles, est également soutenu par l'éloignement de la pastille à 20,8 %mol d'hétérogénéités par rapport à la tendance observée, phénomène également observé pour toutes les caractérisations spatiales de l'hétérogénéités présentées dans le **Chapitre 3**.

Comment peut-on alors expliquer la réduction de la vitesse de dissolution avec la teneur en hétérogénéités ? Trois hypothèses peuvent être formulées à l'issue de cette étude :

- **L'explication simple de la réduction de la part de surface de la matrice accessible à la dissolution donnée jusqu'ici est correcte mais plus importante qu'attendu.** Ce phénomène serait alors plus fort qu'escompté, notamment en raison de la dissolution en volume des pastilles. L'explication formulée au **§ 5** d'un effet linéaire avec un rapport 1:1 entre la teneur en hétérogénéités et l'inaccessibilité qu'elles génèrent n'est valable qu'en 2 dimensions. Dans l'espace, la gêne engendrée par les hétérogénéités pourrait être plus importante ;
- **La présence d'hétérogénéités induit des contraintes et affaiblit la microstructure de la matrice.** Cet effet serait lié à l'enrobage d'inclusions par une phase matrice (Figure 52). Les contraintes générées vont alors créer des zones de dissolution préférentielle et faciliter la dissolution des pastilles à grande échelle. Ce phénomène pourrait alors être favorable à la dissolution du matériau et compenser partiellement l'effet précédemment décrit, expliquant le ralentissement observé au-delà de 10 %mol en hétérogénéités pour les pastilles exemptes d'inclusions métalliques ;
- **La présence d'hétérogénéités influence des phénomènes complexes jusqu'ici inexpliqués.** Par exemple, les hétérogénéités pourraient perturber la progression de la dissolution en profondeur au sein des pastilles ou ralentir l'accumulation d'espèces autocatalytiques.

7.2 Conclusion du chapitre

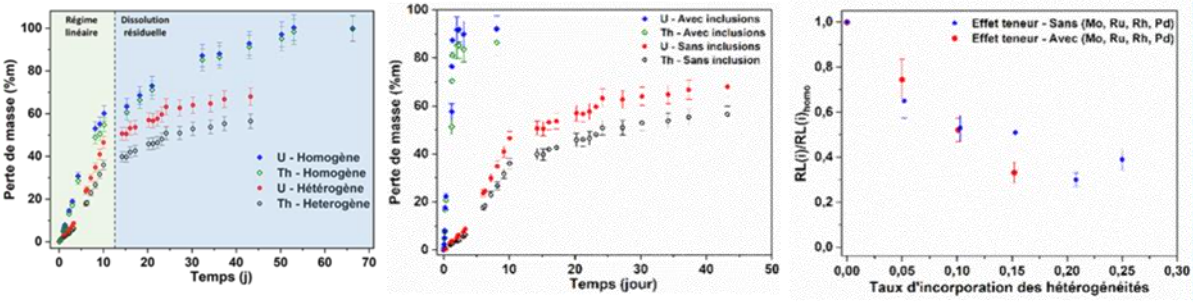
Les échantillons frittés préparés et caractérisés au sein du **Chapitre 3** et modèles de l'évolution sous irradiation présentée au **Chapitre 2** ont été soumis à des tests de dissolution en milieu nitrique. L'étude menée s'est concentrée sur l'influence de la présence d'hétérogénéités sur les vitesses de dissolution et sur la production de résidus indissous, avec dans les deux cas un fort impact lié au comportement réfractaire des hétérogénéités riches en thorium vis-à-vis de la matrice riche en uranium. Des composés incorporant des inclusions métalliques (Mo, Ru, Rh, Pd) ont également été étudiés. L'effet positif, lié à la présence des éléments métalliques, sur les vitesses de dissolution est en bon accord avec les résultats reportés de la littérature [16,64]. En revanche, l'impact lié aux hétérogénéités réfractaires à la dissolution, piégées dans des agglomérats de particules métalliques, a été mis en évidence pour la première fois.

Ainsi, cette étude a permis de corréler des paramètres spatialisés de microstructures hétérogènes (« motif » de l'hétérogénéité, distance inter-particulaire moyenne) à leur comportement à la dissolution. Cette corrélation est soutenue par une tendance linéaire observée entre la distance inter-particulaire moyenne des pastilles hétérogènes et leur vitesse de dissolution ainsi que par le comportement singulier d'une pastille hétérogène de $U_{0,62}Th_{0,38}O_2$ contenant 20,8 %mol d'hétérogénéités qui s'éloigne des tendances observées pour tous les paramètres étudiés (étude géostatistique, distance inter-particulaire moyenne, vitesse de dissolution). Toutefois, l'étude macroscopique n'a pas permis de faire émerger une explication mécanistique de l'influence des hétérogénéités. Elle devra donc être complétée par une étude à l'échelle microscopique détaillée, ce qui fera l'objet du chapitre suivant.

Le suivi *operando* de la dissolution a souligné l'existence d'une dissolution importante en profondeur des échantillons d'oxydes mixtes hétérogènes de $U_{1-x}Th_xO_2$, en présence ou non, d'inclusions métalliques (Mo, Ru, Rh, Pd). Ces phénomènes en profondeur peuvent résulter de phénomènes de transport de matière [150], d'évolution de la surface lors du creusement des galeries [112,150] et, dans le cas de la réaction autocatalytique, d'accumulation d'acide nitreux HNO_2 au sein des cavités (qui agissent alors comme des milieux confinés) [112]. Le prochain chapitre aura donc pour objectif d'étudier ces phénomènes de manière détaillée.

Résumé du chapitre

- Étude de la dissolution d'oxydes mixtes hétérogènes

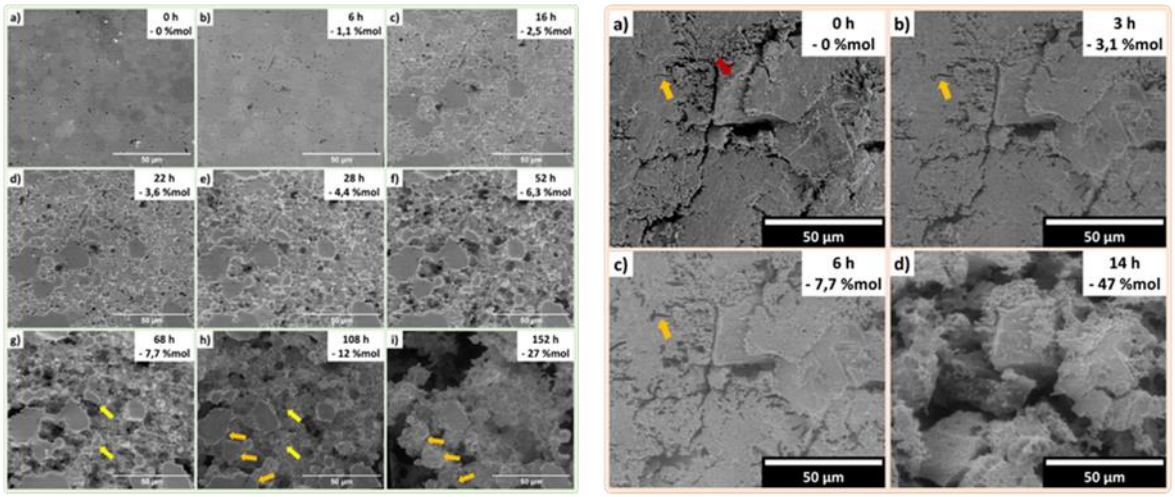


→ Ralentissement de la dissolution avec la teneur en hétérogénéités

→ Présence de résidus insolubles riches en hétérogénéités

→ Accélération de la dissolution pour les oxydes contenant les éléments (Mo, Ru, Rh, Pd)

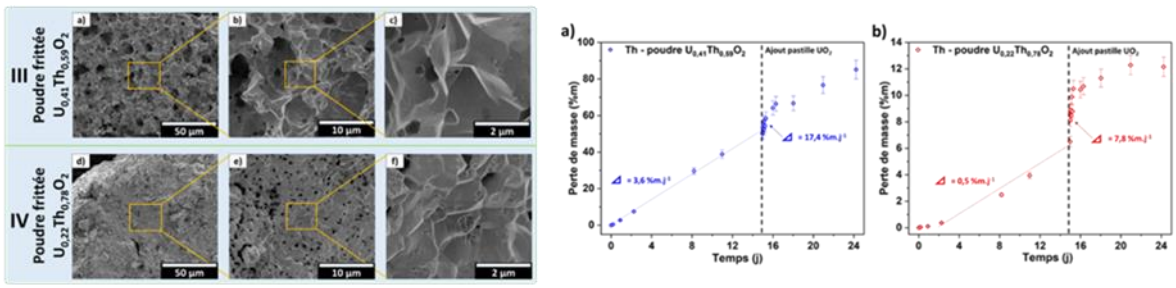
- Étude de la dissolution par suivi *operando*



→ Confirmation du mécanisme à deux vitesses

→ Forte dissolution en profondeur des échantillons

- Étude des résidus de dissolution



→ Dissolution accélérée des résidus avec apport d'HNO_2 issu de la dissolution de la matrice

Chapitre 5 : Étude de la dissolution d'oxydes mixtes hétérogènes $U_{1-x}Th_xO_2$ à l'échelle microscopique

1 Introduction

Le chapitre précédent portait sur l'étude expérimentale de la dissolution des composés modèles à l'échelle macroscopique. Cette étude a souligné un ralentissement de la vitesse de dissolution des oxydes mixtes hétérogènes $U_{1-x}Th_xO_2$ avec la teneur en hétérogénéités ainsi qu'une production de résidus indissous issus de la phase riche en thorium. Ce chapitre a également laissé plusieurs questions en suspens, notamment en ce qui concerne le développement de la dissolution en profondeur des échantillons et les liens que peut avoir ce phénomène avec la présence d'hétérogénéités. De plus, la présence d'hétérogénéités est associée au développement de zones préférentielles de dissolution autour des hétérogénéités elles-mêmes, probablement du fait de contraintes non-relâchées présentes dans la phase matrice.

Ce chapitre a pour objectif d'enrichir la description à l'échelle microscopique du comportement à la dissolution des oxydes mixtes hétérogènes présentée au chapitre précédent. Dans ce but, deux méthodes seront utilisées, à savoir un suivi de la dissolution basé sur la photogrammétrie 3D [175] et une méthode basée sur l'alternation entre observations MEBE et l'ablation de coupes 2D, ou « serial sectioning » [176,177], d'échantillons enrobés dans une résine époxy. Les méthodes reposant sur la photogrammétrie consistent en la reconstruction 3D de solides à partir d'images 2D inclinées et corrélées algorithmiquement. Elles sont en général non-destructives. Au contraire, les méthodes reposant sur l'ablation puis l'observation successive de coupes d'un solide sont destructives. Les méthodes par photogrammétrie pourront alors être utilisées afin de suivre l'évolution d'une même zone tandis que les secondes seront utilisées pour explorer, pour un temps donné, différentes zones de la pastille partiellement dissoute.

La reconstruction 3D des échantillons de $U_{1-x}Th_xO_2$ partiellement dissous a alors pour but de retracer l'évolution de la surface des échantillons au cours de la dissolution. Dans un premier temps, la reconstruction 3D par photogrammétrie à l'aide du logiciel Mex Alicona sera utilisée afin d'estimer la vitesse de dissolution lors du suivi *operando* de la dissolution présentée au chapitre précédent. Ensuite, la méthode d'observations par MEBE d'échantillons partiellement dissous et enrobés va permettre la quantification des phénomènes observés à l'échelle microscopique, notamment la dissolution en profondeur.

2 Étude de l'évolution de la dissolution par photogrammétrie à l'aide du suivi *operando*

2.1 Méthodologie d'utilisation du logiciel Mex Alicona

Le suivi de la dissolution d'oxydes d'actinides par reconstruction 3D a été développée par Cordara au cours de ses travaux de thèse [16] et a fait l'objet d'une publication par Podor *et al.* [147]. La méthode, couplée au suivi *operando* de la dissolution, consiste à obtenir des micrographies tiltées à -10 °, 0 ° et 10 ° par MEBE (soit respectivement les Figure 67 (a), (b) et (c)). Elles seront ensuite corrélées algorithmiquement par le logiciel Mex Alicona afin d'obtenir une carte de hauteur de la zone étudiée (Figure 67 (d)) que l'on pourra extraire en niveaux de gris pour l'étude quantitative des volumes dissous à l'aide du logiciel ImageJ (Figure 67 (e)). Si la carte de hauteur représente un volume dont la longueur et la largeur sont les dimensions X et Y du plan, la hauteur est définie comme la différence entre les points le plus bas et le plus haut de la carte de hauteur, soit respectivement les pixels aux niveaux de gris les plus sombres et les plus clairs. Les volumes dissous sont alors définis comme la différence de niveaux de gris entre le plan de référence, le zéro, et la valeur du pixel considéré.

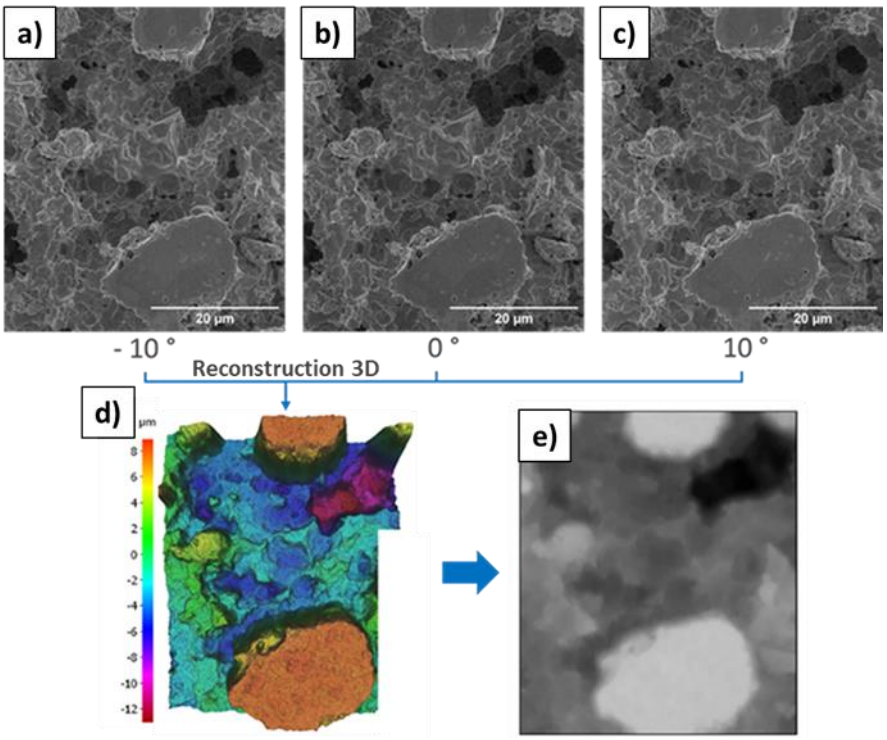


Figure 67 : Méthode d'obtention des reconstructions 3D à partir du logiciel MEX Alicona avec (a), (b) et (c) des micrographies MEB tiltées à respectivement -10 °, 0 ° et 10 °, (d) la reconstruction de surface obtenue par photogrammétrie sur le logiciel MEX Alicona et (e) la carte de hauteur en niveaux de gris.

Une limite notée par Cordara [16] puis Dalger [17] au cours de leurs travaux de thèse réside dans la difficulté de définir un plan zéro commun à toutes les cartes de hauteur. En l'absence de point fixe servant à définir le plan de référence, leurs quantifications doivent s'appuyer sur l'hypothèse d'un point de référence relativement stable d'une image à l'autre pour recaler les images entre elles. Les systèmes étudiés au cours de cette thèse présentent l'avantage de renfermer des hétérogénéités qui, au moins dans la durée des expériences de suivi *operando*, peuvent être considérées comme réfractaires à la dissolution. Ces hétérogénéités conservent alors la surface polie de la pastille initiale (en orange sur la Figure 67 (d)) qui sera alors utilisée comme plan de référence absolu pour la détermination des volumes dissous.

En pratique, les cartes de hauteur en niveaux de gris sont réunies dans un *stack* puis alignées grâce au plugin « Linear Stack Alignment with SIFT » du logiciel ImageJ [178]. Une zone correspondant à une hétérogénéité (en clair dans la Figure 67 (d)) est sélectionnée manuellement pour une tranche du « stack » afin de représenter le plan zéro puis les autres images sont alignées algorithmiquement sur ce plan de référence.

2.2 Détermination des vitesses de dissolution

Le suivi de l'évolution de la dissolution par reconstruction 3D à l'aide du logiciel Mex Alicona est dans un premier temps réalisé pour les trois zones du suivi *operando* de la dissolution d'une pastille de $U_{0,68}Th_{0,32}O_2$ contenant 10,4 %mol d'hétérogénéités dans HNO_3 2 mol.L^{-1} et à 60 °C (Figure 68 (a)). Les reconstructions 3D sont réalisées avec un grossissement de × 1000 et un volume d'environ 95 x 115 x 48 µm, la valeur de 48 µm représentant la profondeur maximale obtenue pour une reconstruction 3D. Par la suite la valeur de taux d'avancement (en %mol) est obtenue en faisant l'hypothèse que les zones observées sont représentatives de l'ensemble de la surface de la pastille. C'est-à-dire, lorsqu'il produit une reconstruction 3D le logiciel MEX Alicona agit comme un « voile » que l'on viendrait déposer sur la surface afin d'en deviner la rugosité, il ne prend alors pas compte de la dissolution en profondeur. L'hypothèse est alors faite que la reconstruction 3D obtenue par Mex Alicona est représentative de la dissolution en surface de la pastille.

L'évolution des avancements calculés est similaire pour les trois zones (Figure 68 (a)). Elle démarre assez lentement puis accélère au fur et à mesure de l'avancement de la réaction. Le taux d'avancement maximal déterminé par le calcul des volumes dissous pour les trois zones est égal à 6,8, 5,4 et 4,5 %mol. Ces valeurs diffèrent sensiblement, ce qui engendre une incertitude importante avec une valeur moyenne à 5,6 ± 2,3 %mol, soit environ 40 % d'incertitude relative. L'ampleur de cette différence

provient de la taille des zones observées, qui présentent une grandeur caractéristique (environ 100 µm) proche des portées effectives déterminées lors de l'étude géostatistique du **Chapitre 3**, soit environ 20 – 25 µm, ce qui entraîne une variabilité importante de fraction surfacique occupée par les hétérogénéités d'une zone à l'autre.

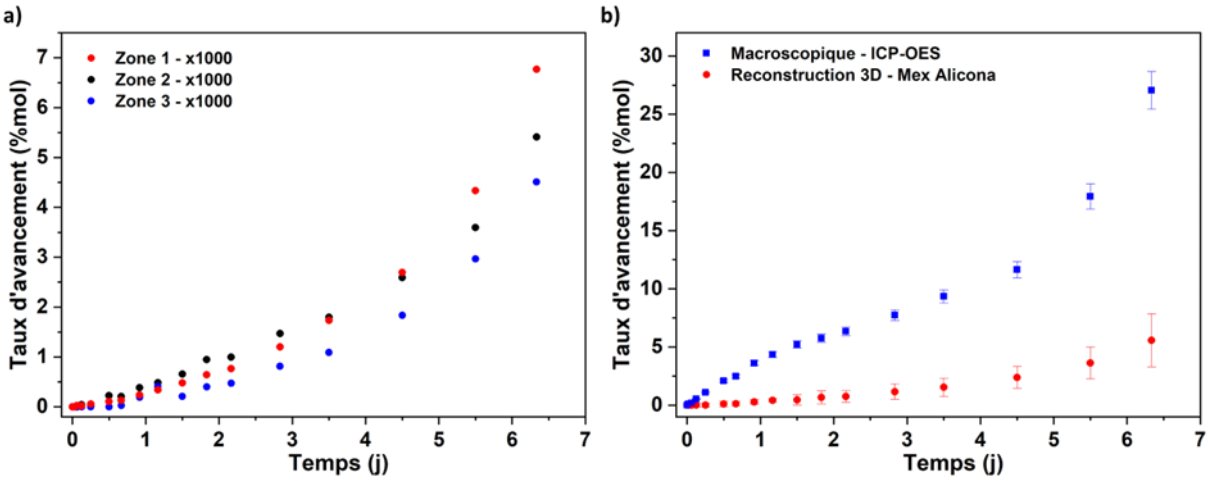


Figure 68 : Évolution (a) du taux d'avancement obtenu par reconstruction 3D en trois zones et (b) comparaison de la moyenne des trois zones avec les valeurs obtenues par ICP-OES lors du suivi operando de la dissolution d'une pastille hétérogène de $U_{0,68}Th_{0,32}O_2$ dans HNO_3 2 mol.L^{-1} à 60 °C.

La Figure 68 (b) représente l'évolution du taux d'avancement moyen obtenu pour les trois zones en comparaison avec l'évolution de la dissolution mesurée par ICP-OES. Les valeurs de taux d'avancement obtenues par ICP-OES s'écartent rapidement de celles calculées par reconstruction 3D des volumes dissous, ces dernières étant toujours inférieures. Ce résultat est attendu car la méthode par photogrammétrie ne représente que la dissolution se produisant à l'extérieur de l'échantillon. Elle sert alors de borne inférieure au taux d'avancement total réel de la dissolution. La dissolution maximale obtenue par ICP-OES est de 27 ± 2 %mol, soit environ cinq fois plus que la valeur moyenne calculée par photogrammétrie 3D à 5,6 ± 2,3 %mol. Ainsi, si les reconstructions 3D par photogrammétrie sont représentatives de l'évolution de la surface extérieure de l'échantillon alors la dissolution en profondeur représente environ 80 % du total des réactions de dissolution qui se produisent lors de l'expérimentation. Cette quantification confirme les résultats qualitatifs issus des suivis *operando* décrits au cours du **Chapitre 4**, où la dissolution atteint des taux de dissolution importants tandis que des hétérogénéités initialement présentes à la surface sont toujours visibles et rattachées à l'échantillon.

2.3 Limites et enjeux de la méthode

Une quantification de l'évolution de la dissolution est rendue possible par l'obtention de reconstructions 3D à l'aide du logiciel Mex Alicona et par la présence d'hétérogénéités insolubles. Le comportement à la dissolution ici observé est cohérent avec les résultats du **Chapitre 4**, qui décrivent une réaction de dissolution se produisant principalement en profondeur de l'échantillon.

Cependant, cette méthode souffre de limites évidentes. D'abord, la reconstruction 3D de l'évolution des surfaces par photogrammétrie est par nature incapable de décrire les phénomènes se produisant en profondeur de la pastille et propose alors une valeur enveloppe inférieure soumise à l'hypothèse de représentativité. Les valeurs obtenues le sont en considérant que les trois zones observées sont représentatives de l'ensemble de la pastille. Ces zones sont très petites. Elles représentent chacune environ 0,02% de la surface géométrique initiale de la pastille et il est impossible d'évaluer leur représentativité réelle vis-à-vis de l'ensemble des phénomènes en surface. Dalger [17] est parvenu, au cours de ses travaux de thèse, à la même conclusion quant à la non-représentativité de la quantification de la dissolution par photogrammétrie 3D du fait de la dissolution en profondeur. La reconstruction 3D à partir du logiciel Mex Alicona semble alors pertinente pour décrire les phénomènes de dissolution en tout début de réaction et en conditions douces, tel qu'étudié par Podor *et al.* [147], mais ne sera plus appropriée dès lors que le taux d'avancement de la dissolution est significatif.

Une nouvelle méthode doit alors être utilisée pour étudier le phénomène de dissolution en profondeur et avec le but de pouvoir en évaluer la représentativité. Cette étude a été réalisée par un enrobage des pastilles partiellement dissoutes puis une reconstruction 3D des volumes par ablation et observation MEB successives des tranches des pastilles. Cette méthode a été développée au cours de la thèse en collaboration avec Renaud Podor du Laboratoire d'Étude de la Matière en Mode Environnemental (L2ME) de l'ICSM.

3 Étude d'échantillons partiellement dissous par observation MEBE

3.1 Présentation de la méthode

La méthode d'étude de la dissolution développée au cours de cette thèse consiste à enrober des demi-pastilles partiellement dissoutes dans une résine en époxy puis d'alterner entre les observations par MEBE et les ablations de la tranche observée par polissage manuel. Les demi-pastilles sont récupérées après dissolution partielle dans l'acide nitrique et lavées deux fois à l'eau puis séchées en les déposant sur un papier absorbant. Elles sont ensuite plongées dans une résine époxy bi-composants (EpoFix, Struers) puis soumises au vide dans un métalliseur pour MEB (Desk V, Denton Vacuum) afin d'éviter au maximum la présence de bulles d'air dans les porosités et ainsi maximiser la pénétration de la résine. Après un séchage pendant quelques jours en étuve à 35 °C, l'enrobé obtenu peut inclure plusieurs demi-pastilles (Figure 69, flèches jaunes). Afin de faciliter l'analyse, elles sont positionnées de sorte que leur tranche soit face à l'une des faces circulaires de l'enrobé. Des morceaux de verre (Figure 69, flèches vertes) seront en général inclus autour des pastilles afin de rallonger l'étape de polissage et ainsi permettre un contrôle plus aisé de l'épaisseur ablatée à chaque étape.

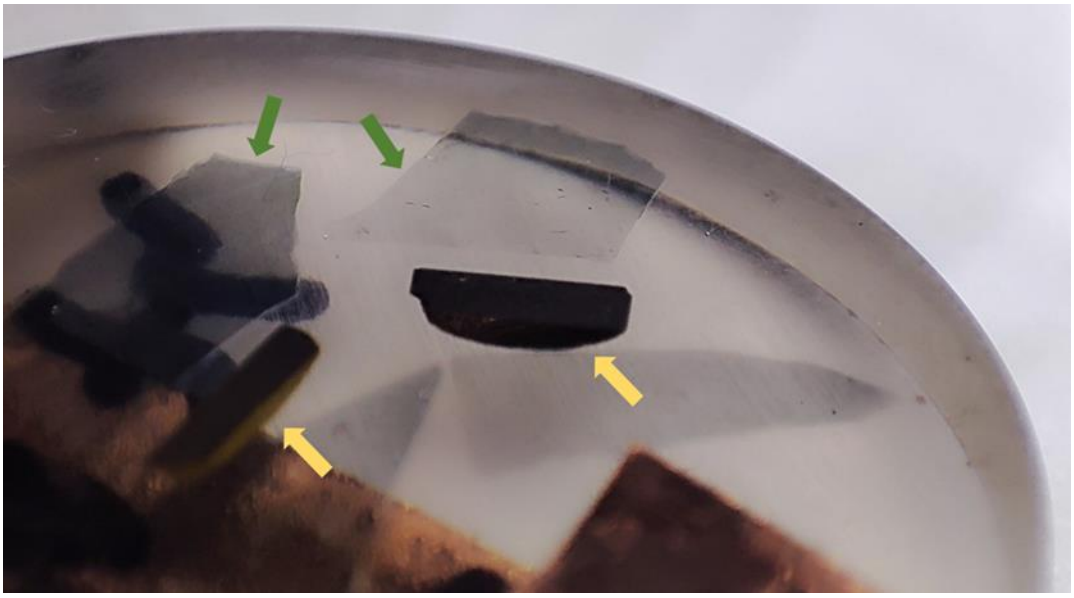


Figure 69 : Photographie d'un enrobé en résine époxy contenant deux pastilles partiellement dissoutes (flèches jaunes) et des morceaux de verre pour la tenue (flèches vertes).

L'échantillon est ensuite poli manuellement avec un grain de 5 puis de 1 µm. La durée de polissage doit être égale entre chaque prise d'image afin d'égaliser l'épaisseur de pastille abrasée et donc le décalage spatial entre deux tranches. Une fois l'échantillon poli, celui-ci est lavé avec de l'eau puis observé par MEB. Les images obtenues consistent en général en une micrographie de l'ensemble de la

tranche de la pastille, à très bas grossissement (× 25) en mode contraste chimique (BSE), et d'une série d'une trentaine de micrographies BSE à plus fort grossissement (× 200-500) qui pourront être ensuite assemblées en une mosaïque détaillée de l'ensemble de la tranche. Une série de micrographies X-EDS pourra être réalisée, après métallisation de l'échantillon, afin d'obtenir des cartographies élémentaires similaires à celles étudiées au cours du **Chapitre 3**.

L'analyse des micrographies obtenues peut être réalisée de deux manières différentes, c'est-à-dire soit en les considérant une par une, soit en les regroupant en une seule reconstruction du volume en 3D. Le volume reconstruit en 3D donne accès à des informations inaccessibles en deux dimensions seulement, comme la forme dans le volume des hétérogénéités ou la continuité de porosités et galeries en profondeur des pastilles. Les reconstructions 3D sont obtenues via ImageJ en alignant un stack de micrographies binarisées à l'aide du plugin « Linear Stack Alignment with SIFT » [178] avant de créer la reconstruction 3D à l'aide du plugin « 3D Viewer » [179]. L'épaisseur des tranches est difficile à déterminer car il faudrait déterminer l'épaisseur et l'orientation du plan de polissage de chaque étape qui n'est jamais parfaitement parallèle au précédent. Dans le cadre de ce travail, une méthode simplifiée où l'épaisseur considérée est la même pour tous les pixels d'une tranche et pour toutes les tranches d'une même expérience a été retenue. L'épaisseur est déterminée en mesurant la différence de distance de travail (ou Working Distance) en un même point pour chaque tranche observée. Ainsi, lors de chaque observation, la netteté de l'image est obtenue avec les mêmes paramètres et la différence de hauteur Z du porte-échantillon entre deux images est alors égale à l'épaisseur d'échantillon supprimée par le polissage. La Figure 70 présente les mesures de décalage de la « Working Distance » pour les dix premières tranches d'une expérience d'enrobage. L'épaisseur moyenne retirée par tranche est calculée à 2,0 ± 0,3 µm, cette valeur sera alors utilisée pour toutes les tranches d'une même expérience. L'épaisseur retirée par l'étape de polissage peut être considérée comme la résolution en Z des reconstructions 3D issues de la méthode « serial sectioning » puisqu'elle est largement supérieure à la profondeur de la poire d'interaction du faisceau d'électrons qui atteint environ 10-100 nm en mode BSE dans de telles conditions [176] et il n'y a alors pas d'interaction entre les tranches.

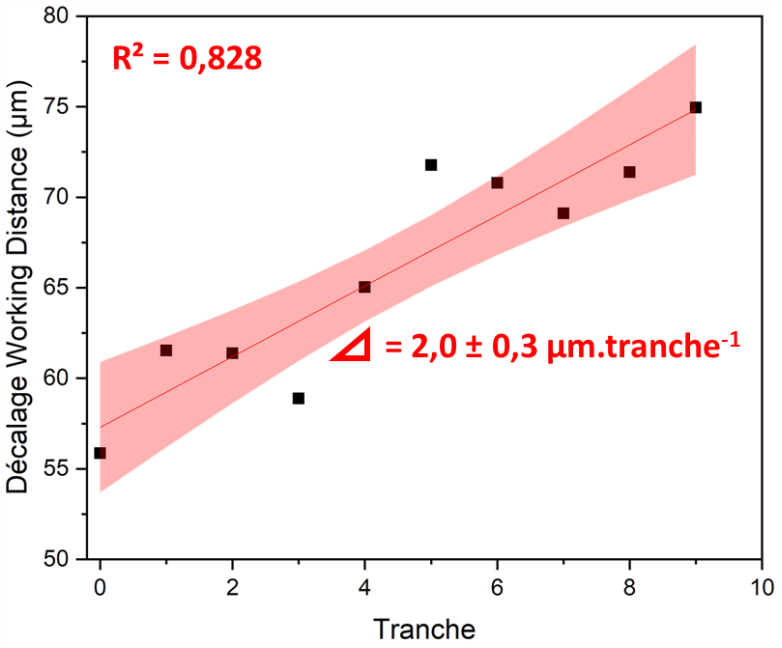


Figure 70 : Décalage de distance de travail à compenser par le porte-échantillon selon la tranche.

L'autre manière d'analyser les micrographies obtenues est de considérer chaque tranche comme représentative de l'ensemble de la pastille et de réaliser des mesures sur chacune des tranches afin d'en tirer des indicateurs statistiques classiques (moyenne, écart-type). Cette analyse consiste à considérer chaque tranche comme un élément de symétrie de la pastille entière. Un élément de symétrie est un élément, en surface ou en volume, sur lequel on peut effectuer une opération de symétrie afin d'obtenir un volume plus important (Figure 71). Dans le cadre de la méthode d'observation d'échantillons enrobés, les tranches observées sont considérées comme des coupes de la pastille cylindrique dont le plan passe par l'axe du cylindre. L'opération de symétrie est une rotation à 180 ° de la coupe autour de l'axe du cylindre.

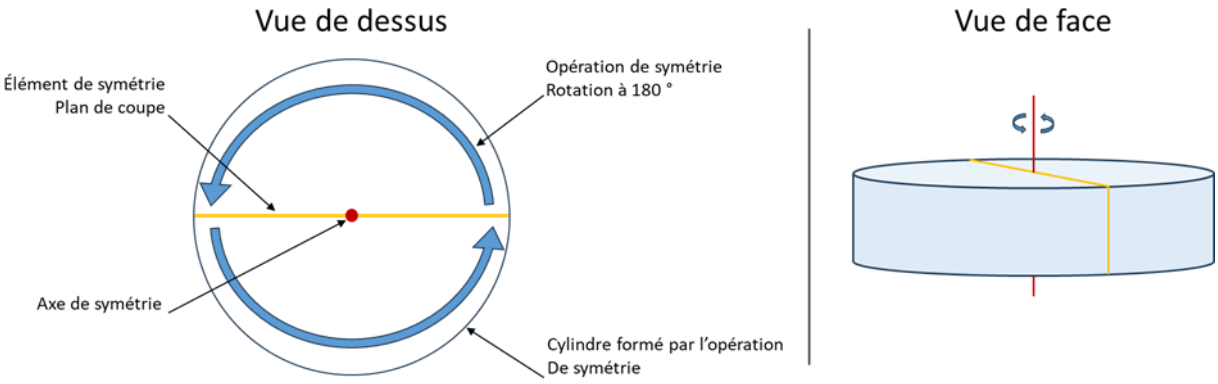


Figure 71 : Représentation schématique en vue de dessus et vue de face du plan de symétrie d'un cylindre et de son opération de symétrie, la rotation, nécessaire pour retrouver le volume géométrique de la pastille.

L'assimilation des tranches observées à un élément de symétrie de la pastille entière constitue, comme nous le verrons ultérieurement, l'une des propriétés les plus importantes de la méthode d'observation des enrobés. En effet, un élément de symétrie est représentatif de l'ensemble et certaines de ses propriétés seront égales à celles de l'ensemble. Un exemple courant de ce phénomène en chimie est observable pour la densité des cristaux, celle-ci est calculée à partir de la densité de leur maille cristalline qui représente un élément de symétrie de l'ensemble du cristal. Si les tranches observées sont assimilables à des éléments de symétrie des pastilles, alors certaines propriétés (telles que la rugosité de la surface ou le taux d'avancement d'une zone particulière) peuvent être mesurées sur les tranches et généralisées à l'ensemble de la pastille. Des propriétés représentatives à l'échelle macroscopique sont alors obtenues à l'aide d'observations à l'échelle microscopique.

3.2 Vérification des taux d'avancement

La possibilité de prédire le taux d'avancement de la dissolution à partir de la quantification des volumes dissous sur les tranches observées est un moyen de vérifier l'hypothèse de leur représentativité vis-à-vis de l'ensemble de l'échantillon. Les calculs de taux d'avancement déterminés par la mesure des volumes dissous reposent sur la binarisation de l'image puis la quantification des pixels représentant le vide (noir) ou le solide (blanc). Le nombre de pixels blancs est alors comparé à la valeur attendue, soit le volume géométrique initial de la pastille prenant en compte la présence de porosité, afin de calculer le taux d'avancement en volume dissous. L'incertitude sur le taux d'avancement déterminé par cette méthode combine l'incertitude de mesure du pied à coulisse concernant le volume géométrique de la pastille et l'incertitude statistique des différentes tranches pour lesquelles le calcul a été réalisé.

Le Tableau 29 regroupe les taux d'avancement déterminés par ICP-OES et par la méthode des volumes dissous pour les différents échantillons enrobés. Les taux d'avancement déterminés par ces deux méthodes sont égaux pour les trois premiers enrobages et diffèrent, ici encore, significativement pour la pastille à 20,8 %mol d'hétérogénéités. Le cas spécifique de cet échantillon sera développé ultérieurement. La capacité de prédiction des taux d'avancement par les volumes dissous constitue un avantage majeur de la méthode de reconstruction 3D par enrobage qui peut alors prétendre à une représentativité macroscopique tout en permettant d'observer des phénomènes au niveau microscopique. Cette caractéristique ouvre la voie à une quantification de l'importance relative des phénomènes microscopiques observables.

Tableau 29 : Taux d'avancement déterminés par ICP-OES et par calcul des volumes dissous des échantillons enrobés.

Enrobage	Pastille	Teneur hétérogénéités (%mol)	Taux d'avancement ICP-OES (%mol)	Taux d'avancement Enrobage (%mol)
1	Pa2	0	51 ± 3	49 ± 2
2	Pa1	10,4 ± 0,2	27 ± 2	29 ± 1
3	Pa1	10,4 ± 0,2	64 ± 4	61 ± 2
4	Pa6	20,8 ± 0,4	29 ± 2	47 ± 1

4 Présentation des résultats

Les études par enrobage ont été réalisées sur quatre demi-pastilles, toutes de type $U_{1-x}Th_xO_2$, partiellement dissoutes dans HNO_3 2 mol.L^{-1} et à 60 °C (Tableau 29). Ces échantillons ont été choisis afin de permettre la comparaison entre des oxydes mixtes homogènes et hétérogènes ainsi que la comparaison de l'état d'un échantillon hétérogène entre les étapes de régime linéaire et de dissolution résiduelle observées lors du **Chapitre 4**. De plus, l'échantillon contenant 20,8 %mol a été observé après sa dissolution partielle afin d'étudier ses spécificités observées à chaque étape de l'étude.

4.1 Observations par MEBE d'un échantillon partiellement dissous d'oxyde mixte homogène de formule $U_{0,72}Th_{0,28}O_2$

La première étude d'une demi-pastille enrobée se concentre sur un oxyde mixte $U_{0,72}Th_{0,28}O_2$ homogène de type Pa2 dissous à 51 %mol (Figure 72). Elle a conduit à l'obtention de 25 tranches associées à une profondeur totale d'environ 50 µm. L'examen de la demi-pastille avant enrobage montre un fort creusement au niveau de la face supérieure et en son centre. La différence entre les faces supérieure et inférieure peut provenir du montage expérimental, la demi-pastille étant en contact avec le container en PTFE. La dissolution au niveau de la face supérieure se concentre surtout sur le centre de la pastille, les bords sont restés largement intacts et présentent peu de creusement. La surface est extrêmement rugueuse et l'échantillon présente des réseaux de cavités en profondeur précédant le front de dissolution global similaires à celles observées par Uriarte et Rainey [96] (voir **Chapitre 1**). Certaines parties de l'échantillon ne semblent pas rattachés à la structure principale. Il peut s'agir soit d'éclats éjectés lors de l'enrobage (flèches vertes), principalement issus de la mise sous vide et de l'éjection des bulles d'air, soit au fait que leur connexion à la structure principale n'est pas visible pour une tranche donnée mais pourra l'être à d'autres profondeurs (flèches orange).

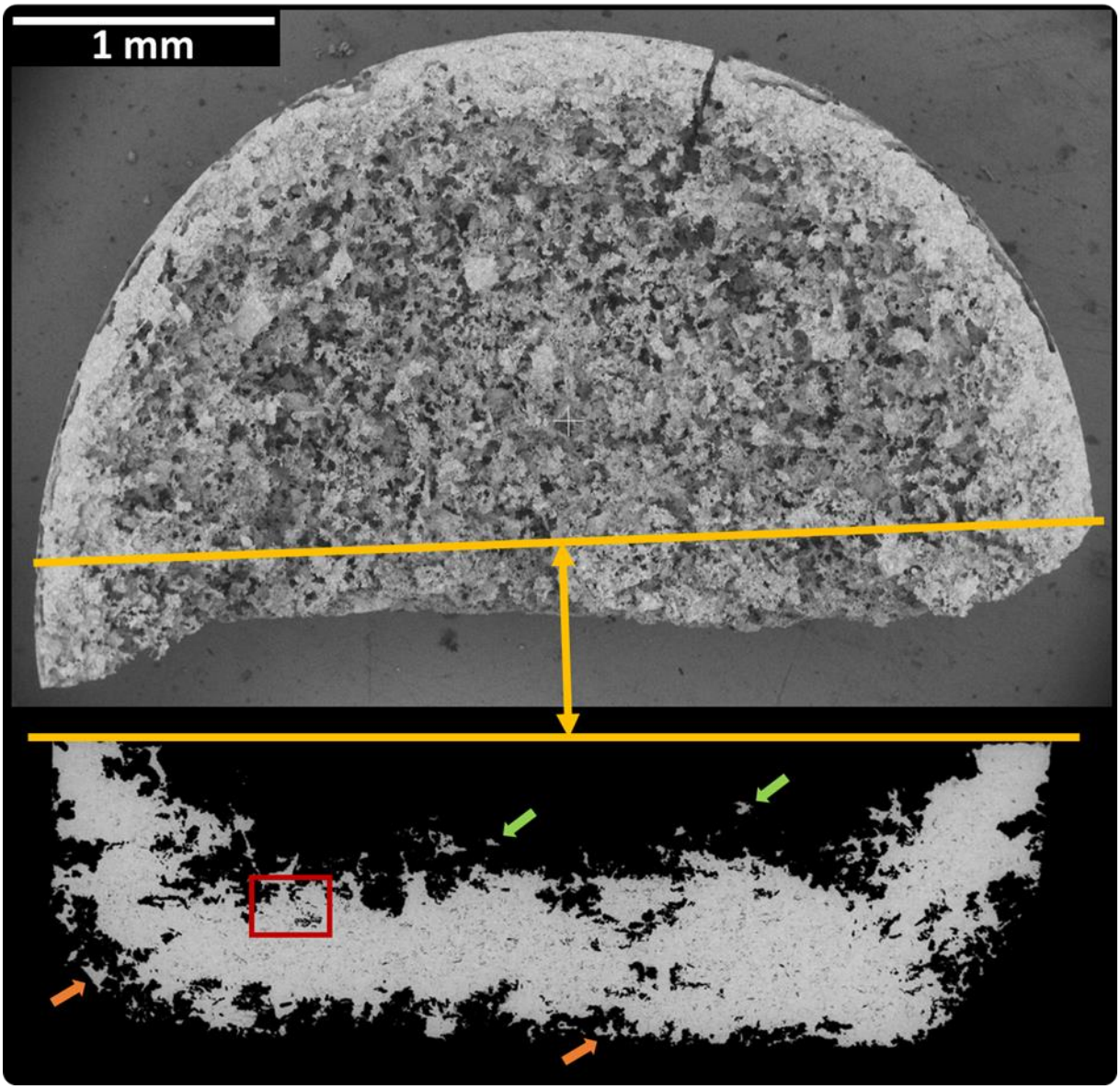


Figure 72 : Micrographies BSE d'une demi-pastille homogène de $U_{0,72}Th_{0,28}O_2$ avant (haut, vue du dessus) et après (bas, vue de face) enrobage dans de la résine époxy suite à sa dissolution partielle dans HNO_3 2 mol.L^{-1} à 60 °C. Les barres jaunes représentent l'emplacement approximatif de l'angle de coupe de la tranche présentée. Les flèches vertes et oranges pointent vers des parties de l'échantillon non rattachées à la structure principale respectivement car il s'agit d'éclats ou qu'elles le sont à une profondeur autre que celle présentée ici. Le cadre rouge correspond à la zone mise en évidence dans la Figure 73.

Certaines cavités semblent complètement fermées et isolées de l'extérieur mais seront ouvertes et en contact avec la solution dans une tranche ultérieure. C'est le cas par exemple des cavités localisées dans le cadre rouge de la Figure 72 et dont plusieurs tranches sont présentées dans la Figure 73. À première vue, les galeries connectées entre elles observées sur la Figure 73 semblent isolées de l'extérieur, donc de la solution nitrique, mais une connexion est visible au niveau de la tranche à – 22 µm (cadre jaune). La connexion est difficile à observer car l'échantillon a été endommagé par l'étape de polissage (d'où l'aspect rugueux de cette micrographie) et des éclats se sont logés dans la cavité (flèche verte).

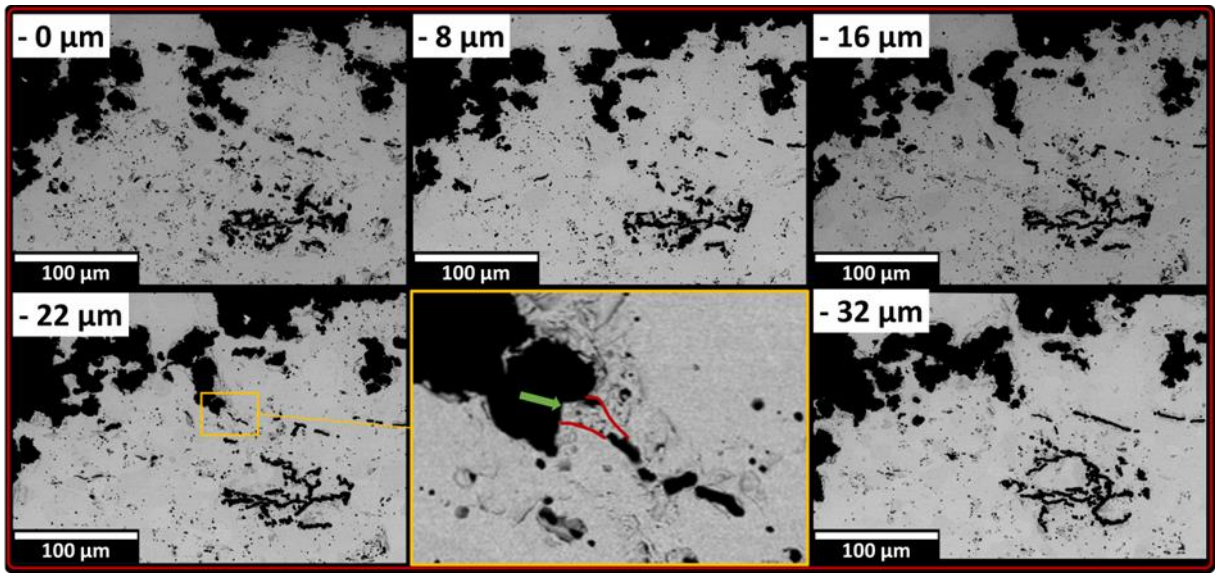


Figure 73 : Micrographies BSE de tranches de la demi-pastille de $U_{0,72}Th_{0,28}O_2$ après l'ablation de différentes épaisseurs de l'échantillon enrobé. La flèche verte représente des débris déposés dans la galerie dont les bords sont représentés par les traits rouges.

4.2 Effet de la présence d'hétérogénéités

Le second échantillon enrobé et analysé lors de cette étude correspond à une demi-pastille de $U_{0,68}Th_{0,32}O_2$ contenant 10,4 %mol d'hétérogénéités dont la dissolution partielle a été décrite au cours du **Chapitre 4**. Il a aussi fait l'objet d'une étude avec Mex Alicona lors du **§ 2.2**. La Figure 74 présente la vue générale de l'une des trente-deux tranches, correspondant à une profondeur totale d'environ 64 µm, obtenues pour cette demi-pastille. L'évolution microstructurale de l'échantillon est ici très différente de celle observée lors du premier enrobage. Les principales observations peuvent être séparées en trois phénomènes distincts, à savoir (i) la présence d'un large réseau de cavités associé à un front de dissolution interne, (ii) la forme en trapèze du front de dissolution interne et (iii) le probable détachement des coins inférieurs gauche et droit de la structure principale.

Le large réseau de cavités est peut-être le phénomène le plus marquant sur cette image. Il s'agit d'une zone qui parcourt toute la tranche de la demi-pastille en forme de trapèze légèrement arrondi. Cette zone est située au niveau de la surface polie initiale des faces de la pastille et les relie plus profondément sur les côtés. Cette large bande d'environ 150 à 200 µm d'épaisseur est constituée de cavités plus ou moins volumineuses, traduisant un avancement relativement inégal selon l'endroit. Cette zone peut être définie comme un front de dissolution interne à différencier du front de dissolution directement situé sur la surface initiale de la pastille (celui étudié lors de suivis *operando* ou de reconstructions 3D par photogrammétrie).

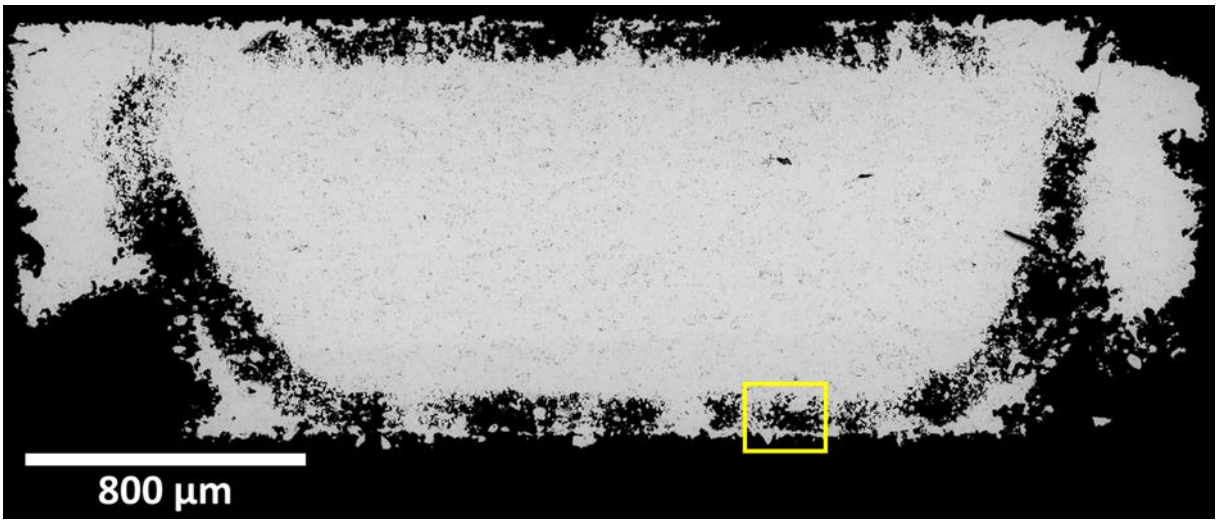


Figure 74 : Micrographies BSE d'une demi-pastille hétérogène de $U_{0,68}Th_{0,32}O_2$ contenant 10,4 %mol d'hétérogénéités après enrobage dans de la résine époxy suite à sa dissolution partielle dans HNO_3 2 mol.L^{-1} à 60 °C. Le cadre jaune représente la zone mise en évidence dans la figure 75.

L'examen d'une même zone à différentes profondeurs (Figure 75) livre des informations sur la formation et le développement du front de dissolution interne. La cavité large et bien creusée visible dans le coin inférieur droit des tranches présentées n'est séparée de l'extérieur que par une fine couche de solide, d'environ 20-30 µm d'épaisseur, percée par endroits. La cavité est bien creusée aux endroits proches de cette fine couche mais plus proche d'un réseau de galeries fines du côté du cœur de la pastille, soit un phénomène similaire à celui observé pour la pastille homogène (Figure 73). Le front de dissolution interne serait alors le résultat d'une dissolution s'étant propagée à l'intérieur de la pastille bien avant l'avancée du front de dissolution externe, la solution nitrique s'infiltrant alors dans des réseaux de porosités et autres zones préférentielles d'attaque avant d'élargir les cavités. Le front de dissolution interne laisse derrière lui un « squelette » de pastille et finit par être rattrapé en certains endroits par le front de dissolution externe. Cette évolution microstructurale semble différente de celle observée pour la pastille homogène où l'on n'observe aucun front de dissolution interne. Même si les deux échantillons diffèrent par leur taux d'avancement, à savoir respectivement 51 %mol vs 27 %mol, il est très probable que la présence d'hétérogénéités exerce une influence sur la présence et l'évolution du front de dissolution interne.

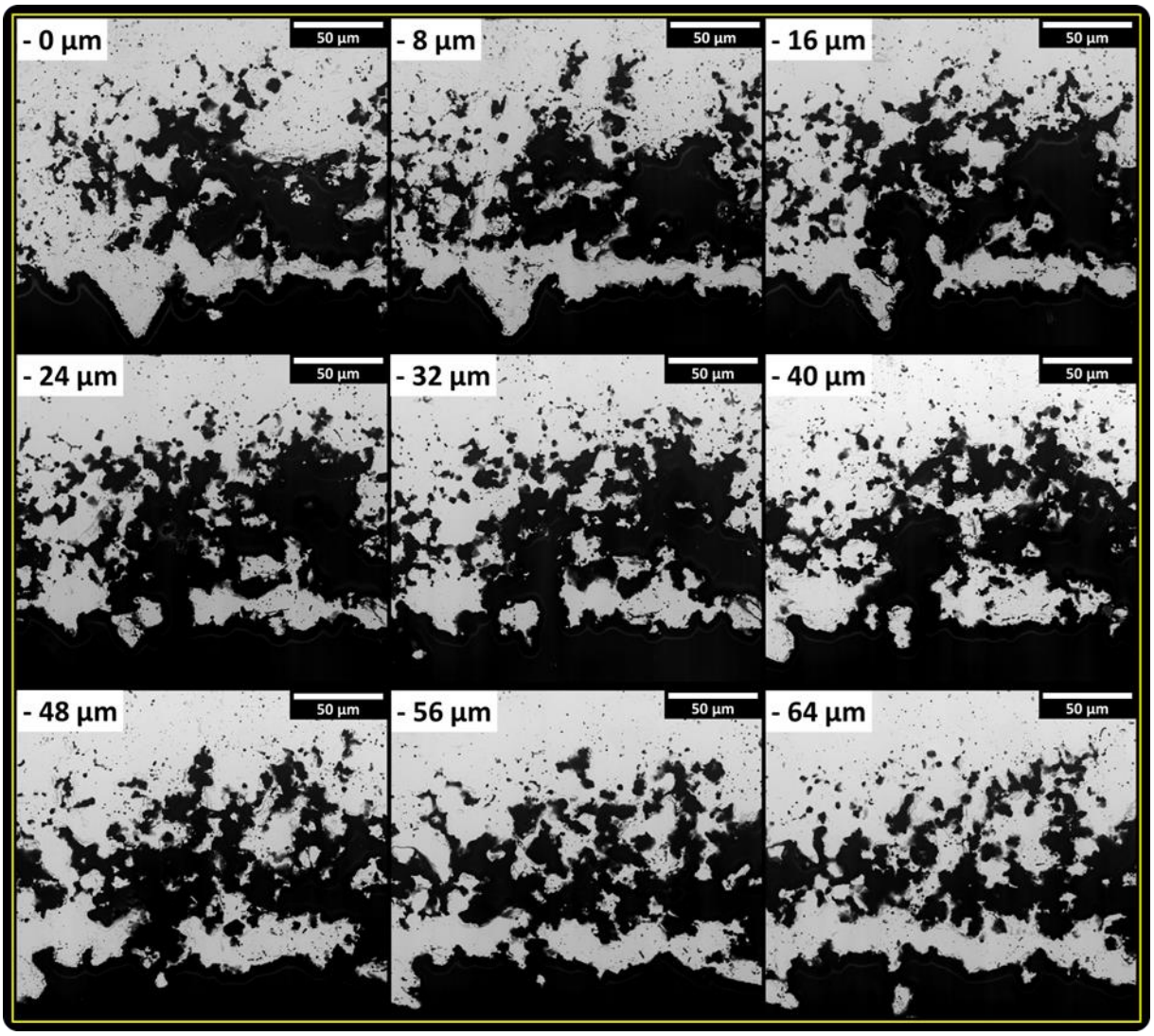


Figure 75 : Micrographies BSE de tranches de la demi-pastille hétérogène de $U_{0,68}Th_{0,32}O_2$ contenant 10,4 %mol d'hétérogénéités après ablation de différentes épaisseurs de l'échantillon enrobé.

Enfin, il est difficile de déterminer comment les morceaux des coins inférieurs en sont venus à se séparer de la structure principale et à quel moment de la dissolution, voire de la fabrication de la pastille, ce phénomène s'est produit. Les morceaux manquants semblent cependant liés à la dissolution puisque le front de dissolution interne situé entre les coins et le cœur de la pastille semble dans les deux cas avoir davantage réagit qu'ailleurs (Figure 74). Deux morceaux de pastilles dans les coins supérieurs gauche et droit semblent également proches de se détacher de la structure principale. Si cela arrivait, il ne resterait plus que les fronts de dissolution interne et externe et un cœur de pastille indissous. Les fronts de dissolution interne et externe finiraient par se rejoindre et se confondre entièrement, comme c'est par exemple déjà le cas au centre de la face supérieure de la pastille, et la structure générale observable se simplifierait grandement.

Un troisième enrobage est effectué sur le reliquat d'une demi-pastille de $U_{0,68}Th_{0,32}O_2$ contenant 10,4 %mol dont la dissolution partielle (HNO_3 2 mol.L^{-1}, T = 60 °C) a été étudiée au cours du **Chapitre 4.** Cet enrobage a pour intérêt d'avoir été performé sur l'autre moitié de la même pastille mais à un taux d'avancement supérieur, à 64 %mol contre 27 %mol pour l'enrobage présenté sur la Figure 74. Le reliquat présenté sur la Figure 76 diffère des deux enrobages précédents par sa rugosité bien plus faible et l'absence apparente de réseaux de cavités internes.

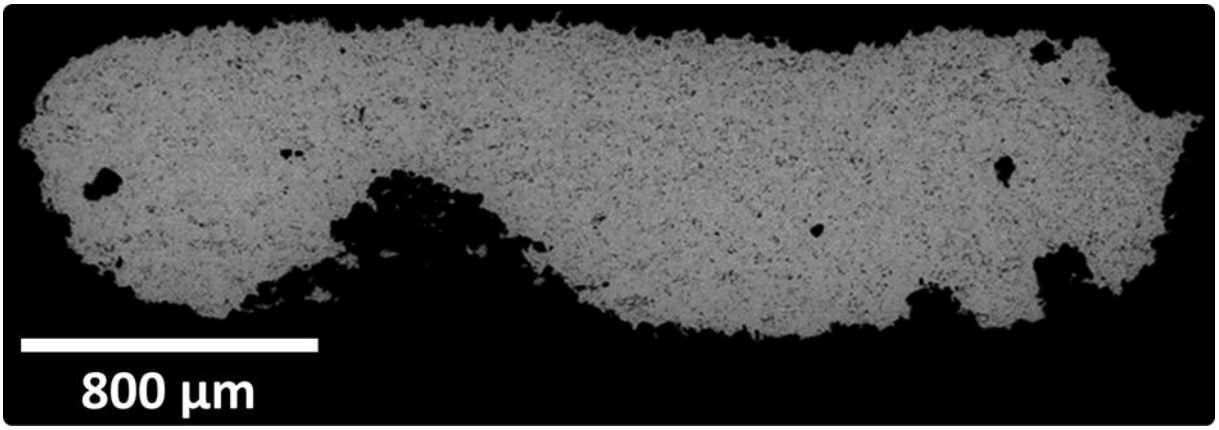


Figure 76 : Micrographies BSE du reliquat de demi-pastille hétérogène de $U_{0,68}Th_{0,32}O_2$ contenant 10,4 %mol d'hétérogénéités après enrobage dans de la résine époxy suite à sa dissolution partielle dans HNO_3 2 mol.L^{-1} à 60 °C.

La différence entre les deux enrobages sur des échantillons hétérogènes à 27 et 64 %mol d'avancement est illustrée par la Figure 77. L'échantillon à 27 %mol de taux d'avancement a été enrobé alors qu'il se trouvait en plein cœur de l'étape de régime linéaire, tel que décrit par Dalger *et al.* [39], tandis que le reliquat à 64 %mol d'avancement a été retiré du milieu de dissolution puis enrobé alors qu'il subissait l'étape dite de dissolution résiduelle. Cette étape est caractérisée par une réduction importante de la vitesse de dissolution de l'échantillon généralement attribuée à une évolution de la surface du fait de l'épuisement des réactifs [131]. Les enrobages présentés dans la Figure 74 et la Figure 76 permettent de nuancer cette affirmation car ils montrent une forte réduction de la rugosité des échantillons avec l'avancement de la réaction alors qu'il reste encore une quantité importante de matière disponible pour la dissolution.

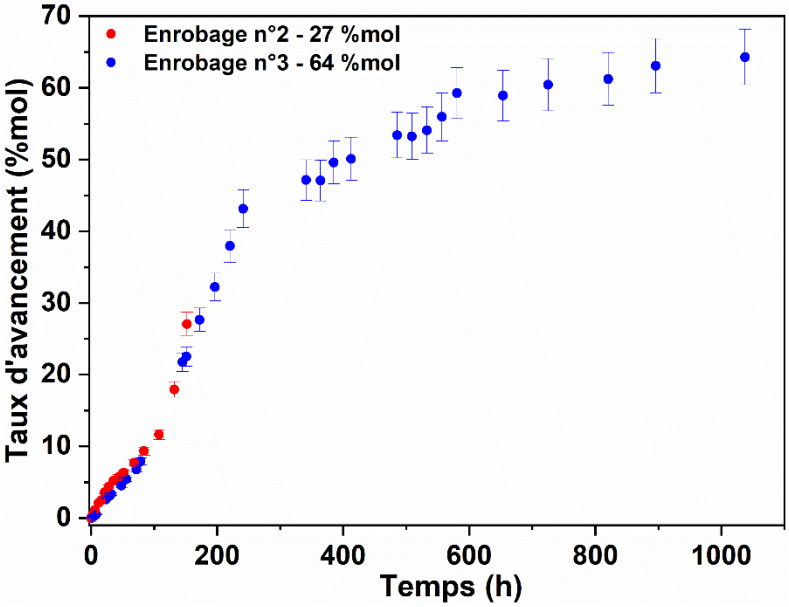


Figure 77 : Évolution du taux d'avancement (en %mol) lors de la dissolution dans HNO_3 2 mol.L^{-1} à 60 °C des demi-pastilles hétérogènes de $U_{0,68}Th_{0,32}O_2$ avant leur récupération puis enrobage dans une résine époxy.

La Figure 78 illustre ce phénomène puisqu'elle compare les second et troisième enrobés à la même échelle. Cette comparaison est effectuée en superposant, avec une localisation arbitraire, le reliquat de la Figure 76 à la tranche de la Figure 74 colorée en vert pour l'occasion. Le rectangle jaune encadrant les enrobés représente le volume géométrique initial de la tranche de la pastille avant sa dissolution. L'échantillon à 64 %mol de taux d'avancement présente une forme simplifiée par rapport à l'échantillon à plus faible taux d'avancement. Il est possible que cette simplification générale de la forme de l'échantillon provienne de la disparition du réseau de cavités internes

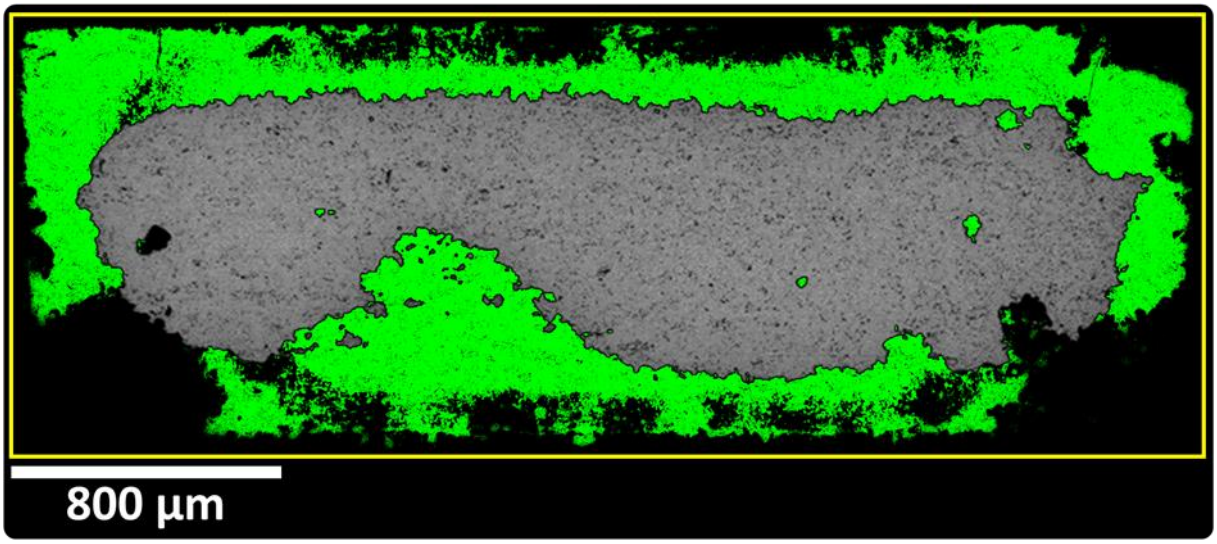


Figure 78 : Comparaison entre deux tranches des demi-pastilles de $U_{0,68}Th_{0,32}O_2$ partiellement dissoutes dans HNO_3 2 mol.L^{-1} à 60 °C. Le cadre jaune représente la tranche du volume géométrique initial de la pastille avant dissolution.

4.3 Cas de l'échantillon de $U_{0,62}Th_{0,38}O_2$ incorporant 20,8 %mol d'hétérogénéités

Enfin, le dernier enrobage présenté lors de cette étude a été réalisé sur la demi-pastille de $U_{0,62}Th_{0,38}O_2$ contenant 20,8 %mol d'hétérogénéités. Les caractérisations de cette pastille ont été présentées dans le **Chapitre 3** et la dissolution partielle a été présentée lors du **Chapitre 4**. L'observation est composée de trente-cinq tranches observées, ce qui correspond à une profondeur d'environ 70 µm, suivi de trois tranches observées après ablation de plusieurs centaines de micromètres (Figure 79). Ici encore, l'enrobage présente des différences majeures avec ceux décrits précédemment. La différence la plus évidente est la présence d'un très grand réseau de cavités de forme ovale au cœur même de l'échantillon tandis que le front de dissolution externe est lui très peu développé. Ce réseau de cavités s'est développé depuis la tranche de la demi-pastille, au niveau de la coupe réalisée pour séparer la pastille initiale en deux morceaux. Ce fait est rendu évident par le rétrécissement progressif du réseau de cavités internes jusqu'à sa disparition environ 640 µm après la première tranche observée. L'analyse par pointages X-EDS confirme que le solide oxyde encore présent au sein du réseau de cavités internes est majoritairement composé d'hétérogénéités riches en thorium peu solubles.

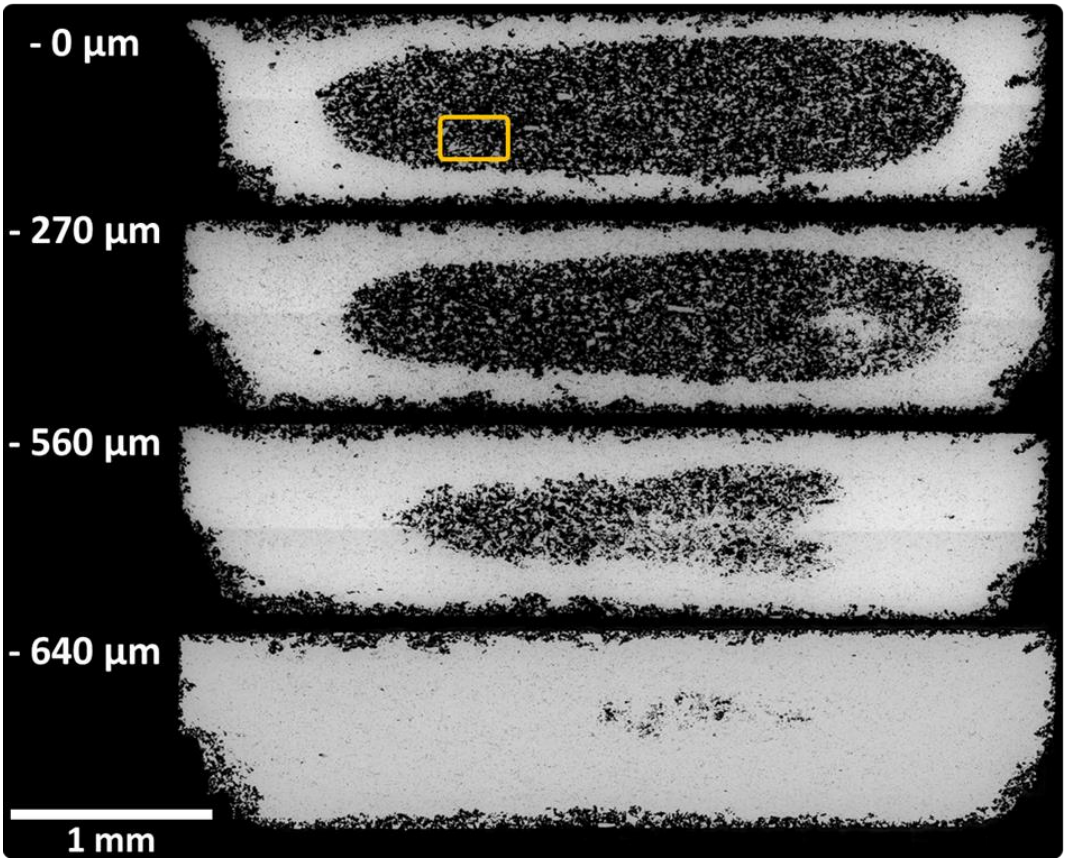


Figure 79 : Micrographies BSE de plusieurs tranches de la demi-pastille hétérogène de $U_{0,62}Th_{0,38}O_2$ contenant 20,8 %mol d'hétérogénéités après enrobage dans de la résine époxy suite à sa dissolution partielle dans HNO_3 2 mol.L^{-1} à 60 °C. Le cadre jaune correspond à la reconstruction 3D présentée dans la Figure 80.

La Figure 80 montre différents angles de vue de la reconstruction 3D de la zone délimitée par le cadre jaune (Figure 79) obtenue *via* ImageJ à l'aide du plugin 3D Viewer [179]. Le volume ici reconstruit en 3D (de dimensions 380 x 198 x 70 µm) est rempli par des « îlots » d'oxyde mixte composés principalement d'hétérogénéités en contact les unes des autres, ces hétérogénéités formant alors un réseau continu. La reconstruction 3D apporte ici un avantage par rapport aux études microstructurales en 2D telles que celles réalisées par étude géostatistique de cartographies par microsonde (**Chapitre 2**) ou par X-EDS (**Chapitre 3**). En effet, l'analyse d'une simple tranche en 2D ne permet pas d'observer des structures en 3D comme telle que celle observée sur la Figure 80 puisque deux hétérogénéités peuvent être en contact à une hauteur donnée mais séparées pour une autre hauteur.

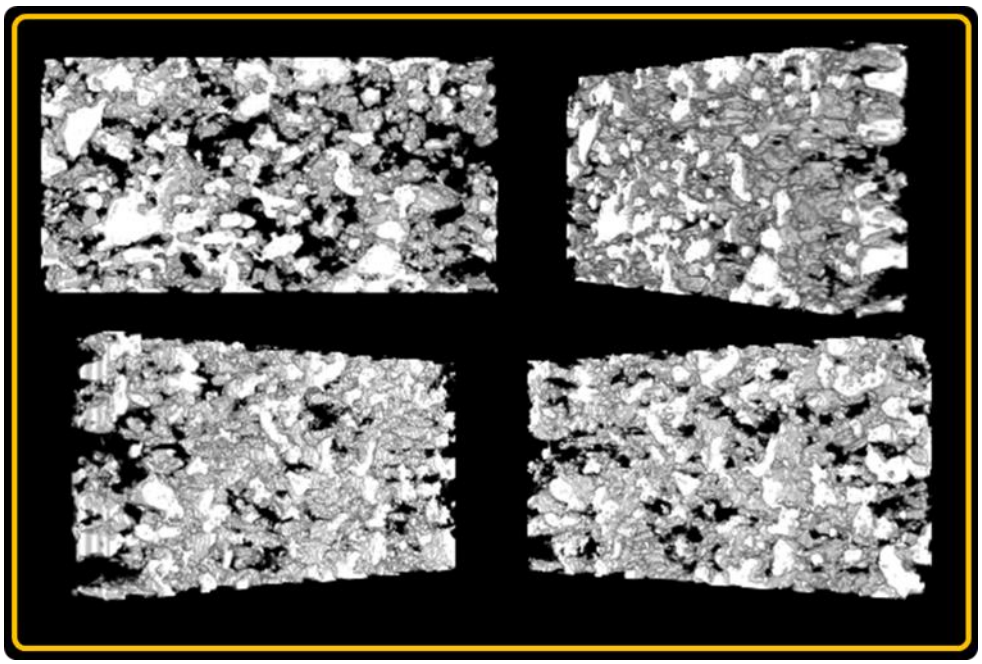


Figure 80 : Différents angles de vue pour la reconstruction 3D de l'intérieur du réseau de cavités de l'enrobage n°4.

Enfin, la dissolution en surface de la pastille se démarque de celle observée pour l'échantillon contenant 10,4 %mol d'hétérogénéités et dissout à 27 %mol. Le phénomène général de dissolution de la matrice autour des hétérogénéités réfractaires qui conservent leur surface plane initiale est bien observé mais la dissolution a très peu progressé pour une pastille à un taux d'avancement d'environ 29 %mol. En effet, là où la bande correspondant au front de dissolution interne est épaisse de 150 à 200 µm pour l'enrobé n°2, elle ne mesure ici que 30-60 µm d'épaisseur. La Figure 81 présente une vue de la face supérieure de l'échantillon avant enrobage, les hétérogénéités réfractaires sont ici encore clairement observées du fait de leur surface ayant conservé le plan de polissage initial. Cependant, les hétérogénéités semblent fortement liées les unes aux autres, formant des « îlots » de continuité entre plusieurs hétérogénéités tel qu'observé au sein du réseau de cavités internes. L'explication de la faible

réactivité de la pastille à 20,8 %mol provient peut-être de ce phénomène, les hétérogénéités y étant plus petites et plus nombreuses (voir **Chapitre 3**). Cela pourrait alors induire plus facilement une continuité de la phase riche en thorium qui gênerait plus efficacement la dissolution de la matrice. Si le taux d'hétérogénéités est directement responsable d'une modification de l'évolution de la surface des échantillons, l'organisation des hétérogénéités joue également un rôle sur les mécanismes de dissolution des échantillons.

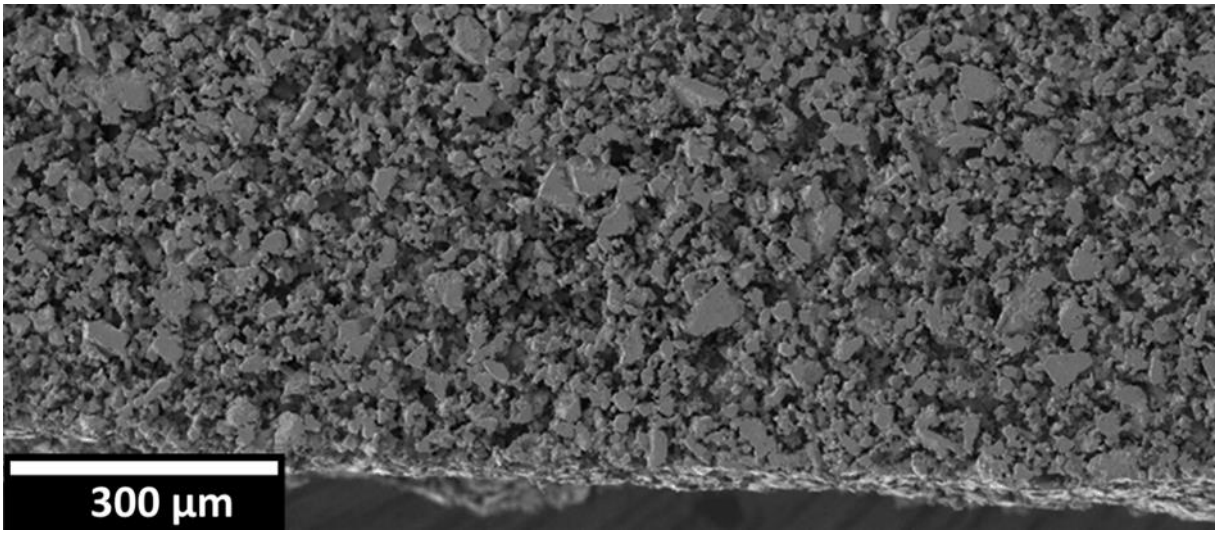
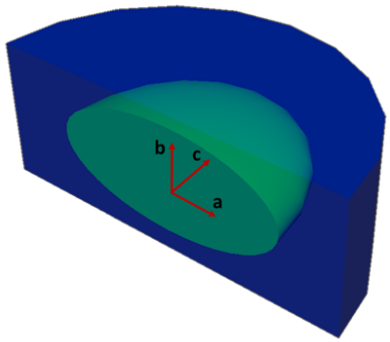


Figure 81 : Micrographie SE avant enrobage de la surface supérieure de la demi-pastille de $U_{0,62}Th_{0,38}O_2$ partiellement dissoute dans HNO_3 2 mol.L^{-1} à 60 °C.

Le large réseau de cavités internes observé sur la Figure 79 explique l'écart entre le taux d'avancement mesuré par ICP-OES et celui calculé au cours du **§ 3.2** (Tableau 29). Il faudrait afin affiner l'évaluation du taux d'avancement observé par l'enrobage et réussir à séparer les dissolutions internes et externes de cet échantillon. Pour ce faire, la zone de dissolution externe sera considérée comme représentative de l'ensemble de la pastille selon la même hypothèse de symétrie que celle utilisée jusqu'ici tandis que la zone de dissolution interne sera assimilée à un demi-ellipsoïde tel que schématisé dans la Figure 82 (a). La forme en demi-ellipsoïde du réseau de cavités internes découle de sa forme ovale sur les tranches étudiées et de l'observation de son rétrécissement avec la profondeur (Figure 79).

a)



b)

a (µm)	1590
b (µm)	330
c (µm)	640
Taux d'avancement Interne (%vol)	69 ± 2

Figure 82 : (a) Représentation schématique de la demi-pastille $U_{0,62}Th_{0,38}O_2$ contenant 20,8 %mol d'hétérogénéités (bleu) et du réseau de cavités internes en forme de demi-ellipsoïde (vert) et (b) taille des demi-axes et taux d'avancement du réseau de porosités internes retenus pour le calcul du taux d'avancement global de la demi-pastille.

Le volume du demi-ellipsoïde peut être calculé selon l'équation (33) où a, b et c sont ses demi-axes sur la largeur, la hauteur et la profondeur (Figure 82 (b)).

$$\frac{2}{3}\pi \times a \times b \times c \qquad (33)$$

Les valeurs des demi-axes sont mesurées sur les tranches de l'enrobage n°4 et le taux d'avancement du réseau de cavités internes est déterminé à 69 ± 2 % du volume dissous. Dans ces conditions, le Tableau 30 regroupe les taux d'avancement obtenus pour la seule dissolution externe, la seule dissolution interne, la somme des deux et la mesure macroscopique par ICP-OES. La valeur de taux d'avancement prenant en compte les dissolutions internes et externes prises séparément est alors plus proches (mais toujours différente) de celle obtenue par ICP-OES. Il est alors possible que cette différence provienne du modèle utilisé pour calculer la dissolution interne, la forme en ellipsoïde du réseau de cavités internes sous-estimerait donc la forme réelle de ce réseau. Par exemple, un réseau de cavités internes considéré comme ayant la forme d'un cylindre elliptique avec les mêmes paramètres augmenterait la valeur calculée de taux d'avancement (interne + externe) à 25 ± 1 %mol, soit une valeur assez proche de celle obtenue par ICP-OES. En l'absence d'étude, qui aurait été fastidieuse, sur la forme réelle du réseau de cavités internes, il ne sera pas possible d'évaluer plus précisément la forme et la taille de ce volume. La séparation des dissolutions interne et externe reste cependant un bon moyen pour affiner la quantification de l'avancement de la dissolution pour l'échantillon à 20,8 %mol.

Tableau 30 : Taux d'avancement obtenus par quantification des volumes dissous internes et externes de la demi-pastille de $U_{0,62}Th_{0,38}O_2$ contenant 20,8 %mol d'hétérogénéités comparés au taux d'avancement obtenu par ICP-OES.

Taux d'avancement Enrobage - Intérieur (%mol)	7,3 ± 0,4
Taux d'avancement Enrobage - Extérieur (%mol)	14,2 ± 0,6
Taux d'avancement Enrobage - Intérieur + Extérieur (%mol)	22 ± 1
Taux d'avancement ICP-OES (%mol)	29 ± 2

La non-représentativité des tranches de l'échantillon contenant 20,8 %mol d'hétérogénéités est alors le fruit de phénomènes non symétriques venant affaiblir l'hypothèse de représentativité par symétrie. En effet, le large réseau de cavités interne de forme demi-ellipsoïdale est issu de la dissolution de la tranche de la demi-pastille et s'atténue rapidement en profondeur de l'échantillon. Cette forme n'est pas générée par l'opération de symétrie par rotation effectuée sur les tranches observées, ce qui conduit à surestimer le volume du large réseau de cavités internes. La représentativité des échantillons, nécessaire pour les études quantitatives, est alors affaiblie par les phénomènes non-symétriques. Par exemple, les pastilles ne possèdent jamais une forme parfaitement cylindrique et peuvent avoir des morceaux arrachés par l'étape de polissage. Les analyses quantitatives sur les tranches observées doivent alors être conduites pour des phénomènes respectant au maximum la symétrie de l'échantillon.

5 Étude de l'interface solide/solution des échantillons partiellement dissous

L'étude des tranches des enrobés permet de prédire le taux d'avancement de la dissolution mesuré à l'échelle macroscopique. Cette capacité de prédiction provient du fait que les tranches observées représentent un élément de symétrie de la forme géométrique initiale de la pastille. Par exemple, il est possible de calculer l'évolution de la surface d'un échantillon en la comparant à sa surface géométrique initiale. L'aire projetée, définie comme le rapport entre la surface actuelle S_t et la surface géométrique initiale $S_{géo,0}$, est alors calculée selon la méthode schématisée sur la Figure 83. La surface S_t sera ici assimilée à l'interface entre un pixel noir et un pixel blanc si le pixel noir est connecté à l'extérieur, c'est-à-dire s'il représente un espace vide ayant été rempli par de la solution nitrique lors de la dissolution et ne représente pas, par exemple, une porosité interne en cœur de pastille. L'aire

projetée correspond à une mesure de la rugosité de l'échantillon, sa valeur sera d'autant plus grande que la forme de l'interface solide/solution sera complexe.



Figure 83 : Schéma de présentation de la méthode de détermination de l'interface solide/solution, surlignée en rouge, qui va ignorer les interfaces entre pixels noir et blanc de la porosité interne.

5.1 Évolution de la surface au cours de la dissolution

Le calcul de l'aire projetée $S_t/S_{géo,0}$ permet de déterminer l'évolution de la surface des oxydes mixtes $U_{1-x}Th_xO_2$ au cours de leur dissolution. Les études de dissolution des oxydes d'actinides ont depuis longtemps montré un lien entre avancement de la dissolution et évolution de la surface des échantillons (**voir Chapitre 1**) [15,95,96,125,131,145]. La littérature s'accorde sur une augmentation progressive de la surface de l'échantillon, celle-ci va atteindre un maximum puis décroître jusqu'à s'annuler à mesure que la quantité restante de réactifs diminue. La Figure 84 présente alors l'aire projetée $S/S_{géo,0}$ lors de la dissolution des oxydes mixtes $U_{0,68}Th_{0,32}O_2$ contenant 10,4 %mol d'hétérogénéités aux deux taux d'avancement étudiés ainsi que pour l'échantillon homogène $U_{0,72}Th_{0,28}O_2$ enrobé. L'aire projetée $S_t/S_{géo,0}$ de l'oxyde mixte contenant 10,4 %mol d'hétérogénéités est égale à environ 1,5 avant dissolution, elle augmente fortement à 61 ± 7 à 27 %mol d'avancement pour finalement diminuer à 2,9 ± 0,3 pour un taux d'avancement de 64 %mol. Si cette évolution suit le mouvement général décrit dans la littérature, les valeurs reportées semblent à première vue plus importantes. Par exemple, Taylor *et al.* [95] ou Fukasawa et Osawa [131] s'accordent, pour des pastilles de UO_2, sur une augmentation de la surface réactive d'un facteur 3 à 5 autour de 30 %mol de dissolution puis une baisse progressive de la surface jusqu'à épuisement total des réactifs. Bircumshaw

et Riddiford [180] expliquent qu'en cas de réaction contrôlée chimiquement, la vitesse de dissolution d'un solide est directement proportionnelle à sa surface. En revanche, pour une dissolution contrôlée par les phénomènes de transport, la vitesse de dissolution est proportionnelle à une surface « apparente » qui dépendra à la fois de la surface réelle et de la capacité locale des réactifs à l'atteindre pour y réagir. Taylor *et al.* [95] comme Fukasawa et Osawa [131] ont déterminé l'évolution de la surface à partir des vitesses de dissolution des échantillons toutes choses égales par ailleurs. Ces auteurs ont alors mesuré l'évolution d'une surface apparente qui n'est pas forcément égale à l'évolution de la surface réelle.

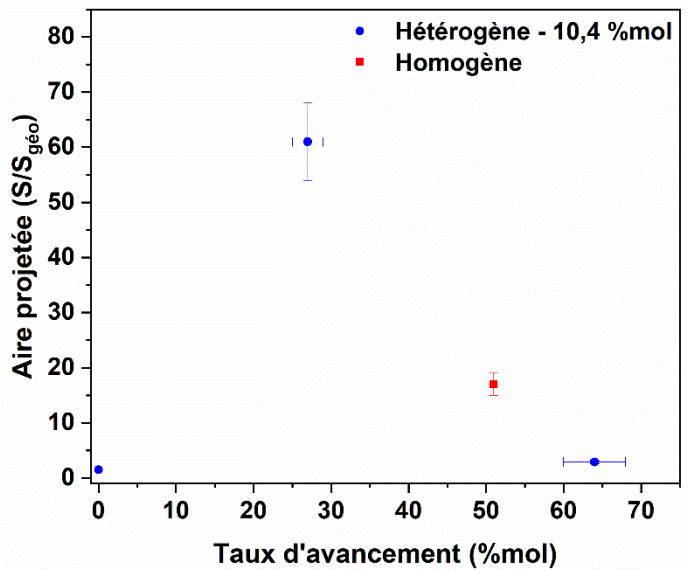


Figure 84 : Aire projetée mesurée par enrobage des oxydes mixtes homogène $U_{0,72}Th_{0,28}O_2$ et hétérogène $U_{0,68}Th_{0,32}O_2$ en fonction de leur taux d'avancement lors de leur dissolution dans HNO_3 2 mol.L^{-1} à 60 °C.

La comparaison avec l'échantillon homogène est intéressante. Son aire projetée vaut 17 ± 2 pour un taux d'avancement de 51 %mol. Cette valeur semble en accord avec l'évolution de l'échantillon hétérogène malgré la forme différente de sa surface qui présente moins de galeries en profondeur. Il est probable que le profil d'évolution de sa surface diffère de celui des échantillons hétérogènes mais la comparaison nécessiterait plus de données et la réalisation d'enrobages à d'autres taux d'avancement.

Les études par enrobage illustrent bien en quoi l'interface solide/solution n'est pas égale, au regard de la disponibilité pour la dissolution, en chaque point de la pastille. En effet, la dissolution se produisant au niveau du front de dissolution externe n'est pas soumise aux mêmes mécanismes de transport que celle se produisant au sein des cavités en profondeur de la pastille, notamment lors de l'étape de creusement de cavités étroites. De plus, la dissolution d'oxydes d'actinides contenant de

l'uranium est très largement influencée par le phénomène d'accumulation de l'acide nitreux HNO_2 qui agit comme espèce autocatalytique de la réaction [31,97,112,127]. Les travaux de thèse de Marc [112] (voir **Chapitre 1**) montrent que, dans le cas d'une dissolution autocatalytique, le développement des failles et des cavités internes est fortement influencé par le renouvellement de la solution permettant d'empêcher l'épuisement local d'acide nitrique disponible. Les phénomènes de transport jouent alors un rôle déterminant dans le creusement des cavités et l'évolution globale de la surface des oxydes mixtes $U_{1-x}Th_xO_2$. De plus, les échantillons faisant l'objet de cette étude présentent des hétérogénéités enrichies en thorium et réfractaires à la dissolution qui, lorsqu'elles sont localisées à l'interface solide/solution, modifient l'aptitude de la surface à la dissolution.

5.2 Quantification de la surface occupée par les hétérogénéités par cartographie X-EDS

Afin d'étudier l'influence de la présence d'hétérogénéités réfractaires sur l'évolution de la surface apparente, une cartographie par X-EDS semi-quantitative a été réalisée sur la demi-pastille contenant 10,4 %mol d'hétérogénéité et dissoute à 27 %mol (enrobage n°2) selon la même méthodologie que celle présentée dans le **Chapitre 3** (Figure 85). La matrice apparaît ici en bleu et les hétérogénéités en jaune ou en rouge selon qu'elles sont de type $U_{0,41}Th_{0,59}O_2$ ou $U_{0,22}Th_{0,78}O_2$ (voir **Chapitre 3** et **Chapitre 4**). Les hétérogénéités seront ici traitées indifféremment selon leur composition du fait de leur très faible tendance à la dissolution pour cette l'échelle de temps considérée.

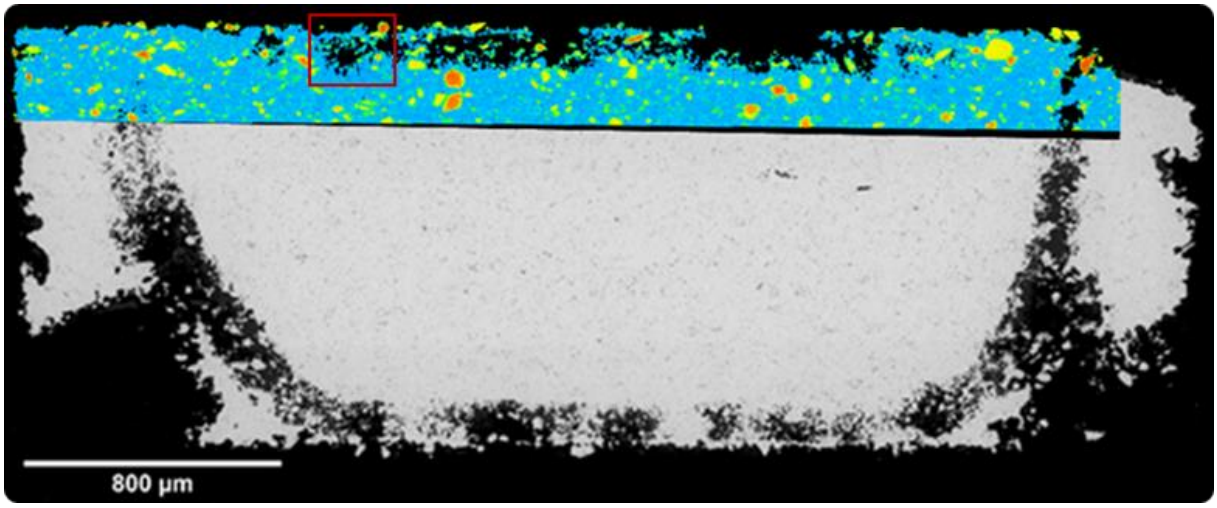


Figure 85 : Cartographie X-EDS semi-quantitative réalisée sur une demi-pastille de $U_{0,68}Th_{0,32}O_2$ contenant 10,4 %mol d'hétérogénéité enrobée après sa dissolution partielle dans HNO_3 2 mol.L^{-1} à 60 °C. Le cadre rouge correspond à la zone présentée dans la Figure 86.

La cartographie par X-EDS confirme que les hétérogénéités présentes sur la surface initiale ont majoritairement conservé leur surface plane polie, signe de leur caractère réfractaire à la dissolution. De même, les hétérogénéités sont progressivement découvertes par l'avancement du front de dissolution de la matrice. Les cartographies X-EDS sont trinarisées (Figure 86) afin de quantifier l'interface hétérogénéité/solution. La trinarisation consiste à attribuer une même valeur à l'ensemble de la phase matrice et une autre pour les pixels représentant des hétérogénéités. L'interface matrice/solution représente alors l'ensemble des interfaces entre un pixel noir et un pixel bleu tandis que l'interface hétérogénéité/solution est définie comme l'ensemble des interfaces entre un pixel noir et un pixel rouge.

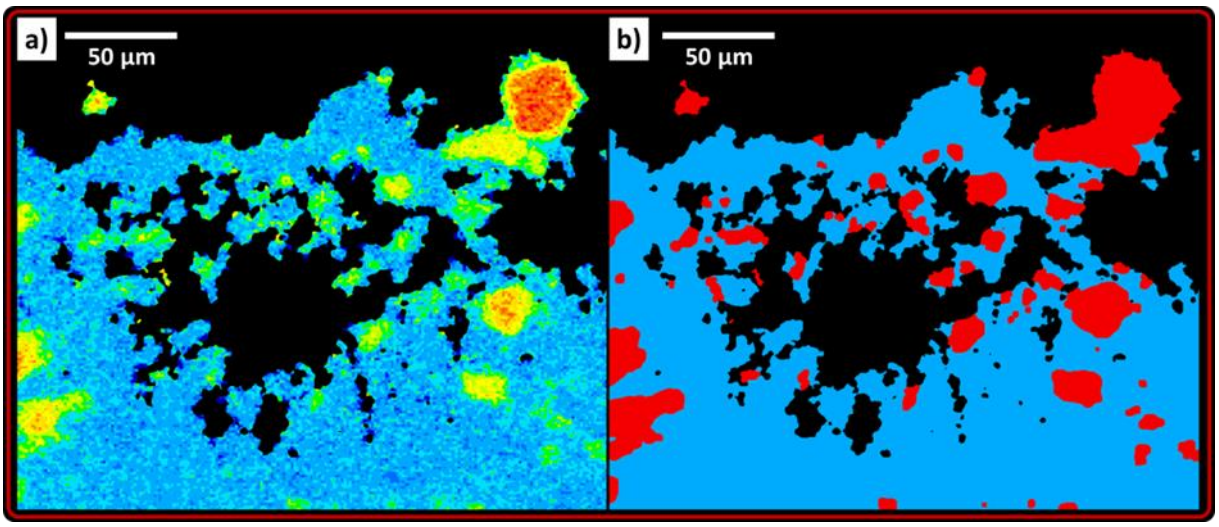


Figure 86 : (a) Détail de la cartographie semi-quantitative X-EDS présentée en Figure 85 et (b) trinarisation de la cartographie avec la matrice en bleu et les hétérogénéités en rouge.

Le rapport S_{het}/S_{tot} est alors défini comme le rapport entre l'interface hétérogénéité/solution et la somme des interfaces matrice/solution et hétérogénéité/solution tel qu'exprimé dans l'équation (34). Le rapport S_{het}/S_{tot} pour l'ensemble de la cartographie X-EDS présentée sur la Figure 85 vaut 0,25. Ainsi, si la cartographie EDS réalisée sur la face supérieure de l'enrobé est représentative de l'ensemble de la pastille, alors 25 % de la surface de la pastille à un moment donné est occupée par des hétérogénéités réfractaires. Cette valeur, plus de deux fois supérieure à la teneur en hétérogénéités de la pastille, illustre le caractère réfractaire des hétérogénéités ainsi que leur importance dans l'évolution de la surface. Pour se développer, le front de dissolution interne devra creuser des cavités autour des hétérogénéités qui ralentiront alors sa progression. Celles-ci, en ne se dissolvant presque pas, impacteront également la génération d'espèce autocatalytique HNO_2 et pourront alors influencer le comportement à la dissolution des oxydes mixtes hétérogènes.

$$\frac{S_{het}}{S_{tot}} = \frac{S_{het}}{S_{het}+S_{matrice}} \quad (34)$$

6 Discussion

6.1 Conclusions sur la méthode d'étude par enrobage

La méthode d'étude par enrobage d'échantillons partiellement dissous a été développée dans le cadre de cette thèse. Cette méthode est basée sur le principe simple et généralement appliqué d'ablation en série [175,177] qui consiste à observer successivement une tranche de l'échantillon avant de l'ablater pour observer l'épaisseur suivante. La méthode développée ici fournit des images à haute résolution (taille de pixel inférieure au µm) sur de larges échantillons (jusqu'à 5 mm^2) avec un MEB pour tout instrument d'analyse, la rendant facilement reproductible. En effet, l'étude d'un échantillon de taille similaire produisant des reconstructions 3D par ablation en série est généralement conduite par « serial block-face scanning electron microscopy » (SBEM) [177] ou par couplage MEB-FIB [177,181–184]. Si ces méthodes offrent une meilleure résolution d'épaisseur de tranche retirée, typiquement quelques nanomètres pour les méthodes MEB-FIB et quelques dizaines de nanomètres pour la SBEM [177] face à quelques micromètres pour la méthode par enrobage et polissage manuel, elles sont en revanche plus complexes et coûteuses à mettre en œuvre.

L'un des principaux avantages de la méthode réside dans la capacité à imager l'entièreté d'une tranche de pastille. Du fait de la forme cylindrique des pastilles, une tranche prise au niveau de l'axe du cylindre offre la possibilité de représenter une pastille cylindrique entière par rotation de la tranche autour de l'axe du cylindre. Ainsi, une tranche de la pastille peut être considérée comme un élément de symétrie de son volume géométrique. Cette propriété octroie fondamentalement une plus grande représentativité à la méthode par enrobage par rapport à la méthode par photogrammétrie 3D présentée en début de chapitre. En effet, la méthode par photogrammétrie 3D est aveugle à la forme de la pastille et les tentatives de quantification (volumes dissous, évolution de la surface, etc…) sont effectuées par simple multiplication des volumes observés rapportés au volume total de pastille. Ainsi, si tous les phénomènes observés sont symétriques à l'axe central de la pastille cylindrique, les tranches 2D sont alors représentatives de l'ensemble de la pastille et permettent de quantifier des phénomènes qui pourront différer localement (attaque en périphérie de pastille, front de dissolution interne, différence entre les faces, etc…). Cette représentativité plus importante demeure cependant limitée par rapport aux phénomènes non symétriques, comme la chute d'un morceau de pastille pendant sa préparation (suite au frittage ou au polissage) ou encore le développement d'un volume de dissolution interne tel qu'observé pour le quatrième enrobage (Figure 79).

Les quantifications apportées par la méthode par enrobage offrent alors la possibilité de relier des phénomènes microscopiques à leurs effets macroscopiques. Ainsi, la limite usuelle des études à l'échelle microscopique, c'est-à-dire leur incapacité à généraliser l'influence des phénomènes microscopique, peut être dépassée par l'observation d'un élément représentatif de l'ensemble de la pastille. Ce principe rejoint les études par analyse géostatistique effectuées dans le **Chapitre 2** et le **Chapitre 3** et la quantification des incertitudes sur les teneurs en inclusions des micrographies, qui s'approche de la définition d'un volume élémentaire représentatif [85,89,90]. Pour les études par enrobage, la forte variation locale des phénomènes observés n'a pas rendu possible la définition d'un volume élémentaire représentatif au sens géostatistique. La représentativité obtenue avec l'hypothèse de symétrie corrige alors cette limite.

6.2 Conclusions sur les études d'enrobage

Les études de reconstruction 3D des demi-pastilles par ablations et observations MEB successives révèlent une dissolution complexe mettant en jeu de nombreux phénomènes à l'échelle microscopique. Les quatre enrobages étudiés sont tous différents, ce qui pose la question de la possibilité de conclure avec certitude sur une séquence globale de la dissolution des oxydes mixtes $U_{1-x}Th_xO_2$ hétérogènes si celui-ci se base sur des occurrences uniques. Cependant, certains phénomènes ont été observés à plusieurs reprises ou viennent en appui d'explications antérieures.

La dissolution de l'oxyde mixte homogène $U_{0,72}Th_{0,28}O_2$, qui représente ici la seule phase matrice, est associée au développement en profondeur de cavités qui vont se propager par creusement de galeries fines (Figure 73), semblables à des boyaux, avant de s'élargir. La présence de 10,4 %mol d'hétérogénéités (Figure 74 et Figure 75) est associée à un creusement important des cavités internes avant même la disparition de la zone la plus périphérique de la pastille, qui se dissout en suivant un front de dissolution externe. Les cavités internes apparaissent par infiltration de la solution de dissolution en profondeur, notamment à travers les porosités et les zones de dissolution préférentielles autour des hétérogénéités (voir **Chapitre 4**). Les vitesses de dissolution étant affectées par la teneur en hétérogénéités (voir **Chapitre 4**), la persistance du front de dissolution externe alors que la dissolution a largement progressé en profondeur pourrait être un marqueur de ce phénomène. Les hétérogénéités joueraient alors sur l'équilibre entre les vitesses de progression de la dissolution en profondeur, de creusement des cavités et de disparition de la surface initiale, expliquant pourquoi ce front de dissolution externe n'est pas observé pour la pastille homogène $U_{0,72}Th_{0,28}O_2$ (Figure 72).

Un autre enseignement de l'étude par enrobage réside dans la comparaison entre deux demi-pastilles d'une même pastille hétérogène de $U_{0,68}Th_{0,32}O_2$ observées pour deux taux d'avancement différents (enrobages n°2 et n°3). Les tranches présentant un taux d'avancement de 27 %mol sont très rugueuses, possèdent un front de dissolution interne en forme de trapèze arrondi et des bords de pastille en cours de détachement de la structure principale (Figure 74) tandis que le reliquat dissout à 64 %mol (Figure 76) ne présente aucun de ces phénomènes. Les deux enrobés étudiés correspondent chacun aux deux étapes, le régime linéaire et la dissolution résiduelle, observées au cours de la dissolution des oxydes mixtes hétérogènes (voir Figure 5 du **Chapitre 4**). La vitesse de dissolution est dix fois plus faible lors de l'étape de dissolution résiduelle (à $2,9 \times 10^{-1}$ contre 2,6 $\%m.j^{-1}$) tandis que le reliquat de pastille dissoute à 64 %mol présente une aire projetée vingt fois moindre que celle de l'enrobé présentant un taux d'avancement de 27 %mol (Figure 84). La différence entre les rapports d'aire projetée et de vitesse de dissolution accrédite alors l'idée que toute surface n'est pas également disponible pour la dissolution.

Enfin, l'étude par enrobage révèle que des phénomènes liés à la fabrication des pastilles exercent une influence importante sur leur comportement à la dissolution. En effet, la plus faible dissolution des bords gauche et droit observée pour les enrobages n°1, n°2 et n°3 est probablement liée à l'étape de pressage avant frittage des pastilles. Le pressage, réalisé à l'aide d'une presse uniaxiale, a semble-t-il compacté la matière avec des différences locales qui jouent sur la tendance à la dissolution des zones des pastilles. Le front de dissolution interne en forme de trapèze arrondi de l'enrobé n°2 (Figure 74) reflèterait ainsi la propagation des contraintes selon l'axe de pressage. La pression semble avoir été appliquée par le haut de la pastille et des effets de géométrie peuvent alors expliquer la disparition des coins inférieurs gauche et droit, qui auraient été moins compactés que le reste de la pastille. Cette hypothèse n'a pas été testée dans le cadre de ce travail mais elle pourrait être approfondie afin de préciser le rôle de tels phénomènes liés à la mise en forme lors de la dissolution des pastilles frittées d'oxydes d'actinides.

6.3 Discussion sur la pastille de $U_{0,62}Th_{0,38}O_2$ contenant 20,8 %mol d'hétérogénéités

Que ce soit lors de sa caractérisation après fabrication au **Chapitre 3** ou de l'étude de sa dissolution à l'échelle macroscopique au cours du **Chapitre 4**, la pastille de $U_{0,62}Th_{0,38}O_2$ contenant 20,8 %mol d'hétérogénéités s'éloigne toujours légèrement des tendances observées pour les autres pastilles de son lot. Ce comportement différent se manifeste par des hétérogénéités de plus petite taille et plus nombreuses en moyenne qu'attendu. Elles ont alors pour propriété d'être plus rapprochées entre elles que prévu par la tendance des autres pastilles du lot (**Chapitre 3**). Cette pastille se dissout également plus lentement qu'attendu (**Chapitre 4**).

Lors de l'étude par enrobage, le comportement de la pastille contenant 20,8 %mol d'hétérogénéités diffère de manière bien plus importante. Celle-ci s'est dissoute en développant un faible front de dissolution externe à sa périphérie, lequel n'a pas été précédé par le développement d'un front de dissolution interne comme dans le cas de la pastille contenant 10,4 %mol d'hétérogénéités. Elle a en outre développé un réseau de cavités internes depuis sa tranche qui a principalement attaqué le cœur de la pastille, laissant la périphérie très peu attaquée.

S'il n'y a pour l'instant aucune explication définitive à l'apparition de ce volume de dissolution interne, il apparaît peu probable que celui-ci soit indépendant des spécificités microstructurales de la pastille contenant 20,8 %mol d'hétérogénéités. Ainsi, la structure formée par les hétérogénéités ralentirait suffisamment la dissolution pour permettre l'apparition du phénomène de volume interne, ce qui compenserait alors en partie le fort ralentissement de la dissolution. Cette explication requiert un effet spécifique de la distribution, ou « motif », des hétérogénéités et pourrait faire l'objet de développements ultérieurs.

7 Conclusion

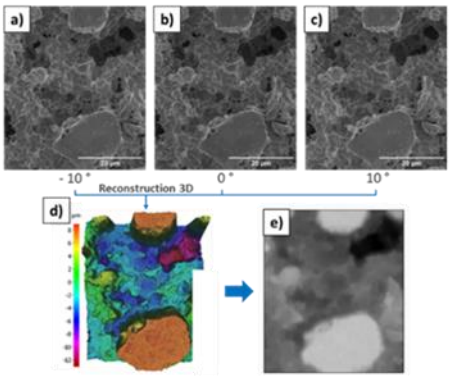
Au cours de ce chapitre, la dissolution d'oxydes mixtes $U_{1-x}Th_xO_2$ hétérogènes a été étudiée à l'échelle microscopique à l'aide de diverses méthodes de reconstruction 3D des solides partiellement dissous et de tentatives de quantification des phénomènes observés. Cette étude a débuté avec une reconstruction 3D par photogrammétrie de l'évolution des surfaces externes lors du suivi *operando* de la dissolution mais cette méthode a rapidement montré ses limites. Sans pouvoir observer la dissolution en profondeur et sans capacité d'évaluer sa propre représentativité vis-à-vis de l'ensemble de l'échantillon, la méthode par photogrammétrie ne peut donc pas être utilisée pour quantifier les phénomènes microscopiques.

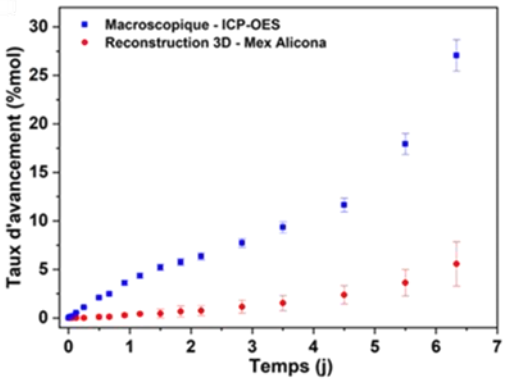
Une méthode alternative a alors été développée. Celle-ci est basée sur l'enrobage de demi-pastilles partiellement dissoutes suivi de l'ablation de tranches des échantillons enrobés. Les tranches révèlent alors à la fois les phénomènes en surface et en profondeur au sein de l'échantillon. Les volumes observés constituent des éléments de symétrie du volume géométrique des pastilles, expliquant alors leur plus grande représentativité vis-à-vis de la dissolution réelle par rapport aux méthodes par photogrammétrie.

L'analyse des observations par enrobage éclaire alors certains phénomènes de la dissolution, comme le développement d'un front de dissolution interne, et suscite de nouvelles interrogations et de nouveaux axes de recherche pour étudier la dissolution de pastilles frittées à base d'oxydes d'actinides. En particulier, le rôle de l'acide nitreux dans le développement des cavités pourra être étudié en continuité des travaux de Marc [112] puis de Dalger [17]. De même, les conclusions de l'étude par enrobage laissent présager un effet important des porosités internes dans la propagation et le développement des cavités, ce phénomène pourrait faire l'objet d'une étude à l'aide de la méthode par enrobage, en continuité avec des travaux tels que ceux de Rowenhaurst *et al.* [183] ou Wu *et al.* [184]. L'étude des porosités se couple d'ailleurs assez bien avec une étude géostatistique de leur forme ou répartition (présence de clusters) [183].

Résumé du chapitre

- Étude de la dissolution par photogrammétrie 3D

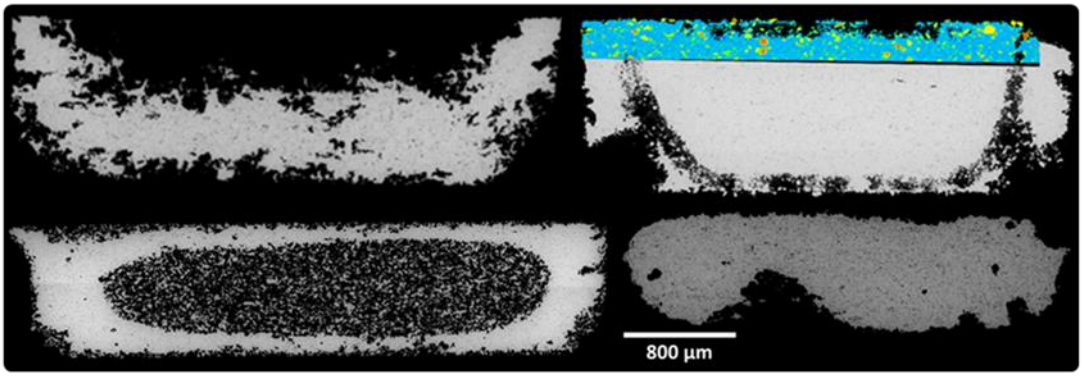




→ Quantification de la dissolution à partir des volumes dissous

→ Représentativité limitée – non prise en compte de la dissolution interne

- Enrobage d'échantillons partiellement dissous

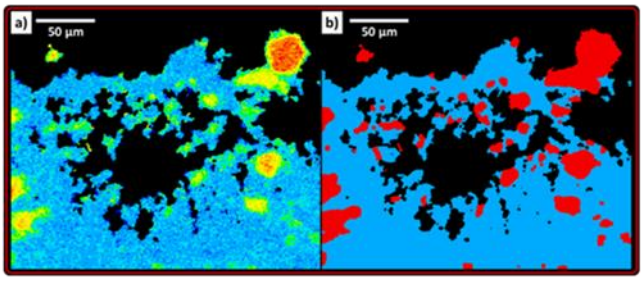


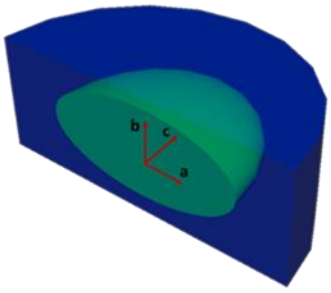
→ Dissolution interne par formation de réseaux de cavités

→ Les hétérogénéités influencent l'évolution de la surface

→ Représentativité de la méthode pour les phénomènes symétriques

- Étude quantitative des enrobés





→ Forte évolution de la surface du fait de l'apparition des cavités

→ Les hétérogénéités sont surreprésentées à l'interface, bloquant la dissolution

Conclusion générale

Conclusion générale

L'étape de dissolution du combustible MOX préalable à son retraitement est complexe et encore largement méconnue. Les procédés de dissolution dépendent de phénomènes physico-chimiques liés à la présence de nombreux éléments, aux dommages de l'irradiation sur la microstructure du combustible et aux différentes phases chimiques en présence. L'étude de la dissolution des combustibles d'oxydes mixtes d'uranium et de plutonium nécessitent en outre de prendre en considération le caractère réfractaire du plutonium lors de sa dissolution en milieu nitrique. Ce travail de thèse représente une première approche de l'étude expérimentale de la dissolution d'oxydes mixtes hétérogènes d'actinides. Il aura mis en avant la complexité des phénomènes observés et les relations qu'ils entretiennent entre eux. Il aura, de plus, montré l'intérêt d'approfondir la caractérisation des microstructures hétérogènes en adoptant des méthodes d'étude nouvelles, telles que la géostatistique ou les méthodes d'étude par MEBE.

L'objectif de cette thèse était d'étudier en particulier les effets liés à la présence d'une hétérogénéité de concentration en uranium et en plutonium sur la dissolution des combustibles MOX de RNR-Na irradiés. Cette hétérogénéité se traduit par la formation de spots enrichis en plutonium au comportement très réfractaire à la dissolution et pouvant être assimilé à une microstructure de type matrice-inclusion. La démarche de la thèse a consisté à coupler au maximum les approches et méthodes afin de suivre l'évolution d'oxydes mixtes hétérogènes, de leur production à leur dissolution. Cette démarche cherche à établir des relations quantitatives entre le procédé de fabrication d'un matériau et ses propriétés, celles-ci étant médiées par sa microstructure. C'est alors l'articulation entre les différentes échelles d'étude de la microstructure du matériau qui fournit les propriétés intéressantes pour l'analyse.

Le premier chapitre établit un état de l'art présentant le contexte général et les enjeux scientifiques de la thèse. Cette partie présente la fabrication du combustible MOX de réacteur à neutrons rapides, son devenir en réacteur puis sa dissolution en tête de procédé de retraitement. La revue de littérature aborde ensuite les enjeux liés à la fabrication et la caractérisation d'oxydes mixtes $U_{1-x}Th_xO_2$ modèles du comportement des MOX hétérogènes. Du fait de sa forte radiotoxicité, le plutonium doit être remplacé lors de l'étude expérimentale par du thorium, qui joue alors le rôle d'élément simulant. La question de l'hétérogénéité est jusqu'ici très peu évoquée dans la littérature. L'hétérogénéité en composition d'un oxyde mixte nécessite l'emploi de méthodes spécifiques de caractérisation de ses propriétés. Le choix s'est porté pour cette thèse sur les méthodes géostatistiques et sur la mesure du réseau de Delaunay des microstructures de type matrice-inclusion. Enfin, la revue de littérature a spécifié le comportement à la dissolution des oxydes mixtes d'actinides et expliqué les principes de base de l'étude multi-échelles de leur dissolution.

Conclusion générale

Le second chapitre sert de préambule à l'étude expérimentale. Il consiste en une étude de l'évolution sous irradiation de la microstructure de combustibles MOX hétérogènes irradiés au sein du réacteur Phénix. Dans un premier temps, l'évolution neutronique du combustible MOX est simulée à l'aide du module PRODHEL, celui-ci permettant alors de quantifier la consommation du plutonium et la production de nouveaux éléments, les produits de fission. En se basant sur l'évolution neutronique et la caractérisation de combustibles vierges ou peu irradiés, des microstructures simulées ont été produites afin de prédire l'évolution des zones enrichies en plutonium lors du passage en réacteur. Enfin, la caractérisation des microstructures simulées à l'aide des méthodes géostatistiques et du réseau de Delaunay montre la disparition progressive des hétérogénéités avec la consommation du plutonium et la hausse de la distance moyenne entre les hétérogénéités. Ce comportement, ainsi que la production des produits de fission métalliques (Mo, Ru, Rh, Pd), servent alors de base de travail pour définir les caractéristiques visées des oxydes mixtes hétérogènes $U_{1-x}Th_xO_2$ modèles à synthétiser.

Le troisième chapitre se concentre sur la fabrication et la caractérisation des composés modèles, à savoir des oxydes mixtes hétérogènes $U_{1-x}Th_xO_2$. Ces échantillons, contenant ou non les éléments métalliques (Mo, Ru, Rh, Pd), sont obtenus par mélange de poudres homogènes, synthétisées selon la voie hydroxyde, de stœchiométries en thorium et en uranium différentes. L'addition de quantités variables de poudre riche en thorium permet la formation d'oxydes mixtes hétérogènes $U_{1-x}Th_xO_2$ possédant une microstructure de type matrice-inclusions, où les inclusions sont des hétérogénéités riches en thorium et la matrice est une phrase enrichie en uranium. La méthode de fabrication développée dans le cadre de cette thèse est validée car elle conduit à la formation d'oxydes denses reproduisant bien la microstructure matrice-inclusions souhaitée avec un contrôle de la teneur en hétérogénéités. Cependant, la qualité de l'enrobage est dégradée en présence d'éléments métalliques (Mo, Ru, Rh, Pd) du fait d'une température de frittage plus faible et d'un avancement du frittage moins important. La caractérisation des oxydes mixtes hétérogènes modèles montre, tel qu'observé au chapitre précédent, une hausse de la distance inter-particulaire moyenne lorsque la teneur en hétérogénéités diminue. Il est alors possible de synthétiser plusieurs oxydes mixtes hétérogènes à teneur en hétérogénéités différentes afin de modéliser l'effet de l'irradiation sur le combustible MOX de RNR-Na.

Conclusion générale

Les deux derniers chapitres du manuscrit sont consacré à l'étude de la durabilité chimique des composés modèles préparés . Dans un premier temps, l'étude de la dissolution des oxydes mixtes hétérogènes $U_{1-x}Th_xO_2$ est réalisée à l'échelle macroscopique. La présence d'hétérogénéités est clairement associée à une réduction des vitesses de dissolution des échantillons. La réaction de dissolution intervient principalement au niveau de la phase matrice, qui réagit selon un front de dissolution et déchausse progressivement les hétérogénéités réfractaires. La réaction de dissolution progresse alors en profondeur des échantillons où elle semble jouer un rôle important. À l'inverse la dissolution des hétérogénéités riches en thorium est très lente et intervient principalement au niveau des joints de grains. Leur dissolution est aussi dépendante de la production d'acide nitreux. Ainsi, l'augmentation de la teneur en hétérogénéités est associée à une forte réduction des vitesses de dissolution des pastilles. Cet effet n'est pas linéaire, il est important pour de faibles teneurs en hétérogénéités (jusqu'à 10 %mol environ) puis s'atténue au-delà. Au contraire, la dissolution des oxydes mixtes hétérogènes $U_{1-x}Th_xO_2$ contenant des inclusions métalliques reste linéaire pour toutes les teneurs testées (de 0 à 15 %mol en hétérogénéités). De plus, les oxydes mixtes hétérogènes se dissolvent plus rapidement en présence des éléments métalliques (Mo, Ru, Rh, Pd), cet effet est probablement dû à la réduction de l'acide nitrique par les éléments platinoïdes.

Enfin, le dernier chapitre aborde la dissolution à l'échelle microscopique. Cette fois, l'attention se porte plus spécifiquement sur l'évolution en profondeur des échantillons au cours de la dissolution. L'étude des volumes dissous par photogrammétrie 3D, développée lors de précédents travaux [16,17], est efficace pour suivre l'évolution de la surface extérieure des échantillons en début de dissolution. Cette méthode ne permet cependant pas d'étudier la dissolution en profondeur qui requiert alors le développement d'une nouvelle méthode d'étude. L'étude d'échantillons partiellement dissous par enrobage dans une résine époxy puis successivement observés par MEB et abrasés a été développée dans ce but au cours de la thèse. Cette méthode offre pour la première fois la capacité d'étudier la formation et l'évolution de cavités lors de la dissolution en profondeur des échantillons. Celles-ci progressent au sein de la pastille à travers la porosité et des points de faiblesse de la microstructure. Elles vont s'évider ou continuer à se propager en fonction de nombreux phénomènes (comme le transport de matière, la température et l'accumulation en acide nitreux) dont l'ampleur et les liens avec la présence d'hétérogénéités restent encore à préciser. La méthode d'étude par enrobage offre une représentativité fondamentalement supérieure à la méthode par photogrammétrie car elle introduit un élément de symétrie de la forme géométrique de la pastille d'oxyde mixte initiale. Cette représentativité améliorée autorise la quantification de phénomènes locaux comme l'évolution de la surface des échantillons au cours de leur dissolution expliquant l'évolution des courbes de dissolution.

Conclusion générale

En perspective, le travail réalisé ici sur la caractérisation et la dissolution des oxydes mixtes hétérogènes $U_{1-x}Th_xO_2$ pourrait à l'avenir être approfondi en plusieurs points. Lors de la fabrication d'abord, où des méthodes à même de contrôler la taille et la répartition des hétérogénéités pourront être développées afin d'élargir la gamme de matériaux disponibles pour les études de dissolution. Ces matériaux à la microstructure mieux maîtrisée ouvriraient la voie vers une étude de leur comportement à la dissolution se concentrant sur l'effet spécifique du motif de l'hétérogénéité, c'est-à-dire de la répartition et distribution des hétérogénéités riches en thorium. Une telle étude serait alors capable de préciser les phénomènes en lien avec la présence des hétérogénéités mis en évidence au cours de la thèse. En particulier, la formation de phases continues composées d'hétérogénéités ayant coalescé pourra être caractérisée de manière non-destructive en 3D par des méthodes telles que la tomographie par absorption de rayons X. La caractérisation en 3D des microstructures hétérogènes est prometteuse afin de pallier les limites des caractérisations en 2D, elle offre également la possibilité d'être couplée avec les méthodes d'analyse développées au cours de la thèse comme la géostatistique ou les réseaux de Delaunay. Enfin, le comportement à la dissolution des résidus insolubles peut être largement détaillé, notamment en ce qui concerne le devenir des hétérogénéités déchaussées de la pastille ou la capacité à dissoudre ces résidus en absence d'acide nitreux HNO_2 accumulé lors de la dissolution de la matrice.

L'étude des phénomènes de dissolution en profondeur est également prometteuse. Ces phénomènes sont nombreux et complexes. Une meilleure exécution et une simplification de la méthode d'étude d'échantillons enrobés, aujourd'hui lente et laborieuse, devrait permettre d'obtenir des jeux de données plus importants. Ces expériences apporteraient davantage d'informations sur l'évolution de la surface en fonction du taux d'avancement et de l'hétérogénéité ou sur le développement des réseaux de galeries et leur lien avec l'accumulation d'acide nitreux HNO_2 et les phénomènes de transport de matière. Les résultats obtenus sur le développement des cavités pourraient être, à terme, intégrés à des études de simulation des mécanismes chimiques en jeu lors de la dissolution en profondeur des pastilles. Enfin, il apparaît nécessaire de préciser la formation des réseaux de cavités en tout début de dissolution. Des études sur des échantillons à faible taux d'avancement pourront être couplées avec des études non-destructives, par photogrammétrie 3D ou autre méthode, afin d'y parvenir en minimisant les études par enrobage.

Enfin, les méthodes d'analyse et de caractérisation développées au cours de la thèse pourront être étendues à d'autres matériaux ou phénomènes. Par exemple, la porosité interne se prête également à l'étude géostatistique de sa distribution et répartition. Le rôle de la porosité dans le développement des réseaux de cavité pourra alors être investigué sur tous types d'oxydes d'actinides, homogènes ou non. De même, la méthode d'étude d'échantillons partiellement dissous par enrobage peut être appliquée à une large gamme de matériaux. Sa capacité à évaluer sa représentativité *via* l'hypothèse de symétrie des tranches observées offre une prise pour le couplage entre les échelles macroscopique et microscopique d'étude de la dissolution à travers la quantification de l'importance relative des phénomènes microscopiques observés.

ANNEXE A : Simulation de l'évolution neutronique en conditions d'irradiation RNR à l'aide du module PRODHEL

Présentation du module PRODHEL

PRODHEL, pour PRODuction d'HELium, est un modèle initialement développé pour calculer la production d'hélium dans les combustible UO_2 et MOX irradiés en Réacteurs à Eau sous Pression (REP) et étendu ensuite à l'évolution des noyaux lourds et à la production de produits de fission (PF) [185]. Le modèle a récemment été adapté aux conditions RNR pour son intégration dans Germinal V3, le code de performance combustible développé par le CEA pour les aiguilles MOX irradiées en RNR-Na [151].

PRODHEL fonctionne principalement en résolvant les équations de désintégration de Bateman à n corps couplées à l'évolution isotopique liée aux réactions de fission. Le modèle PRODHEL prend en compte une liste simplifiée d'isotopes comportant les composants majeurs du combustible (U, Pu, O), les actinides mineurs produits par capture neutronique ou désintégration ainsi que les PF et les produits de leurs désintégrations ou de leurs réactions neutroniques. PRODHEL est un code d'évolution neutronique qui calcule à partir du flux neutronique (conditions d'irradiation initiales) et des réactions neutroniques les plus probables (fission, capture neutronique) l'évolution de la composition isotopique du combustible en fonction de la durée d'irradiation.

Données d'entrée

Pour fonctionner, PRODHEL est alimenté des caractéristiques du combustible à simuler ainsi que d'un historique d'irradiation réel représentatif des conditions rencontrées pour le combustible au sein du réacteur. Le Tableau 31 regroupe les principales données de fabrication pour les combustibles COCA et RNR de référence pour cette étude, à savoir leur teneur moyenne initiale en plutonium, leur densité et leur rapport O/M. L'isotopie exacte de l'uranium et du plutonium ainsi que la présence initiale d'américium sont prises en compte lors des calculs avec PRODHEL mais ne sont pas communiquées ici par soucis de confidentialité.

Tableau 31 : Principales données de fabrication des combustibles de référence COCA et RNR.

Combustible	Teneur Pu (%m)	Pu/(U+Pu) (%)	ρ (g.cm^{-3})	ρ/ρ$_{th}$ (%)	O/M
COCA	25,6	29,1	10,4	94,5	1,97
RNR	24,7	28,1	10,4	94,1	1,98

Les mesures étant réalisées après fabrication du combustible, les réactions de décroissance pourront modifier les vecteurs isotopiques avant l'irradiation. Pour pallier ce problème, les calculs PRODHEL intègrent la durée entre la date de caractérisation du combustible et celle de début d'irradiation.

L'historique d'irradiation également fourni au modèle PRODHEL se présente sous la forme d'une puissance linéique (en W/cm) au Plan de Flux Maximal (PFM) de l'aiguille considérée. La Figure 87 présente un exemple d'historique d'irradiation [186]. La puissance linéique au plan de flux maximal (PFM) évolue fortement au cours de l'irradiation. Les historiques considérés par PRODHEL sont discrétisés en pas de temps plus courts et considèrent une puissance linéique moyenne dans l'intervalle entre deux pas de temps consécutifs.

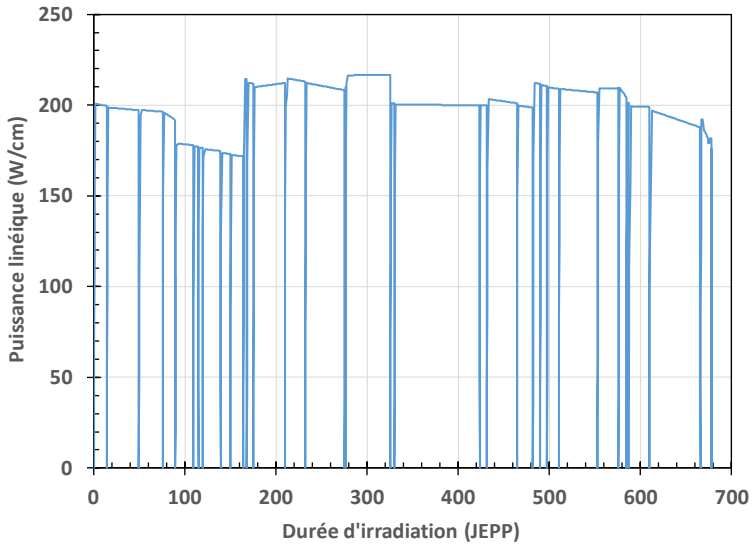


Figure 87 : Exemple d'historique d'irradiation représentant la puissance linéique au plan de flux maximum (PFM) au cours du temps en Jours Equivalent Pleine Puissance (JEPP).

La puissance d'irradiation n'est pas égale en tout point de l'aiguille du fait de la géométrie du cœur. La Figure 88 représente la variation de puissance linéique (en W/cm) pour une aiguille de combustible de référence normalisée à la puissance linéique au plan de flux maximal. Pour les combustibles de référence, le PFM se situe à la cote 400 mm par rapport au bas de la colonne fissile (400 mm/bas CF). En couplant l'historique d'irradiation au PFM et le profil axial d'évolution de la puissance linéique, il est alors possible de connaître le flux neutronique à chaque instant d'irradiation et pour chaque cote de l'aiguille considérée.

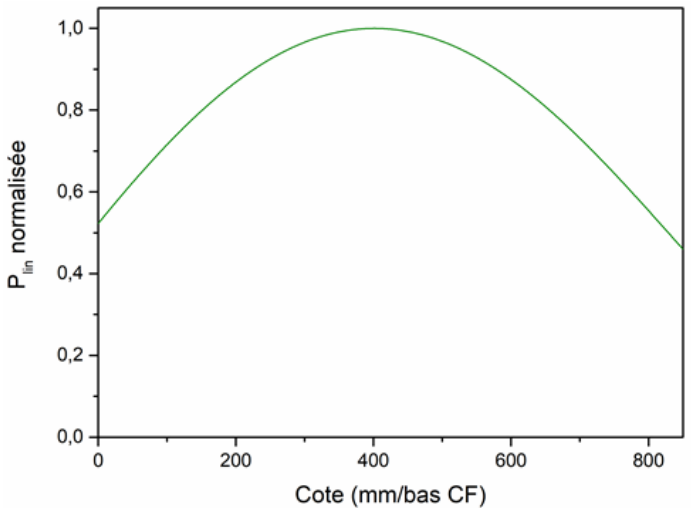


Figure 88 : Exemple de puissance linéique en fonction de la cote normalisée à la puissance linéique au PFM en début d'irradiation).

Simulation d'un pas de temps

En pratique, le module PRODHEL calcule pour, chaque pas de temps, l'évolution d'un vecteur isotopique C représentant les concentrations isotopiques en at.m^{-3} en fonction de l'historique d'irradiation du combustible :

$$\frac{dC}{dt} = EC \tag{35}$$

Où E est la matrice d'évolution (s^{-1}) des différents isotopes. Pour les RNR, elle correspond à la somme de trois matrices :

$$E = E_{dec} + E_{reac} + E_{PF} \tag{36}$$

Ces trois matrices représentent l'ensemble des réactions pouvant conduire à la production ou la disparition d'un isotope, à savoir :

- E_{dec} est la matrice de décroissance : elle représente la possibilité pour un isotope i de décroître ou d'apparaître par la décroissance d'un isotope père j ;
- E_{reac} est la matrice de réaction : elle exprime la possibilité pour un isotope i de disparaître par réaction neutronique et d'apparaître par réaction neutronique d'un isotope j ;
- E_{PF} est la matrice des produits de fission : elle exprime la possibilité pour un isotope i d'apparaître du fait de la fission de l'isotope j.

Ainsi, pour chaque pas de temps, le module PRODHEL détermine le flux neutronique et la durée du pas de temps et calcule l'évolution isotopique liée à chacune de ces matrices.

ANNEXE B : Produits chimiques utilisés

Les différents produits chimiques utilisés dans le cadre de l'étude expérimentale sont :

- L'uranium provient de copeaux métalliques d'uranium appauvri ;
- La solution de chlorure de thorium est obtenue à partir d'une poudre commerciale (Sigma Aldrich, 99%) de nitrate de thorium hydraté $Th(NO_3)_4$, nH_2O (avec n = 5 en moyenne) ;
- Les chlorures d'éléments métalliques sont obtenus à partir de poudres commerciales (Sigma Aldrich, 99,9%) de $MoCl_3$ hydraté, $RhCl_3$ hydraté, $RuCl_3$ hydraté et $PdCl_2$ hydraté ;
- Les solutions d'acides nitrique et chlorhydrique sont obtenues par dilution de solutions de qualité analytique (Sigma Aldrich, 99,99%) concentrées à respectivement 70 et 37 % ;
- Les solutions d'ammoniaque utilisées lors de la synthèse hydroxyde sont obtenues par dilution d'une solution commerciale d'ammoniaque (Sigma Aldrich, 99,99%) contenant 28% de NH_3 dans de l'eau.

ANNEXE C : Fonctionnement de l'ICP-OES

Les concentrations élémentaires mesurées par ICP-OES (iCAP 7000 Plus Series ICP-OES) sont obtenues par analyse de plusieurs longueurs d'onde (λ = 263,553 nm, 385,958 nm et 409,014 nm pour l'uranium et λ = 283,231 nm and 401,913 nm pour le thorium) choisies pour éviter toute interaction entre les éléments lors de la mesure. Les solutions étalons utilisées pour l'analyse sont obtenues par dilution de solutions certifiées (PlasmaCAL, étalons d'étalonnage à un seul élément pour ICP-OES, SCP Science) de 1000 $mg.L^{-1}$ dans HNO_3 0,2 $mol.L^{-1}$. Dans ces conditions, l'incertitude relative est obtenue par doublement de l'écart-type de trois répétitions de mesure pour chaque longueur d'onde mesurée. Celle-ci atteint généralement 3-4 %, avec une limite de détection à 0,1 ppm.

Pour les analyses faisant intervenir des éléments platinoïdes et du molybdène, les longueurs d'onde utilisées pour l'analyse sont λ = 202,030 nm, 203,844 nm et 204,598 nm pour le molybdène ; λ = 240,272 nm, 266,161 nm et 267,876 nm pour le ruthénium ; λ = 233,477 nm, 249,077 nm et 343,489 nm pour le rhodium ; λ = 229,651 nm, 324,270 nm et 363,470 nm pour le palladium.

ANNEXE D : Protocole expérimental du suivi *operando*

Le suivi *operando* de la dissolution consiste à alterner des périodes durant lesquelles la pastille est plongée dans le milieu de dissolution et des observations réalisées par MEB en mode environnemental (MEBE) de zones prédéfinies dont l'évolution sera suivie en cours de la dissolution. Dans un premier temps, l'échantillon est mis en contact avec 25 mL de HNO_3 2 $mol.L^{-1}$ à 60 °C puis extrait du milieu à intervalles réguliers. À chaque étape, il est lavé plusieurs fois avec de l'eau et déposé sur papier absorbant pour être séché.

L'échantillon est conservé sous une atmosphère humide et une pression d'environ 300 Pa afin de ne pas le sécher totalement entre deux étapes. Enfin, l'échantillon est placé à proximité du détecteur afin de minimiser les pertes d'électrons liées au faible vide. Les conditions exactes d'obtention des micrographies sont fournies ci-dessous. Elles sont similaires à celles utilisées par Cordara lors de son travail de thèse [16] à l'exception des grandissements, plus faibles, dans le but d'élargir la surface observée et donc le nombre d'hétérogénéités présentes sur une zone. Enfin, une dissolution sans suivi *operando* est réalisée en parallèle dans les mêmes conditions de température et d'acidité sur la seconde moitié de la pastille afin de comparer l'effet du suivi *operando* sur le comportement à la dissolution de l'échantillon.

Les conditions d'opération du MEBE lors de l'obtention des micrographies sont résumées ci-dessous :

- Distance de travail : 6 mm ;
- Tension primaire du faisceau d'électrons : 6 kV ;
- Pression de vapeur d'eau lors des observations : 300 Pa ;
- Conditions d'acquisition des images :
    - 2048 x 1887 pixels ;
    - Encodage des pixels en 8-bit ;
    - 1 µs par pixel ;
    - Accumulation de 16 images avec correction de dérive ;
- Grandissements : 250, 500, 1000, 2500.

Références

[1] R. Taylor, W. Bodel, L. Stamford, G. Butler, A Review of Environmental and Economic Implications of Closing the Nuclear Fuel Cycle—Part One: Wastes and Environmental Impacts, Energies 15 (2022) 1433. https://doi.org/10.3390/en15041433.

[2] R. Parrish, A. Aitkaliyeva, A review of microstructural features in fast reactor mixed oxide fuels, J. Nucl. Mater. 510 (2018) 644–660. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.05.076.

[3] H. Bairiot, P. Deramaix, MOX fuel development: yesterday, today and tomorrow, J. Nucl. Mater. 188 (1992) 10–18. https://doi.org/10.1016/0022-3115(92)90448-T.

[4] J.-P. Glatz, 5.14 - Spent Fuel Dissolution and Reprocessing Processes, in: R.J.M. Konings (Ed.), Compr. Nucl. Mater., Elsevier, Oxford, 2012: pp. 343–366. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-056033-5.00103-8.

[5] D. Vollath, H. Wedemeyer, H. Elbel, E. Günther, On the Dissolution of (U,Pu)O_2 Solid Solutions with Different Plutonium Contents in Boiling Nitric Acid, Nucl. Technol. 71 (1985) 240–245. https://doi.org/10.13182/NT85-A33723.

[6] F. La Lumia, L. Ramond, C. Pagnoux, P. Coste, F. Lebreton, J.-R. Sevilla, G. Bernard-Granger, Dense and homogeneous MOX fuel pellets manufactured using the freeze granulation route, J. Am. Ceram. Soc. 103 (2020) 3020–3029. https://doi.org/10.1111/jace.17005.

[7] M.J. Carrott, P.M.A. Cook, O.D. Fox, C.J. Maher, S.L.M. Schroeder, The Chemistry of (U,Pu)O_2 Dissolution in Nitric Acid, Procedia Chem. 7 (2012) 92–97. https://doi.org/10.1016/j.proche.2012.10.017.

[8] H. Kleykamp, The chemical state of the fission products in oxide fuels, J. Nucl. Mater. 131 (1985) 221–246. https://doi.org/10.1016/0022-3115(85)90460-X.

[9] H. Kleykamp, Constitution and thermodynamics of the Mo-Ru, Mo-Pd, Ru-Pd and Mo-Ru-Pd systems, J. Nucl. Mater. 167 (1989) 49–63. https://doi.org/10.1016/0022-3115(89)90424-8.

[10] 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.

[11] D.R. O'boyle, F.L. Brown, J.E. Sanecki, Solid fission product behavior in uranium-plutonium oxide fuel irradiated in a fast neutron flux, J. Nucl. Mater. 29 (1969) 27–42. https://doi.org/10.1016/0022-3115(69)90124-X.

[12] 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 UO_2, J. Nucl. Mater. 528 (2020) 151836. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.151836.

[13] 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.

[14] T. Kaczmarek, S. Szenknect, L. Claparède, M. Cabié, X. Le Goff, A. Mesbah, R. Podor, N. Dacheux, Impact of ruthenium metallic particles on the dissolution of UO_2 in nitric acid, Npj Mater. Degrad. 6 (2022) 1–12. https://doi.org/10.1038/s41529-022-00246-0.

[15] 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 doctorat, Université de Montpellier, 2015.

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

[17] T. Dalger, Rôle de l'acide nitreux sur la dissolution des oxydes à base d'uranium (IV) : Mécanisme et suivi operando de l'interface solide/solution, Thèse de doctorat, Université de Montpellier, 2019.

[18] Commissariat à l'énergie atomique, Les combustibles nucléaires, Éditions du Moniteur, Paris, 2008.

[19] H. Bailly, D. Ménessier, C. Prunier, Le combustible nucléaire des réacteurs à eau sous pression et des réacteurs à neutrons rapides, Eyrolles, 1998.
[20] Commissariat à l'énergie atomique, Les réacteurs nucléaires à caloporteur sodium, Éditions du Moniteur, Paris, 2014.
[21] Y. Guérin, Fuel Performance of Fast Spectrum Oxide Fuel, in: Compr. Nucl. Mater., 2012: pp. 547–578.
[22] J. Leclere, J.-L. Vialard, P. Delpeyroux, Design and fabrication procedures of Super-Phenix fuel elements, CEA Centre d'Études Nucléaires de Cadarache, 1975.
[23] H. Bairiot, J. van Vliet, G. Chiarelli, J. Edwards, S.H. Nagai, F. Reshetnikov, Overview of MOX fuel fabrication achievements, in: International Atomic Energy Agency, 2000.
[24] J.-L. Nigon, G. Le Bastard, Fabrication des combustibles au plutonium, Ed. Techniques Ingénieur, 2003.
[25] I.L. Jenkins, P.E. Brown, Characterisation of Dissolution Residues — Fuel Element Cladding and Fission Product Insolubles, Radiochim. Acta 36 (1984) 25–30.
[26] H. Aihara, Y. Arai, A. Shibata, K. Nomura, M. Takeuchi, Characterization of the Insoluble Sludge from the Dissolution of Irradiated Fast Breeder Reactor Fuel, Procedia Chem. 21 (2016) 279–284. https://doi.org/10.1016/j.proche.2016.10.039.
[27] M. Khair, C. Riglet-Martial, P. Matheron, J. Léchelle, H. Palancher, X. Iltis, N. Tarisien, J.-M. Heintz, In situ control of oxygen partial pressure in a buffered UO_2 fuel: A manufacturing process, J. Eur. Ceram. Soc. 40 (2020) 1626–1638. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.11.005.
[28] R. Parrish, A. Winston, J. Harp, A. Aitkaliyeva, TEM characterization of high burnup fast-reactor MOX fuel, J. Nucl. Mater. 527 (2019) 151794. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.151794.
[29] R.J. Parrish, K.E. Wright, A.J. Winston, C. McKinney, J.M. Harp, A. Aitkaliyeva, Characterization of solid fission products in 13.7% FIMA MOX fuel using electron microscopy techniques, J. Nucl. Mater. 524 (2019) 67–79. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.06.042.
[30] R.J. Parrish, F. Cappia, A. Aitkaliyeva, Comparison of the radial effects of burnup on fast reactor MOX fuel microstructure and solid fission products, J. Nucl. Mater. 531 (2020) 152003. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.152003.
[31] F. Charlier, Réactions autocatalytiques hétérogènes : vers le dimensionnement des réacteurs industriels de dissolution du dioxyde d'uranium, Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2017.
[32] S. Fournier, Étude de la dissolution des oxydes mixtes $(U,Pu)O_2$ à forte teneur en plutonium, Thèse de doctorat, Université de Montpellier, 2000.
[33] Y. Ziouane, G. Leturcq, New Modeling of Nitric Acid Dissociation Function of Acidity and Temperature, ACS Omega 3 (2018) 6566–6576. https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00302.
[34] N. Desigan, S. Ganesh, N.K. Pandey, Dissolution behavior of fast reactor MOX nuclear fuel pellets in nitric acid medium, J. Nucl. Mater. 554 (2021) 153077. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2021.153077.
[35] N. Reynier-Tronche, É. Buravand, E. Esbelin, L. Huyghe, S. Grandjean, B. Arab-Chapelet, M. Bertrand, Pu dissolution yield of a spent SFR MOX fuel as a function of axial position in the reactor (PHENIX NESTOR-3 tests), in: Pu Futur. 2018, 2018: p. 4.
[36] H. Ikeuchi, A. Shibata, Y. Sano, T. Koizumi, Dissolution Behavior of Irradiated Mixed-oxide Fuels with Different Plutonium Contents, Procedia Chem. 7 (2012) 77–83. https://doi.org/10.1016/j.proche.2012.10.014.
[37] 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.
[38] H.-D. Greiling, K.H. Lieser, Properties of ThO_2 , UO_2 and PuO_2 as Function of Pretreatment and their Dissolution in HNO_3., Radiochim. Acta 35 (1984) 79–90. https://doi.org/10.1524/ract.1984.35.2.79.

[39] T. Dalger, S. Szenknect, F. Tocino, L. Claparede, A. Mesbah, P. Moisy, N. Dacheux, Kinetics of dissolution of $Th_{0.25}U_{0.75}O_2$ sintered pellets in various acidic conditions, J. Nucl. Mater. 510 (2018) 109–122. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.07.050.

[40] C.L. Corkhill, E. Myllykylä, D.J. Bailey, S.M. Thornber, J. Qi, P. Maldonado, M.C. Stennett, A. Hamilton, N.C. Hyatt, Contribution of Energetically Reactive Surface Features to the Dissolution of CeO_2 and ThO_2 Analogues for Spent Nuclear Fuel Microstructures, ACS Appl. Mater. Interfaces 6 (2014) 12279–12289. https://doi.org/10.1021/am5018978.

[41] 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.

[42] N. Desigan, D. Maji, K. Ananthasivan, N.K. Pandey, U. Kamachi Mudali, J.B. Joshi, Dissolution behaviour of simulated MOX nuclear fuel pellets in nitric acid medium, Prog. Nucl. Energy 116 (2019) 1–9. https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2019.03.027.

[43] G.T. Seaborg, Overview of the Actinide and Lanthanide (the f) Elements, Radiochim. Acta 61 (1993) 115–122. https://doi.org/10.1524/ract.1993.61.34.115.

[44] L. Claparede, N. Clavier, N. Dacheux, A. Mesbah, J. Martinez, S. Szenknect, P. Moisy, Multiparametric Dissolution of Thorium–Cerium Dioxide Solid Solutions, Inorg. Chem. 50 (2011) 11702–11714. https://doi.org/10.1021/ic201699t.

[45] L.H. Ahrens, The use of ionization potentials Part 1. Ionic radii of the elements, Geochim. Cosmochim. Acta 2 (1952) 155–169. https://doi.org/10.1016/0016-7037(52)90004-5.

[46] R.D. Shannon, C.T. Prewitt, Effective ionic radii in oxides and fluorides, Acta Crystallogr. B 25 (1969) 925–946. https://doi.org/10.1107/S0567740869003220.

[47] M. Kanno, S. Kokubo, H. Furuya, Preparation of Thorium-Uranium Mixed Oxide Pellets, J. Nucl. Sci. Technol. 19 (1982) 956–958. https://doi.org/10.1080/18811248.1982.9734242.

[48] J.M. Pope, K.C. Radford, Physical properties of some thoria powders and their influence on sinterability, J. Nucl. Mater. 52 (1974) 241–254. https://doi.org/10.1016/0022-3115(74)90171-8.

[49] C. Cozzo, D. Staicu, J. Somers, A. Fernandez, R.J.M. Konings, Thermal diffusivity and conductivity of thorium–plutonium mixed oxides, J. Nucl. Mater. 416 (2011) 135–141. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.01.109.

[50] S. Dash, R. Krishnan, M. Kamruddin, A.K. Tyagi, B. Raj, Temperature programmed decomposition of thorium oxalate hexahydrate, J. Nucl. Mater. 295 (2001) 281–289. https://doi.org/10.1016/S0022-3115(01)00481-0.

[51] E. Du Fou de Kerdaniel, N. Clavier, N. Dacheux, O. Terra, R. Podor, Actinide solubility-controlling phases during the dissolution of phosphate ceramics, J. Nucl. Mater. 362 (2007) 451–458. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.01.132.

[52] G. Heisbourg, S. Hubert, N. Dacheux, J. Purans, Kinetic and thermodynamic studies of the dissolution of thoria-urania solid solutions, J. Nucl. Mater. 335 (2004) 5–13. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2004.05.017.

[53] G. Heisbourg, S. Hubert, N. Dacheux, J. Ritt, The kinetics of dissolution of $Th_{1-x}U_xO_2$ solid solutions in nitric media, J. Nucl. Mater. 321 (2003) 141–151. https://doi.org/10.1016/S0022-3115(03)00213-7.

[54] Y. Altaş, M. Eral, H. Tel, Preparation of homogeneous $(Th_{0.8}U_{0.2})O_2$ pellets via coprecipitation of $(Th,U)(C_2O_4)2\cdot nH_2O$ powders, J. Nucl. Mater. 249 (1997) 46–51. https://doi.org/10.1016/S0022-3115(97)00185-2.

[55] L. Balice, D. Bouëxière, M. Cologna, A. Cambriani, J.-F. Vigier, E. De Bona, G.D. Sorarù, C. Kübel, O. Walter, K. Popa, Nano and micro $U_{1-x}Th_xO_2$ solid solutions: From powders to pellets, J. Nucl. Mater. 498 (2018) 307–313. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.10.042.

[56] L. Claparede, F. Tocino, S. Szenknect, A. Mesbah, N. Clavier, P. Moisy, N. Dacheux, Dissolution of $Th_{1-x}U_xO_2$: Effects of chemical composition and microstructure, J. Nucl. Mater. 457 (2015) 304–316. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.11.094.

[57] L. Claparede, N. Clavier, A. Mesbah, F. Tocino, S. Szenknect, J. Ravaux, N. Dacheux, Impact of the cationic homogeneity on $Th_{0.5}U_{0.5}O_2$ densification and chemical durability, J. Nucl. Mater. 514 (2019) 368–379. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.12.009.

[58] N. Hingant, Synthèse, frittage et caractérisation de solutions solides d'oxydes mixtes de thorium et d'uranium (IV) : Influence de la méthode de préparation du précurseur, Thèse de doctorat, Université Paris Sud, 2008.

[59] G. Rousseau, M. Fattahi, B. Grambow, F. Boucher, G. Ouvrard, Coprecipitation of thorium with UO_2, Radiochim. Acta 90 (2002) 523–527. https://doi.org/10.1524/ract.2002.90.9-11_2002.523.

[60] E. Zimmer, E. Merz, Dissolution of thorium-uranium mixed oxides in concentrated nitric acid, J. Nucl. Mater. 124 (1984) 64–67. https://doi.org/10.1016/0022-3115(84)90010-2.

[61] N. Hingant, N. Clavier, N. Dacheux, S. Hubert, N. Barré, R. Podor, L. Aranda, Preparation of morphology controlled $Th_{1-x}U_xO_2$ sintered pellets from low-temperature precursors, Powder Technol. 208 (2011) 454–460. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2010.08.042.

[62] 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 $Th_{1-x}U_x(C_2O_4)_2{\cdot}2H_2O$ Solid Solutions, Inorg. Chem. 49 (2010) 1921–1931. https://doi.org/10.1021/ic902343r.

[63] J. Martinez, A. Mesbah, F. Audubert, X. Le Goff, N. Vigier, N. Dacheux, N. Clavier, An original precipitation route toward the preparation and the sintering of highly reactive uranium cerium dioxide powders, J. Nucl. Mater. (2015) 173–181. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.03.053.

[64] T. Kaczmarek, Impact des éléments platinoïdes et du molybdène dans les mécanismes de dissolution du dioxyde d'uranium, Thèse de doctorat, Université de Montpellier, 2022.

[65] R. Largenton, MOX fuel effective behavior modeling by a micro-mechanical nonuniform transformation field analysis, Thèse de doctorat, Université de Provence Aix-Marseille, 2012.

[66] N. Clavier, R. Podor, L. Deliere, J. Ravaux, N. Dacheux, Combining in situ HT-ESEM observations and dilatometry: An original and fast way to the sintering map of ThO_2, Mater. Chem. Phys. 137 (2013) 742–749. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.10.003.

[67] T.R.G. Kutty, P.V. Hegde, K.B. Khan, U. Basak, S.N. Pillai, A.K. Sengupta, G.C. Jain, S. Majumdar, H.S. Kamath, D.S.C. Purushotham, Densification behaviour of UO_2 in six different atmospheres, J. Nucl. Mater. 305 (2002) 159–168. https://doi.org/10.1016/S0022-3115(02)00934-0.

[68] T.R.G. Kutty, P.V. Hegde, K.B. Khan, S. Majumdar, D.S.C. Purushotham, Sintering studies on UO_2–PuO_2 pellets with varying PuO_2 content using dilatometry, J. Nucl. Mater. 282 (2000) 54–65. https://doi.org/10.1016/S0022-3115(00)00394-9.

[69] Y. Harada, UO_2 sintering in controlled oxygen atmospheres of three-stage process, J. Nucl. Mater. 245 (1997) 217–223. https://doi.org/10.1016/S0022-3115(96)00755-6.

[70] R.P. Hickcox, M. Jara, L.A.K. Deacon, L.P. Harvey, D. Pincheira-Donoso, Global terrestrial distribution of penguins (Spheniscidae) and their conservation by protected areas, Biodivers. Conserv. 28 (2019) 2861–2876. https://doi.org/10.1007/s10531-019-01801-z.

[71] B. Metha, M. Trenti, T. Chu, A geostatistical analysis of multiscale metallicity variations in galaxies – I. Introduction and comparison of high-resolution metallicity maps to an analytical metal transport model, Mon. Not. R. Astron. Soc. 508 (2021) 489–507. https://doi.org/10.1093/mnras/stab2554.

[72] B. Metha, M. Trenti, T. Chu, A. Battisti, A geostatistical analysis of multiscale metallicity variations in galaxies – II. Predicting the metallicities of H_{II} and diffuse ionized gas regions via universal kriging, Mon. Not. R. Astron. Soc. 514 (2022) 4465–4488. https://doi.org/10.1093/mnras/stac1484.

[73] C.D. Lloyd, P.M. Atkinson, Archaeology and geostatistics, J. Archaeol. Sci. 31 (2004) 151–165. https://doi.org/10.1016/j.jas.2003.07.004.

[74] M. Stavropoulou, G. Exadaktylos, G. Saratsis, A Combined Three-Dimensional Geological-Geostatistical-Numerical Model of Underground Excavations in Rock, Rock Mech. Rock Eng. 40 (2007) 213–243. https://doi.org/10.1007/s00603-006-0125-4.
[75] H. Chizari, M. Hosseini, T. Poston, S.A. Razak, A.H. Abdullah, Delaunay Triangulation as a New Coverage Measurement Method in Wireless Sensor Network, Sensors 11 (2011) 3163–3176. https://doi.org/10.3390/s110303163.
[76] Q. An, J. Chen, W. Ming, M. Chen, Machining of SiC ceramic matrix composites: A review, Chin. J. Aeronaut. 34 (2021) 540–567. https://doi.org/10.1016/j.cja.2020.08.001.
[77] H.S. Khare, D.L. Burris, A quantitative method for measuring nanocomposite dispersion, Polymer 51 (2010) 719–729. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.12.031.
[78] I.H. Sul, J.R. Youn, Y.S. Song, Quantitative dispersion evaluation of carbon nanotubes using a new analysis protocol, Carbon 49 (2011) 1473–1478. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.12.017.
[79] V. Lotito, T. Zambelli, Pattern detection in colloidal assembly: A mosaic of analysis techniques, Adv. Colloid Interface Sci. 284 (2020) 102252. https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102252.
[80] D.D.L. Chung, Processing-structure-property relationships of continuous carbon fiber polymer-matrix composites, Mater. Sci. Eng. R Rep. 113 (2017) 1–29. https://doi.org/10.1016/j.mser.2017.01.002.
[81] R. Bostanabad, Y. Zhang, X. Li, T. Kearney, L.C. Brinson, D.W. Apley, W.K. Liu, W. Chen, Computational microstructure characterization and reconstruction: Review of the state-of-the-art techniques, Prog. Mater. Sci. 95 (2018) 1–41. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.01.005.
[82] L. Zhang, Z. Chen, J. Mao, S. Wang, Y. Zheng, Quantitative evaluation of inclusion homogeneity in composites and the applications, J. Mater. Res. Technol. 9 (2020) 6790–6807. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.01.067.
[83] W. Pabst, E. Gregorová, T. Uhlířová, Microstructure characterization via stereological relations — A shortcut for beginners, Mater. Charact. 105 (2015) 1–12. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2015.04.013.
[84] G. Matheron, Estimer et choisir : essai sur la pratique des probabilités, Ecole nationale supérieure des mines de Paris, Paris, France, 1978.
[85] C. Lantuéjoul, Ergodicity and integral range, J. Microsc. 161 (1991) 387–403. https://doi.org/10.1111/j.1365-2818.1991.tb03099.x.
[86] J.D. Arregui-Mena, P.D. Edmondson, L. Margetts, D.V. Griffiths, W.E. Windes, M. Carroll, P.M. Mummery, Characterisation of the spatial variability of material properties of Gilsocarbon and NBG-18 using random fields, J. Nucl. Mater. 511 (2018) 91–108. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.09.008.
[87] A. El Abdi, Génération 3D aléatoire de microstructures de combustibles nucléaires MOX et homogénéisation mécanique, Thèse de doctorat, Université de Aix-Marseille, 2021.
[88] M. Repina, D. Renard, F. Bouyer, V. Lagneau, Coupling image analysis and thermo-mechanical simulation results to produce a model of the fracture network in a nuclear glass canister, J. Nucl. Mater. 522 (2019) 265–285. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.05.013.
[89] T. Kanit, S. Forest, I. Galliet, V. Mounoury, D. Jeulin, Determination of the size of the representative volume element for random composites: statistical and numerical approach, Int. J. Solids Struct. 40 (2003) 3647–3679. https://doi.org/10.1016/S0020-7683(03)00143-4.
[90] T. Kanit, F. N'Guyen, S. Forest, D. Jeulin, M. Reed, S. Singleton, Apparent and effective physical properties of heterogeneous materials: Representativity of samples of two materials from food industry, Comput. Methods Appl. Mech. Eng. 195 (2006) 3960–3982. https://doi.org/10.1016/j.cma.2005.07.022.
[91] M.A. Oliver, R. Webster, A tutorial guide to geostatistics: Computing and modelling variograms and kriging, CATENA 113 (2014) 56–69. https://doi.org/10.1016/j.catena.2013.09.006.

[92] J.T. Gostick, Random Pore Network Modeling of Fibrous PEMFC Gas Diffusion Media Using Voronoi and Delaunay Tessellations, J. Electrochem. Soc. 160 (2013) F731. https://doi.org/10.1149/2.009308jes.
[93] D.J. Bray, S.G. Gilmour, F.J. Guild, T.H. Hsieh, K. Masania, A.C. Taylor, Quantifying nanoparticle dispersion: application of the Delaunay network for objective analysis of sample micrographs, J. Mater. Sci. 46 (2011) 6437–6452. https://doi.org/10.1007/s10853-011-5615-4.
[94] N. Desigan, N.P. Bhatt, N.K. Pandey, 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. 312 (2017) 141–149. https://doi.org/10.1007/s10967-017-5208-z.
[95] 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. https://doi.org/10.1002/jctb.5010130106.
[96] A.L. Uriarte, R.H. Rainey, Dissolution of High-density UO_2, PuO_2, and UO_2-PuO_2 Pellets in Inorganic Acids, Oak Ridge National Laboratory, 1965.
[97] K. Nishimura, T. Chikazawa, S. Hasegawa, H. Tanaka, Y. Ikeda, Y. Yasuike, Y. Takashima, Effect of Nitrous Acid on Dissolution of UO_2 Powders in Nitric Acid, J. Nucl. Sci. Technol. 32 (1995) 157–159. https://doi.org/10.1080/18811248.1995.9731686.
[98] T. Cordara, S. Szenknect, L. Claparede, R. Podor, A. Mesbah, C. Lavalette, N. Dacheux, Kinetics of dissolution of UO_2 in nitric acid solutions: A multiparametric study of the non-catalysed reaction, J. Nucl. Mater. 496 (2017) 251–264. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.09.038.
[99] Y. Ikeda, Y. Yasuike, Y. Takashima, Y.-Y. Park, Y. Asano, H. Tomiyasu, ^{17}O NMR Study on Dissolution Reaction of UO_2 in Nitric Acid Mechanism of Electron Transfer, J. Nucl. Sci. Technol. 30 (1993) 962–964. https://doi.org/10.1080/18811248.1993.9734572.
[100] Y. Ziouane, B. Arab-Chapelet, S. Lalleman, G. Leturcq, Effect of the microstructural morphology on UO_2 powders, Procedia Chem. 21 (2016) 319–325. https://doi.org/10.1016/j.proche.2016.10.045.
[101] M. Shabbir, R.G. Robins, Kinetics of the dissolution of uranium dioxide in nitric acid. I, J. Appl. Chem. 18 (1968) 129–134. https://doi.org/10.1002/jctb.5010180501.
[102] 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.
[103] A. Inoue, Mechanism of the oxidative dissolution of UO_2 in HNO_3 solution, J. Nucl. Mater. 138 (1986) 152–154. https://doi.org/10.1016/0022-3115(86)90271-0.
[104] P. Marc, A. Magnaldo, A. Vaudano, T. Delahaye, É. Schaer, Dissolution of uranium dioxide in nitric acid media: what do we know?, EPJ Nucl. Sci. Technol. 3 (2017) 13. https://doi.org/10.1051/epjn/2017005.
[105] O.N. Pogorelko, O.A. Ustinov, Effect of urea on the dissolution of U, UO_2, and U_3O_8 in concentrated HNO_3 and on the release of nitrogen oxides, Radiochem. N. Y. 35 (1993) 182–186.
[106] S. Homma, J. Koga, S. Matsumoto, T. Kawata, Dissolution Rate Equation of UO_2 Pellet, J. Nucl. Sci. Technol. 30 (1993) 959–961. https://doi.org/10.1080/18811248.1993.9734571.
[107] J.K. Davidson, J. Haas, J.L. Mewherter, R.S. Miller, D.J. Smith, The Fast Oxide Breeder - The Fuel Cycle, Knolls Atomic Power Lab., Schenectady, N. Y., 1957. https://doi.org/10.2172/4311029.
[108] J.F. Flagg, Chemical processing of reactor fuels, Academic Press, 1961.
[109] M. Bourgeois, Retraitement du combustible - Principales opérations, 2000.
[110] J.Y. Park, Y.N. Lee, Solubility and decomposition kinetics of nitrous acid in aqueous solution, J. Phys. Chem. 92 (1988) 6294–6302. https://doi.org/10.1021/j100333a025.
[111] C. Delwaulle, Étude de la dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique : une nouvelle approche visant à la compréhension des mécanismes interfaciaux, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2011.
[112] P. Marc, Étude de réactions hétérogènes autocatalytiques : application à la dissolution du dioxyde d'uranium, Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2014.

[113] B. Bensmain, S. Chegrouche, M. Barkat, A. Mellah, D. Nibou, The dissolution of uranium oxides: Thermodynamic and kinetic investigations, Hydrometallurgy 160 (2016) 73–78. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.12.003.

[114] F.K. Crundwell, The mechanism of dissolution of minerals in acidic and alkaline solutions: Part I — A new theory of non-oxidation dissolution, Hydrometallurgy 149 (2014) 252–264. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.06.009.

[115] J.-P. Glatz, H. Bokelund, S. Zierfuß, Analysis of the Off-Gas from Dissolution of Nuclear Oxide and Carbide Fuels in Nitric Acid, Radiochim. Acta 51 (1990) 17–22. https://doi.org/10.1524/ract.1990.51.1.17.

[116] 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.

[117] Y. Zhao, J. Chen, Comparative studies on the dissolution of ceramic UO_2 pellets in nitric acid by microwave and conventional heating, Radiochim. Acta 96 (2008). https://doi.org/10.1524/ract.2008.1507.

[118] Y. Ikeda, Y. Yasuike, K. Nishimura, S. Hasegawa, Y. Takashima, Kinetic study on dissolution of UO_2 powders in nitric acid, J. Nucl. Mater. 224 (1995) 266–272. https://doi.org/10.1016/0022-3115(95)00059-3.

[119] N. Desigan, E. Augustine, R. Murali, N.K. Pandey, U. Kamachi Mudali, R. Natarajan, J.B. Joshi, Dissolution kinetics of Indian PHWR natural UO_2 fuel pellets in nitric acid – Effect of initial acidity and temperature, Prog. Nucl. Energy 83 (2015) 52–58. https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2015.03.001.

[120] J.L. Ryan, L.A. Bray, Dissolution of Plutonium Dioxide—A Critical Review, in: Actin. Sep., American Chemical Society, 1980: pp. 499–514. https://doi.org/10.1021/bk-1980-0117.ch034.

[121] C. Sari, U. Benedict, H. Blank, A study of the ternary system UO_2-PuO_2-Pu_2O_3, J. Nucl. Mater. 35 (1970) 267–277. https://doi.org/10.1016/0022-3115(70)90211-4.

[122] T. Truphémus, R.C. Belin, J.-C. Richaud, M. Reynaud, M.-A. Martinez, I. Félines, A. Arredondo, A. Miard, T. Dubois, F. Adenot, J. Rogez, Structural studies of the phase separation in the UO_2–PuO_2–Pu_2O_3 ternary system, J. Nucl. Mater. 432 (2013) 378–387. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.07.034.

[123] T. Truphémus, R.C. Belin, J.-C. Richaud, J. Rogez, Phase Equilibria in the Uranium-Plutonium-Oxygen Ternary Phase Diagram at $(U_{0.55},Pu_{0.45})O_{2-x}$ and $(U_{0.45},Pu_{0.55})O_{2-x}$, Procedia Chem. 7 (2012) 521–527. https://doi.org/10.1016/j.proche.2012.10.079.

[124] G.T. Seaborg, J.J. Katz, L.R. Morss, The Chemistry of the Actinide Elements: Volume 2, 2nd ed., Springer Netherlands, 1986.

[125] D. Warin, B. Mansard, Contribution à l'étude de la solubilité nitrique des combustibles MOX, 1989.

[126] F. Tocino, S. Szenknect, A. Mesbah, N. Clavier, N. Dacheux, Dissolution of uranium mixed oxides: The role of oxygen vacancies vs the redox reactions, Prog. Nucl. Energy 72 (2014) 101–106. https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2013.09.014.

[127] T. Dalger, L. Claparede, S. Szenknect, P. Moisy, N. Dacheux, Dissolution of $Th_{0.25}U_{0.75}O_2$ sintered pellets: Impact of nitrate ions and nitrous acid, Hydrometallurgy 204 (2021) 105717. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105717.

[128] T. Abe, K. Asakura, Uranium Oxide and MOX Production, in: R.J.M. Konings (Ed.), Compr. Nucl. Mater., Elsevier, Oxford, 2012: pp. 393–422. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-056033-5.00036-7.

[129] Y. Ziouane, Dissolution de poudres d'oxydes mixtes $(U,Pu)O_2$ monophasés, Thèse de doctorat, Université de Montpellier, 2017.

[130] E.R. Nazin, G.M. Zachinyaev, E.V. Belova, A.S. Emel'yanov, B.F. Myasoedov, Thermal Stability of Nitric Acid Solutions of Hydrazine Nitrate, Radiochemistry 61 (2019) 671–675. https://doi.org/10.1134/S1066362219060055.

[131] T. Fukasawa, Y. Ozawa, Relationship between dissolution rate of uranium dioxide pellets in nitric acid solutions and their porosity, J. Radioanal. Nucl. Chem. 106 (1986) 345–356. https://doi.org/10.1007/BF02163667.
[132] D. Horlait, L. Claparede, F. Tocino, N. Clavier, J. Ravaux, S. Szenknect, R. Podor, N. Dacheux, Environmental SEM monitoring of $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ mixed-oxide microstructural evolution during dissolution, J. Mater. Chem. A 2 (2014) 5193–5203. https://doi.org/10.1039/C3TA14623E.
[133] X. Machuron-Mandard, C. Madic, Plutonium dioxide particle properties as a function of calcination temperature, J. Alloys Compd. 235 (1996) 216–224. https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)02122-1.
[134] L. Claparede, 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 $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$, Thèse de doctorat, Université de Montpellier, 2011.
[135] R.E. Lerch, Dissolution of mixed oxide fuel as a function of fabrication variables, Hanford Engineering Development Laboratory, 1979.
[136] S. Pillon, Fabrication du combustible MOX à Cadarache : Analyse des problèmes, 1992.
[137] 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.
[138] 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.
[139] 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.
[140] 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.
[141] 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.
[142] T. Fujii, H. Yamana, M. Watanabe, H. Moriyama, Extraction of palladium from nitric acid solutions by octyl(phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoyl- methylphosphine oxide, J. Radioanal. Nucl. Chem. 247 (2001) 435–437. https://doi.org/10.1023/A:1006794727162.
[143] E. Esbelin, Étude de la complexation et de la précipitation du molybdene(VI) par le zirconium(IV) en milieu très acide - Application à la dissolution du combustible nucléaire irradié, Thèse de doctorat, Université Paris 6, 1999.
[144] D. Horlait, L. Claparède, N. Clavier, S. Szenknect, N. Dacheux, J. Ravaux, R. Podor, Stability and Structural Evolution of $Ce^{IV}_{1-x}Ln^{III}_xO_{2-x/2}$ Solid Solutions: A Coupled μ-Raman/XRD Approach, Inorg. Chem. 50 (2011) 7150–7161. https://doi.org/10.1021/ic200751m.
[145] S. Bertolotto, Etude de la réactivité d'échantillons monocristallins de UO_2 vis-à-vis des processus de dissolution en milieu nitrique., Thèse de doctorat, Université de Montpellier, 2020. https://www.theses.fr/2020MONTS092.
[146] E. Mortier, S. Jager, D. Gerdolle, A. Dahoun, La microscopie électronique à balayage environnementale : application à l'observation des tissus dentaires minéralisés, Actual. Odonto-Stomatol. (2011) 221–229. https://doi.org/10.1051/aos/2011305.
[147] R. Podor, X. Le Goff, T. Cordara, M. Odorico, J. Favrichon, L. Claparede, S. Szenknect, N. Dacheux, 3D-SEM height maps series to monitor materials corrosion and dissolution, Mater. Charact. 150 (2019) 220–228. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2019.02.017.
[148] 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.

[149] J.-F. Vigier, P.M. Martin, L. Martel, D. Prieur, A.C. Scheinost, J. Somers, Structural Investigation of $(U_{0.7}Pu_{0.3})O_{2-x}$ Mixed Oxides, Inorg. Chem. 54 (2015) 5358–5365. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b00392.
[150] J. Villermaux, Génie de la réaction chimique : conception et fonctionnement des réacteurs, Lavoisier, Paris, 1993.
[151] M. Lainet, B. Michel, J.-C. Dumas, M. Pelletier, I. Ramière, GERMINAL, a fuel performance code of the PLEIADES platform to simulate the in-pile behaviour of mixed oxide fuel pins for sodium-cooled fast reactors, J. Nucl. Mater. 516 (2019) 30–53. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.12.030.
[152] G. Giacchetti, C. Sari, Behavior of Molybdenum in Mixed-Oxide Fuel, Nucl. Technol. 31 (1976) 62–69. https://doi.org/10.13182/NT76-A31699.
[153] Y.K. Ha, J.G. Kim, Y.S. Park, S.D. Park, K. Song, Behaviors of molybdenum in UO_2 fuel matrix, Nucl. Eng. Technol. 43 (2011) 309.
[154] R.J. Parrish, X. Liu, A. Winston, J.M. Harp, A. Aitkaliyeva, Radial microstructural evolution in low burnup fast reactor MOX fuel, J. Nucl. Mater. 523 (2019) 182–188. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.06.009.
[155] S. Wu, Phase structure and adhesion in polymer blends: A criterion for rubber toughening, Polymer 26 (1985) 1855–1863. https://doi.org/10.1016/0032-3861(85)90015-1.
[156] S. Benito, G. Egels, A. Hartmaier, S. Weber, Statistical characterization of segregation-driven inhomogeneities in metallic microstructures employing fast first-order variograms, Mater. Today Commun. 34 (2023) 105016. https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.105016.
[157] A. Bouloré, L. Aufore, E. Federici, P. Blanpain, R. Blachier, Advanced characterization of MIMAS MOX fuel microstructure to quantify the HBS formation, Nucl. Eng. Des. 281 (2015) 79–87. https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2014.11.020.
[158] T. Hao, R.E. Riman, Calculation of interparticle spacing in colloidal systems, J. Colloid Interface Sci. 297 (2006) 374–377. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.10.014.
[159] K.S. Deepa, M.T. Sebastian, J. James, Effect of interparticle distance and interfacial area on the properties of insulator-conductor composites, Appl. Phys. Lett. 91 (2007) 202904. https://doi.org/10.1063/1.2807271.
[160] N. Dacheux, V. Brandel, M. Genet, Snythesis and properties of uranium chloride phosphate tetrahydrate : $UClPO_4.4H_2O$, New J Chem 19 (1995) 1029–1036. https://doi.org/1144-0546/95/10.
[161] L. Wang, Z. Wang, H. Yang, G. Yang, The study of thermal stability of the SiO_2 powders with high specific surface area, Mater. Chem. Phys. 57 (1999) 260–263. https://doi.org/10.1016/S0254-0584(98)00226-0.
[162] Y.B. Rao, R.B. Yadav, R.N. Swamy, B. Gopalan, S. Syamsundar, Determination of specific surface area of uranium oxide powders using differential thermal analysis technique, J. Therm. Anal. 44 (1995) 1439–1448. https://doi.org/10.1007/BF02549230.
[163] J. Martinez, N. Clavier, T. Ducasse, A. Mesbah, F. Audubert, B. Corso, N. Vigier, N. Dacheux, From uranium(IV) oxalate to sintered UO_2: Consequences of the powders' thermal history on the microstructure, J. Eur. Ceram. Soc. 35 (2015) 4535–4546. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.07.010.
[164] H. Xiao, C. Long, X. Tian, H. Chen, Effect of thorium addition on the thermophysical properties of uranium dioxide: Atomistic simulations, Mater. Des. 96 (2016) 335–340. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.02.019.
[165] P. Thévenaz, M. Unser, User-friendly semiautomated assembly of accurate image mosaics in microscopy, Microsc. Res. Tech. 70 (2007) 135–146. https://doi.org/10.1002/jemt.20393.
[166] L.E. Thomas, C.E. Beyer, L.A. Chariot, Microstructural analysis of LWR spent fuels at high burnup, J. Nucl. Mater. 188 (1992) 80–89. https://doi.org/10.1016/0022-3115(92)90457-V.
[167] 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.

[168] R. Bagheri, R.A. Pearson, Role of particle cavitation in rubber-toughened epoxies: II. Inter-particle distance, Polymer 41 (2000) 269–276. https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00126-3.
[169] T. Fukasawa, Y. Ozawa, F. Kawamura, Generation and Decomposition Behavior of Nitrous Acid during Dissolution of UO_2 Pellets by Nitric Acid, Nucl. Technol. 94 (1991) 108–113.
[170] F. Charlier, D. Canion, A. Gravinese, A. Magnaldo, S. Lalleman, G. Borda, E. Schaer, Formalization of the kinetics for autocatalytic dissolutions. Focus on the dissolution of uranium dioxide in nitric medium, EPJ Nucl. Sci. Technol. 3 (2017) 26. https://doi.org/10.1051/epjn/2017018.
[171] N. Dacheux, N. Clavier, J. Ritt, Behavior of thorium–uranium (IV) phosphate–diphosphate sintered samples during leaching tests. Part I – Kinetic study, J. Nucl. Mater. 349 (2006) 291–303.
[172] 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 UO_2 single crystals in nitric acid, Corros. Sci. 176 (2020) 109020. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.109020.
[173] J.Y. Park, O. Levenspiel, The crackling core model for the reaction of solid particles, Chem. Eng. Sci. 30 (1975) 1207–1214. https://doi.org/10.1016/0009-2509(75)85041-X.
[174] I. Sato, H. Furuya, T. Arima, K. Idemitsu, K. Yamamoto, Behavior of metallic fission products in uranium–plutonium mixed oxide fuel, J. Nucl. Mater. 273 (1999) 239–247. https://doi.org/10.1016/S0022-3115(99)00071-9.
[175] A.P. Tafti, A.B. Kirkpatrick, Z. Alavi, H.A. Owen, Z. Yu, Recent advances in 3D SEM surface reconstruction, Micron 78 (2015) 54–66. https://doi.org/10.1016/j.micron.2015.07.005.
[176] M.P. Echlin, T.L. Burnett, A.T. Polonsky, T.M. Pollock, P.J. Withers, Serial sectioning in the SEM for three dimensional materials science, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 24 (2020) 100817. https://doi.org/10.1016/j.cossms.2020.100817.
[177] A. Zankel, J. Wagner, P. Poelt, Serial sectioning methods for 3D investigations in materials science, Micron 62 (2014) 66–78. https://doi.org/10.1016/j.micron.2014.03.002.
[178] D.G. Lowe, Distinctive Image Features from Scale-Invariant Keypoints, Int. J. Comput. Vis. 60 (2004) 91–110. https://doi.org/10.1023/B:VISI.0000029664.99615.94.
[179] B. Schmid, J. Schindelin, A. Cardona, M. Longair, M. Heisenberg, A high-level 3D visualization API for Java and ImageJ, BMC Bioinformatics 11 (2010) 274. https://doi.org/10.1186/1471-2105-11-274.
[180] L.L. Bircumshaw, A.C. Riddiford, Transport control in heterogeneous reactions, Q. Rev. Chem. Soc. 6 (1952) 157–185. https://doi.org/10.1039/QR9520600157.
[181] M.P. Echlin, M. Straw, S. Randolph, J. Filevich, T.M. Pollock, The TriBeam system: Femtosecond laser ablation in situ SEM, Mater. Charact. 100 (2015) 1–12. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2014.10.023.
[182] M.P. Echlin, W.C. Lenthe, T.M. Pollock, Three-dimensional sampling of material structure for property modeling and design, Integrating Mater. Manuf. Innov. 3 (2014) 278–291. https://doi.org/10.1186/s40192-014-0021-9.
[183] D.J. Rowenhorst, L. Nguyen, A.D. Murphy-Leonard, R.W. Fonda, Characterization of Microstructure in Additively Manufactured 316L using Automated Serial Sectioning, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 24 (2020) 100819. https://doi.org/10.1016/j.cossms.2020.100819.
[184] J. Wu, Y. Yuan, S. Niu, X. Wei, J. Yang, Multiscale characterization of pore structure and connectivity of Wufeng-Longmaxi shale in Sichuan Basin, China, Mar. Pet. Geol. 120 (2020) 104514. https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2020.104514.
[185] F. Lemoine, O. Serot, P. Leconte, D. Bernard, The Isotopic Composition of Fission Gas Release from MOX and High Burnup UO_2 Fuel to Check the Fission Yield Database, in: Proc. 2014 Water React. Fuel Perform. Meet., 2014.

Références

[186] J. Lamontagne, Expérience NESTOR 3 : Examens post-irradiatoires destructifs de l'aiguille 110, 2014.

Résumé

Les combustibles d'oxydes mixtes d'uranium et de plutonium (MOX) de réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium (RNR-Na) présentent une microstructure hétérogène caractérisée par la présence de zones riches en plutonium. Ces zones résistent à la dissolution et compliquent le retraitement du combustible irradié. L'objectif de la thèse consiste à étudier l'effet de la présence de cette hétérogénéité sur la dissolution des combustibles MOX de RNR-Na irradiés.

Le travail de thèse se déroule en trois étapes. Tout d'abord, des simulations neutroniques, réalisées à l'aide du code PRODHEL, sont menées pour déterminer l'évolution de la microstructure sous irradiation. L'irradiation consomme le plutonium et réduit progressivement le nombre d'hétérogénéités. Cette évolution est caractérisée afin de déterminer un comportement à reproduire par des oxydes mixtes hétérogènes modèles $U_{1-x}Th_xO_2$. Ensuite, ces oxydes mixtes hétérogènes modèles sont fabriqués et caractérisés en vue de valider leur capaciter à reproduire le comportement visé. L'étude de caractérisation comprend les méthodes géostatistiques d'analyse de l'hétérogénéité introduites dans l'étape précédente.

Enfin, des expériences de dissolution aux échelles macroscopique et microscopique sont réalisées sur les matériaux hétérogènes modèles validés. L'étude macroscopique révèle une dissolution préférentielle des zones riches en uranium, la production de résidus insolubles par les zones riches en thorium, ainsi qu'une dissolution significative en profondeur des échantillons. À l'échelle microscopique, des études de reconstruction en 3D approfondissent la compréhension des phénomènes de dissolution en profondeur. Ces études ouvrent la voie à une évaluation quantitative de l'impact des phénomènes microscopiques sur l'évolution macroscopique d'oxydes mixtes d'actinides au cours de leur dissolution.

Abstract

Mixed uranium and plutonium oxide fuels (MOX) in sodium-cooled fast neutron reactors (SFR) exhibit a heterogeneous microstructure characterized by the presence of plutonium-rich zones. These zones are resistant to dissolution and complicate the reprocessing of irradiated fuel. The aim of the thesis is to investigate the effect of the presence of this heterogeneity on the dissolution of irradiated MOX fuels in SFR.

The thesis work unfolds in three stages. Firstly, neutron simulations, conducted using the PRODHEL code, are carried out to determine the evolution of the microstructure under irradiation. Irradiation consumes plutonium and gradually reduces the number of heterogeneities. This evolution is characterized to establish a behavior to be replicated by $U_{1-x}Th_xO_2$ heterogeneous mixed oxide models. Subsequently, heterogeneous mixed oxide models are manufactured and characterized to validate their ability to reproduce the desired behavior. The characterization study includes the geostatistical methods introduced in the previous stage for analyzing the heterogeneity.

Finally, dissolution experiments at macroscopic and microscopic scales are conducted on validated heterogeneous model materials. The macroscopic study reveals preferential dissolution of uranium-rich zones, the production of insoluble residues by thorium-rich zones, as well as significant dissolution deep within the samples. At the microscopic scale, 3D reconstruction studies deepen the understanding of deep dissolution phenomena. These studies pave the way for a quantitative evaluation of the impact of microscopic phenomena on the macroscopic evolution of actinide mixed oxides during their dissolution.