

Ce chapitre est une introduction visant à resituer le contexte de l'étude et ne constitue pas un chapitre bibliographique. La bibliographie sera intégrée dans le corps du manuscrit au fur et à mesure des besoins.

Ici seront d'abord présentés le cycle du combustible nucléaire et le concept du stockage géologique du combustible en France. La seconde partie détaillera les deux grands types de combustibles nucléaires étudiés dans cette thèse. Enfin la dernière partie sera consacrée aux mécanismes d'altération des combustibles dans différentes conditions en lien avec l'environnement, et présentera également les objectifs de cette thèse et la structure du manuscrit.

1. GENERALITES SUR LE CYCLE DU COMBUSTIBLE NUCLEAIRE

1.1. Le cycle du combustible nucléaire en France

A sa sortie du réacteur et après un entreposage en piscine de quelques années visant à le refroidir, le combustible nucléaire irradié peut emprunter deux filières différentes : le retraitement ou le stockage direct (Figure I-1).

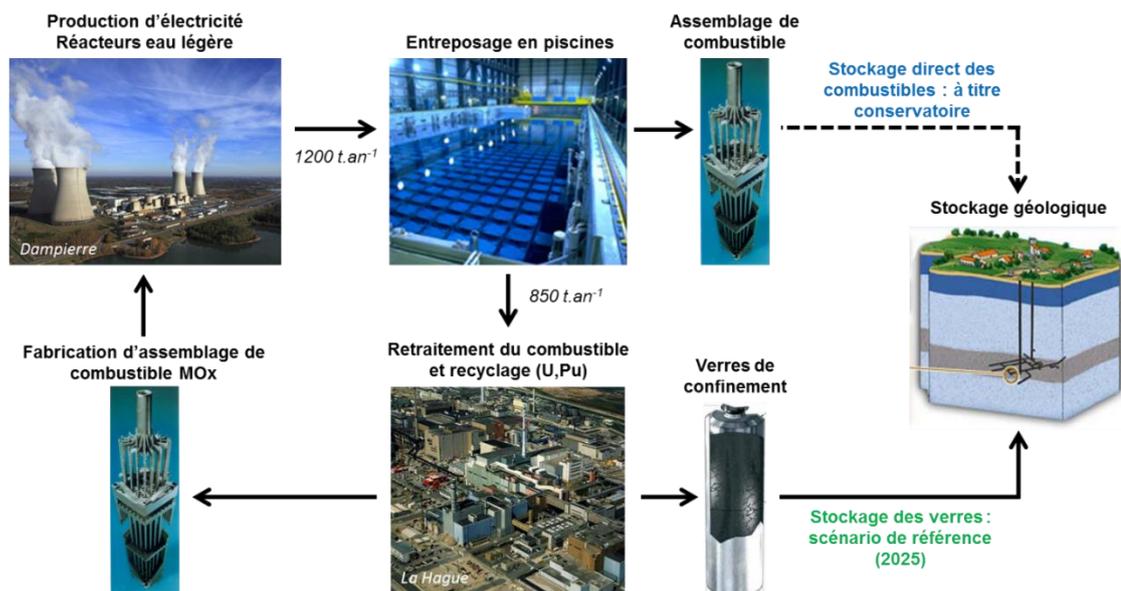


Figure I-1 : Schéma du cycle du combustible nucléaire en France.

Le retraitement vise à recycler la part importante de matières valorisables (95% d'uranium et 1% de plutonium) contenue dans le combustible UOx irradié afin de refabriquer du combustible : il s'agit du cycle fermé. Le retraitement est réalisé selon le procédé PUREX qui consiste d'abord à séparer U et Pu des autres produits et actinides, puis à séparer U de Pu. L'uranium et le plutonium vont servir à fabriquer un

nouveau combustible appelé MOx (mélange d'oxydes), ^{239}Pu remplaçant ^{235}U en tant que matière fissile. Les actinides mineurs, produits de fission et produits d'activation sont considérés comme déchets et sont vitrifiés et envoyés en entreposage. Après leur entreposage, ces verres de confinement sont destinés à un stockage géologique.

La seconde option, qui correspond au cycle ouvert, est de ne pas retraiter le combustible UOx irradié mais de le considérer comme un déchet ultime. Le combustible irradié est alors directement destiné au stockage géologique après la période d'entreposage. Cette option peut également s'appliquer pour les combustibles MOx qui ne sont actuellement pas recyclés car l'utilisation de combustibles fabriqués à partir de combustible MOx recyclé nécessiterait la construction de centrales nucléaires d'un autre type (génération IV) actuellement à l'étude.

En France, la solution de référence est le retraitement du combustible irradié qu'il s'agisse du combustible UOx ou MOx. Cependant, le stockage direct du combustible en couche géologique profonde est également étudié dans le cadre du projet COSTO (COlis en STOckage) afin de s'assurer que le concept de stockage français (Cigéo) soit compatible avec le combustible irradié dans le cas où celui-ci serait un jour considéré comme un déchet. Notons que certains pays comme la Suède ou la Finlande ont choisi le stockage direct du combustible comme solution de référence. D'autres comme la Belgique et la Suisse l'envisagent comme solution possible.

1.2. Le concept français du stockage direct des combustibles

En France, le site de stockage retenu par l'Agence Nationale de gestion des Déchets Radioactifs (ANDRA) se situe dans l'Est de la France, à la limite de la Meuse et de la Haute-Marne. Plus particulièrement, la couche géologique choisie pour recevoir les colis de déchets est la couche d'argilites du Callovo-Oxfordien (COx). D'une épaisseur de 130 m avec un pendage pratiquement nul, cette couche de roche argileuse s'est formée il y a 155 millions d'années et se situe aujourd'hui entre 400 et 600 m de profondeur. Minéralogiquement, les argilites du COx sont constituées principalement d'argiles (illites/smectites), de carbonates et de quartz. Elles contiennent également de faibles pourcentages de pyrite et de matière organique qui témoignent des conditions réductrices du milieu, et les carbonates régulent en partie le pH.

Le concept de stockage français du combustible irradié, détaillé dans le Dossier 2005 [1], consiste à placer les assemblages de combustible à l'intérieur d'un conteneur en acier non allié (acier au carbone P235) introduit ensuite dans une alvéole (tunnel de 45 m de long) creusée dans la roche de la couche géologique choisie. Les conteneurs sont dimensionnés de façon à garantir l'étanchéité pour au moins 10000 ans afin d'empêcher l'arrivée de l'eau au contact du combustible pendant la

phase thermique. Ceci permet de réduire l'influence de la température sur la physico-chimie des radionucléides dans l'environnement. Une alvéole peut recevoir 3 à 4 conteneurs séparés par des intercalaires pour prévenir les problèmes de chaleur et le risque de criticité, et les colis sont entourés d'une barrière ouvragée en argile gonflante les séparant ainsi de la roche hôte.

Les colis dégagent une importante quantité de chaleur due aux décroissances radioactives qui continuent à se produire pendant des milliers d'années, et la température est le paramètre qui peut potentiellement perturber le plus le milieu de stockage. Il a été montré expérimentalement que les argiles du site de stockage ne subissaient pas de transformation minéralogique prépondérante si la température et la durée de la phase thermique n'étaient pas trop importantes. Les installations du stockage ont donc été dimensionnées afin que la température ne dépasse pas 90°C. Ce dimensionnement permet que la chaleur dégagée par le combustible ait un effet très limité voire nul sur les propriétés de l'argillite, n'induit pas de transformation minéralogique importante, et n'affecte pas l'efficacité du stockage. Les concepts présentés dans cette section sont ceux de 2005, cependant l'Andra poursuit ses études en vue d'une optimisation des concepts de stockage et de leur actualisation au fur et à mesure des avancées scientifiques et technologiques.

2. LE COMBUSTIBLE NUCLEAIRE EN SORTIE DE REACTEUR

2.1. Deux types de combustibles : UOx et MOx

Deux types de combustible différents sont étudiés dans cette thèse. Il s'agit des combustibles appelés UOx et MOx dont les principales caractéristiques sont présentées ci-après.

Le combustible UOx est fabriqué à partir d'une poudre de UO₂ enrichie en ²³⁵U (de 3 à 5 %) compactée et frittée à haute température (1973 °K) sous atmosphère réductrice Ar/H₂ pour obtenir les pastilles de UO₂. Ce procédé de fabrication confère au combustible UOx une microstructure homogène composée de grains de UO₂ d'une taille proche de la dizaine de microns jointifs et avec une faible porosité (Figure I-2). Cette matrice UO₂ contient des éléments (produits de fission, etc.) issus de l'irradiation en réacteur qui seront détaillés dans la section suivante. Sur le long terme comme dans le cas du stockage géologique, l'activité alpha de ce combustible devient dominante par rapport aux activités beta et gamma.

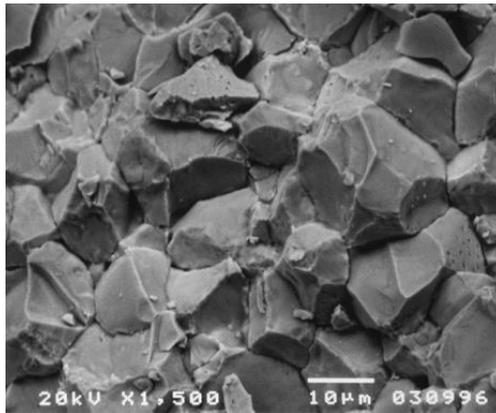


Figure I-2 : Micrographie MEB d'un combustible UOx montrant les grains de UO₂ mesurant une dizaine de microns [2].

Le combustible MOx est un combustible fabriqué à partir des matières valorisables issues du retraitement des combustibles UOx. En effet, en sortie de réacteur, le combustible UOx contient une part importante de matières valorisables : 95% d'uranium et 1% de plutonium. Le retraitement consiste donc à séparer :

- l'uranium et le plutonium qui serviront à re-fabriquer du combustible ;
- les actinides mineurs, produits de fission et produits d'activation qui seront vitrifiés et envoyés en entreposage puis en stockage géologique.

Le retraitement du combustible a lieu environ 4 ans après sa sortie du réacteur : les assemblages sont d'abord placés dans la piscine de désactivation sur le site de la centrale pendant 1 à 2 ans, puis transférés à l'usine de retraitement et entreposés en piscine pendant 2 ans au minimum. Après la période d'entreposage visant à refroidir les assemblages, ceux-ci sont cisailés, puis les tronçons de crayon (gaine + combustible) sont dissouts dans de l'acide nitrique. Les morceaux de gaine ou produits insolubles sont séparés du liquide par centrifugation. L'extraction de U et Pu est ensuite effectuée suivant le procédé PUREX qui consiste d'abord à séparer U et Pu des autres produits et actinides, puis à séparer U de Pu. L'uranium et le plutonium vont servir à fabriquer un nouveau combustible appelé MOx (mélange d'oxydes), le ²³⁹Pu remplaçant le ²³⁵U en tant que matière fissile.

Le procédé de fabrication du MOx MIMAS (Micronization of a MASTer blend) lui confère une microstructure différente de celle des combustibles UOx. Le fait de mélanger deux poudres (UO₂ et PuO₂) donne naissance à une microstructure hétérogène contenant des amas enrichis en Pu (Figure I-3). En effet, thermodynamiquement la solution solide (U_{1-x},Pu_x)O₂ peut se former ; en revanche sa cinétique de formation est trop lente pour qu'elle se forme complètement. La microstructure du combustible MOx MIMAS présente ainsi trois zones différentes :

- la matrice composée de grains de UO₂ contenant seulement 2,7 % de Pu ;
- les amas de plutonium contenant 20,2 % de Pu ;
- la zone d'enrobage contenant une quantité de Pu intermédiaire d'environ 7,3 %.

La zone d'enrobage est observée pour les combustibles MOx MIMAS dits ADU ou TU2, c'est-à-dire fabriqués à partir d'une poudre de UO_2 obtenue par atomisation-séchage d'une suspension de diuranate d'ammonium, qui sont la référence de l'usine de fabrication MELOX.

Ce combustible présente également une activité plus forte que celle des UOx due à la présence du plutonium. Une des problématiques concernant le MOx MIMAS est d'évaluer les effets de cette structure hétérogène et de cette activité plus forte sur l'altération du combustible.

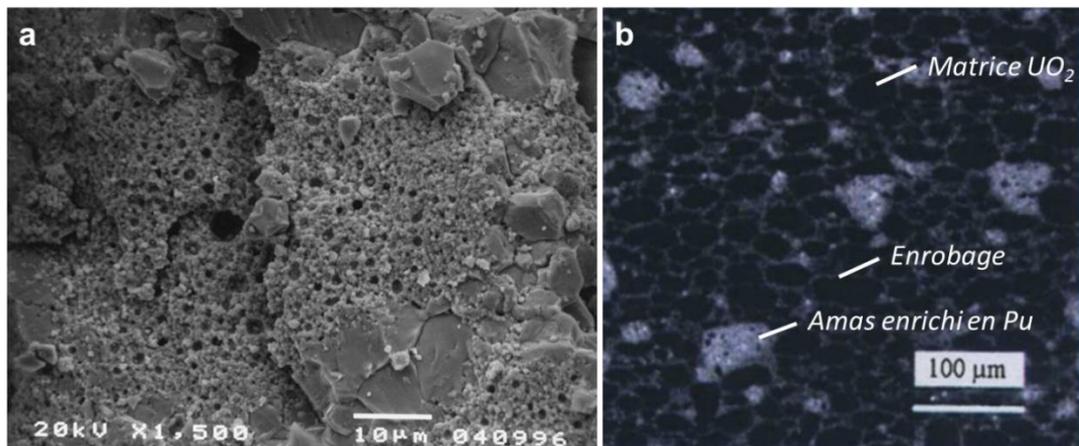


Figure I-3 : Microstructure d'un combustible MOx MIMAS : a) micrographie MEB montrant un amas enrichi en Pu restructuré après irradiation en réacteur [3]; b) cartographie de la répartition en Pu à la microsonde électronique [4] (forte teneur en Pu = blanc). Amas : contiennent 20,2% de Pu soit environ 40% du Pu total. Enrobage : contient 7,3% de Pu soit environ 45% du Pu total. Matrice : contient 2,7% de Pu soit environ 15% du Pu total.

2.2. Irradiation du combustible en réacteur nucléaire

Lors de son irradiation dans le cœur du réacteur, le combustible (UOx ou MOx) va subir des modifications physico-chimiques importantes qu'il est essentiel de prendre en compte dans l'étude de l'évolution du combustible sur le long terme.

La structure du combustible va être fortement modifiée avec principalement :

- l'apparition de fissures radiales (Figure I-4a) ;
- le gonflement du combustible et le comblement du jeu oxyde-gaine (Figure I-4a) ;
- l'apparition d'une zone de rim : restructuration du combustible du fait de l'accumulation de dommages et des produits de fission en périphérie des pastilles de UO_2 pour les hauts taux de combustion ($> 47 \text{ GWj.t}^{-1}$) (Figure I-4b). Elle est repérable par la diminution de la taille des grains (proche du micron) et la porosité plus élevée. Cette microstructure est aussi observable

dans les amas enrichis en Pu dans les combustibles MOx du fait d'un taux de fission local plus important (Figure I-3a).

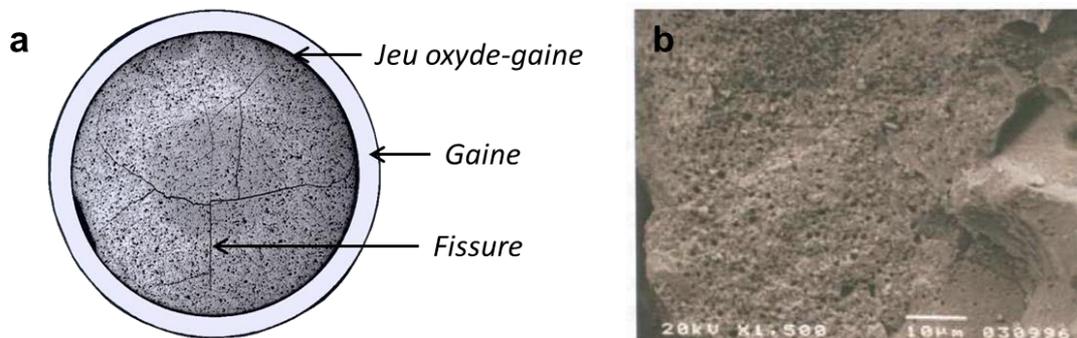


Figure I-4 : Modifications de la structure du combustible après irradiation : a) apparition de fissures et comblement du jeu oxyde-gaine, b) zone de rim en périphérie des pastilles de UO₂ (micrographie MEB) [2].

Parallèlement, le combustible subit des modifications chimiques dues aux réactions nucléaires se produisant au cours de l'irradiation. Les éléments composant le combustible à la sortie du réacteur peuvent être répartis en six principales familles selon leur position dans la classification périodique et leur état chimique dans le combustible :

- les actinides : Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf ;
- les lanthanides : La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho ;
- les précipités d'oxydes : Zr, Nb, Rb, Cs, Sr, Ba ;
- les précipités métalliques : Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te ;
- les gaz et éléments volatiles : Br, Kr, I, Xe, Cs ;
- les métalloïdes : Ge, As, Se.

La répartition massique de ces six groupes d'éléments est donnée dans le Tableau I-1 pour les combustibles UOx et MOx et pour deux temps de refroidissement. De plus, ces éléments sont répartis dans diverses zones du combustible en relation avec sa structure (Figure I-5) :

- la gaine : contient Zr et des produits d'activation tels que C ou Cl ;
- le gap (jeu oxyde-gaine), le plénum (espacement aux extrémités du crayon) et les fissures : contiennent des gaz de fission (Kr, Xe) et des éléments volatils (Se, Sn, I, Cs) ;
- les joints de grains : des bulles de gaz de fission, des précipités métalliques (Tc, Ru, Pd, ...) et d'oxydes (Zr, ...), et des éléments volatils (I, Cs) s'y accumulent pendant l'irradiation ;
- les grains de la matrice : ils contiennent les actinides, les produits de fission (PF) dissous dans la matrice (terres rares, oxydes ...) ou dans des inclusions métalliques.

Tableau I-1 : Distributions massiques des principaux groupes d'éléments dans deux types de combustibles irradiés (UOx et MOx irradiés à 60 GWj.t⁻¹) 2 ans et 50 ans après déchargement du réacteur [5].

Type de combustible		UOx (60 GWj.t ⁻¹)		MOx (60 GWj.t ⁻¹)	
Temps de refroidissement (années)		2	50	2	50
Distributions massiques dans le combustible (% massiques excluant l'oxygène)	Actinides	93,78	93,78	93,86	93,86
	Lanthanides	1,86	1,86	1,692	1,692
	Précipités d'oxydes	1,606	1,609	1,398	1,401
	Précipités métalliques	1,679	1,679	2,055	2,055
	Gaz et éléments volatils	1,066	1,063	0,987	0,985
	Métalloïdes	0,00961	0,00961	0,00748	0,00748

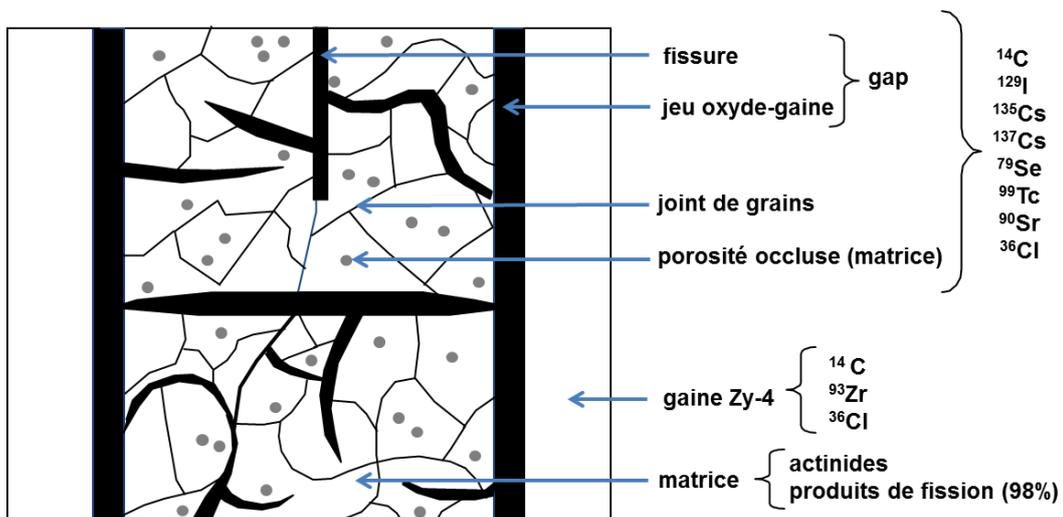


Figure I-5 : Microstructure et répartition des éléments dans le combustible irradié : schéma en coupe longitudinale d'un tronçon de combustible.

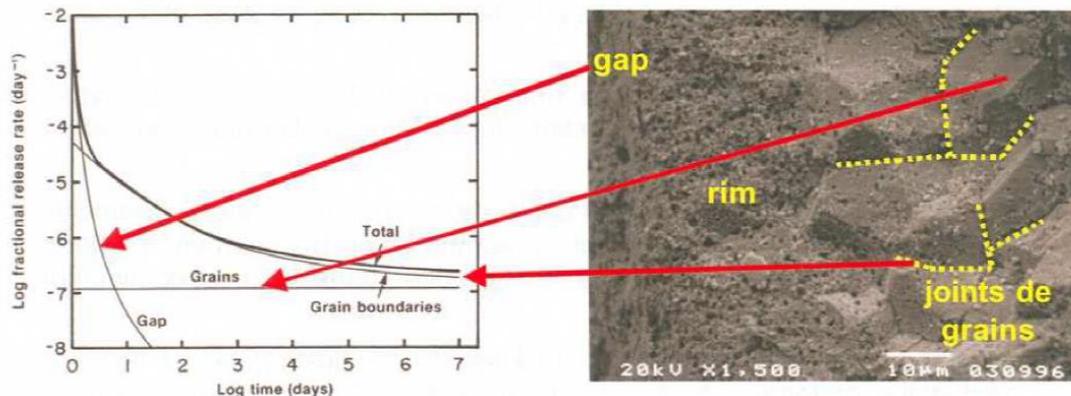
Cette structure et cette chimie particulières sont à l'origine de différents types de relâchements en radionucléides en solution lors du contact entre le combustible et l'eau (Figure I-6).

Les vides (= gap) vont être à l'origine de relâchements en solution très rapides lors de l'immersion du combustible. Au niveau des joints de grains, les relâchements vont être également assez rapides mais un peu plus étalés dans le temps que les relâchements des gaps. Les relâchements des vides sont plus rapides que ceux des joints de grains car ils dépendent de l'accessibilité de l'eau dans les espaces libres. Enfin, la matrice (c'est-à-dire les grains) va présenter des relâchements plus faibles et continus au cours du temps.

Les relâchements en radionucléides aux gaps et aux joints de grains sont à l'origine de l'inventaire en radionucléides dit labile car relâché très tôt lors de la lixiviation sous eau, soit instantanément à l'échelle du stockage géologique. L'ampleur du

relâchement labile dépend de l'historique thermique du combustible et en particulier de sa puissance linéique. L'inventaire relâché par la matrice dépend quant à lui des mécanismes de dissolution du combustible.

Ce travail de thèse porte uniquement sur l'altération de la matrice $(U,Pu)O_2$ (et des amas enrichis en Pu dans le MOx) des combustibles UOx et MOx et ne prend pas en compte la fraction labile, c'est pourquoi le combustible subira une étape de préparation visant à évacuer l'inventaire labile.



3. ALTERATION DU COMBUSTIBLE EN CONDITIONS ENVIRONNEMENTALES

3.1. Radiolyse de l'eau sous irradiation

Lorsqu'elle est soumise à une irradiation (alpha, beta ou gamma) telle que celle provenant d'un combustible, la molécule d'eau se décompose en nouvelles espèces chimiques selon un mécanisme appelé radiolyse. La radiolyse de l'eau conduit, via un grand nombre de réactions chimiques (acido-basique ou redox), à la production de nombreuses espèces de natures différentes dont les principales sont listées ci-dessous :

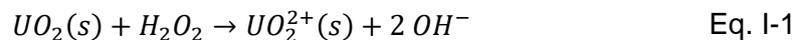
- produits radicalaires : $e^-(aq)$, H^\bullet , OH^\bullet , HO_2^\bullet , O^\bullet , $O_2^{\bullet-}$, $O_3^{\bullet-}$;
- produits ioniques : H^+ (ou H_3O^+), OH^- , HO_2^- , O_2^{2-} ;
- produits moléculaires : H_2O , H_2 , H_2O_2 , O_2 , O_3 .

Au total, autant d'espèces oxydantes que d'espèces réductrices sont produites. Cependant, ces espèces sont très réactives et la plupart sont rapidement consommées, en particulier les radicaux et les ions. Ces derniers font l'objet d'études spécifiques et il apparaît que les espèces moléculaires comme H_2O_2 sont les plus

importantes vis-à-vis du mécanisme de la dissolution oxydante de UO_2 [7] détaillé dans le paragraphe suivant.

3.2. Dissolution oxydante de la matrice du combustible

Lors du stockage géologique, après dégradation du conteneur en acier par corrosion, le combustible se trouvera au contact de l'eau porale du site de stockage. L'irradiation provenant du combustible entraîne alors la radiolyse de l'eau du COx se trouvant au contact de celui-ci. Dans le cas du stockage géologique, l'irradiation sera majoritairement alpha et impactera une couche d'eau de 40 μm d'épaisseur autour du combustible correspondant au parcours moyen des particules alpha dans l'eau. Comme expliqué précédemment, la radiolyse de l'eau provoque la formation d'espèces oxydantes. Ainsi, même si le COx est un milieu réducteur, des conditions oxydantes peuvent apparaître localement autour du combustible et induire son altération selon le mécanisme de la dissolution oxydante (Figure I-7). En effet, les espèces oxydantes produites par radiolyse, et en particulier H_2O_2 , peuvent oxyder $U(IV)$ de la matrice UO_2 en $U(VI)$. Or, $U(VI)$ produit en milieu oxydant est beaucoup plus soluble dans l'eau que $U(IV)$ qui stable en milieu réducteur, notamment en présence de forts complexants de l'uranium tels que HCO_3^- , OH^- , etc. La matrice du combustible se dissout alors, libérant également en solution les radionucléides (RN) qu'elle contient :



Enfin, l'uranium et les RN peuvent re-précipiter sous forme de phases secondaires lorsque la saturation par rapport à une phase est atteinte et si la cinétique le permet.

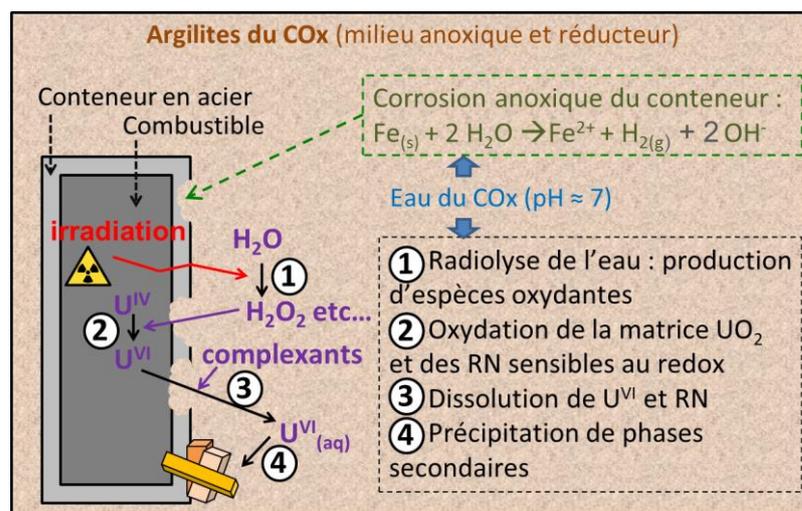


Figure I-7 : Mécanisme de la dissolution oxydante du combustible après corrosion du conteneur de stockage en acier (adapté de Poinssot et al. [8]).

3.3. Influence des conditions environnementales sur la dissolution oxydante

Les conditions physico-chimiques particulières du site de stockage sont susceptibles d'avoir une influence sur le mécanisme d'altération sous eau du combustible présenté précédemment (Figure I-7).

Etant donné que d'autres pays ont choisi le stockage direct des combustibles UOx, les études d'altération de combustible UOx en conditions environnementales sont nombreuses dans la littérature.

Dans des eaux simples, l'oxydation de la surface mène au relâchement d'uranium en solution selon le mécanisme de la dissolution oxydante et peut conduire à une précipitation de phase secondaire d'uranyle comme la schoepite. Les vitesses de dissolution de la matrice sont plus faibles en milieu réducteur qu'en milieu oxydant. Par exemple, l'étude de Rollin et al. [9] sur du combustible irradié montre une vitesse de dissolution 1000 fois plus rapide en milieu oxydant qu'en milieu réducteur. En conditions réductrices (qui sont les conditions du site de stockage), l'étude de Bruno et al. [10] sur UO₂ indique une vitesse de dissolution faible de l'ordre de 10⁻¹² mol.m⁻².s⁻¹ entre pH 7 et 11, tandis que l'étude menée par Rollin et al. [9] sur du combustible UOx irradié présente une vitesse de dissolution encore un peu plus faible de l'ordre de 10⁻¹³ mol.m⁻².s⁻¹.

Les anions peuvent avoir une influence sur la dissolution de UO₂. En particulier, les ions carbonates à leur teneur classiquement observée dans l'environnement (~10⁻³ M) ont la capacité d'augmenter la dissolution oxydante [11] :

- en l'absence de carbonates : des dépôts des produits de corrosion peuvent s'accumuler en surface ralentissant ainsi la dissolution ;
- à faible concentration en carbonates (<10⁻³ mol.L⁻¹) : la présence de carbonates permet d'augmenter la solubilité de UO₂²⁺ et empêche ainsi le dépôt des produits de corrosion sur la surface ;
- à une concentration intermédiaire en carbonates (de 10⁻³ à 10⁻¹ mol.L⁻¹) : les carbonates accélèrent la dissolution par formation d'espèces de surface intermédiaires ;
- à forte concentration en carbonates (>10⁻¹ mol.L⁻¹) : une phase de type UO₂CO₃ peut précipiter en surface et limiter la dissolution.

L'influence d'autres eaux que celle du Callovo-Oxfordien a été étudié [12] [13] [14]. Par exemple, Ollila [14] a étudié la dissolution de SIMFUEL (un simulant de combustible irradié) dans une eau granitique synthétique en conditions anoxiques. Les résultats semblent indiquer le relâchement de l'uranium suivi de sa (co)précipitation et suggèrent que des phénomènes de sorption, de précipitation ou la présence de colloïdes jouent un rôle important dans les conditions de ces expériences. Rondinella & Matzke [15] ont également étudié la dissolution de SIMFUEL dans une eau granitique en présence d'un monolithe de granite (atmosphère Ar, T = 200 °C). Ils indiquent une inhibition de la dissolution par rapport

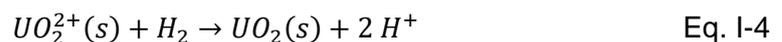
à l'altération en eau pure sous air et la présence d'alumino-silicates sur la surface du SIMFUEL.

De nombreuses études ont également rapporté un effet du fer sur la chimie de l'uranium. Par exemple, l'uranium peut s'adsorber à la surface des produits de corrosion du fer susceptibles de se former dans les conditions physico-chimiques du stockage tels que la goethite [16] [17] [18] ou la magnétite [19] [20] [21]. Il a aussi été mis en évidence que Fe(II) peut réduire, à la surface des matériaux, U(VI) en U(IV) moins soluble [19] [20] [21]. Amme et al. ont montré qu'en présence de Fe(II), celui-ci contrôle la dissolution de UO_2 [22]. Comme les auteurs précédents, ils ont observé que non seulement Fe(II) peut réduire U(VI) en U(IV), mais une autre réaction redox dans laquelle Fe(II) consomme l'espèce radiolytique oxydante H_2O_2 peut avoir lieu. Notons que Fe(II) peut également consommer d'autres espèces oxydantes issues de la radiolyse de l'eau comme par exemple OH^\bullet [23].

Plusieurs études ont aussi montré l'inhibition de la dissolution de UO_2 en présence de H_2 [24] [25] [26]. Le dihydrogène dégagé par la corrosion du fer est en quantité suffisante pour passer en solution sous forme de $H_2(aq)$. $H_2(aq)$ habituellement inerte en-dessous de $100^\circ C$ peut être activé en présence d'une surface catalytique pouvant être $UO_2(s)$ [27]. $H_2(aq)$ est réducteur et peut réagir avec les espèces radiolytiques oxydantes comme $H_2O_2(aq)$:



Ces espèces ne participeront donc plus à la dissolution oxydante de $UO_2(s)$. Parallèlement, $H_2(aq)$ peut aussi réduire U(V) en U(IV) à la surface de $UO_2(s)$ évitant l'oxydation de l'uranium en U(VI) et donc son passage en solution sous forme de complexes carbonatés de U(VI) [24] :



Toutes ces études ont conduit à la proposition de mécanismes d'altération de combustible UO_x sous conditions environnementales comme par exemple celui proposé par Ewing (Figure I-8).

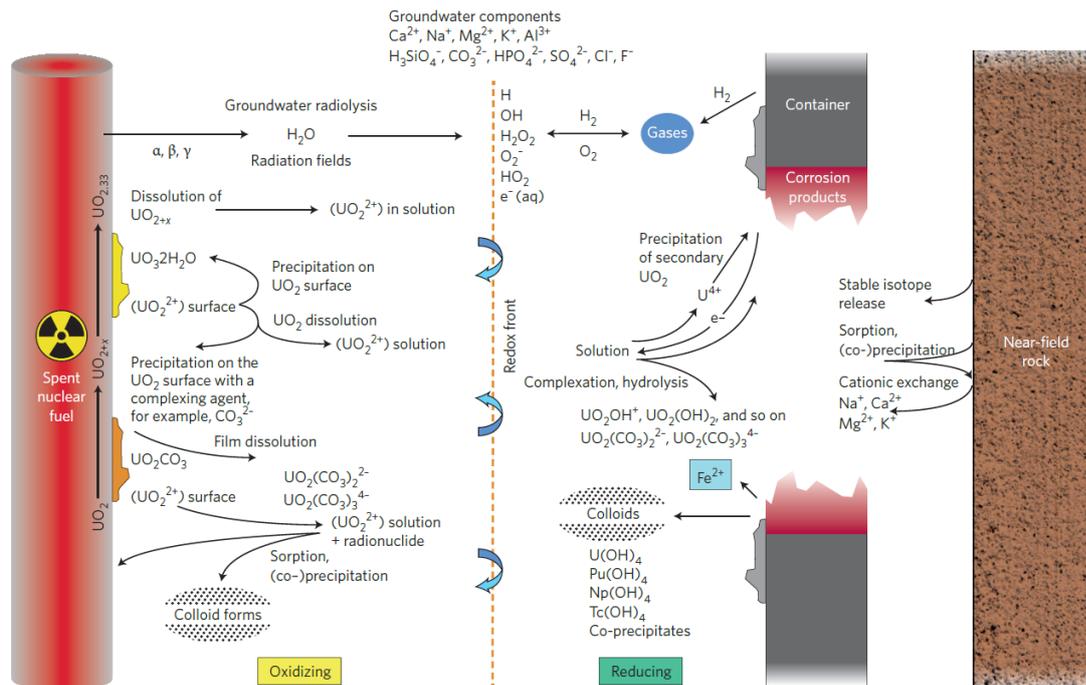


Figure I-8 : Schéma de l'altération de combustible irradié et des mécanismes contrôlant la concentration des radionucléides en solution dans l'environnement proche du combustible incluant l'eau porale, le conteneur de stockage corrodé, le matériau de comblement (si présent) et la roche hôte [28]. Cette figure suppose des conditions oxydantes ou que la radiolyse de l'eau a provoqué des conditions oxydantes près de la surface du combustible.

D'autre part, même s'il est supposé que le comportement du combustible MOx devrait être similaire à celui des combustibles UOx [28], très peu d'études en conditions environnementales sont disponibles sur ce type de matériau.

Des études en eau pure et à température ambiante ont été menées [29] [30]. Jégou et al. [30] ont observé la précipitation de peroxyde d'uranium comme phase secondaire et ont montré que les amas enrichis en Pu sont peu oxydés.

Glatz et al. [31] ont étudié la dissolution du MOx en présence de granite (sous forme de poudre). Ils ont montré que le granite permettait de diminuer la quantité de produits de fission et d'actinides lixiviés, probablement en raison de la présence de fer dans le granite, mais ils ne donnent pas de vitesse de dissolution.

L'influence de H₂ sur la dissolution du MOx a également été étudiée [32]. Dans cette étude, des fragments de MOx irradié ont été lixiviés dans une solution de NaCl à 10 mM + NaHCO₃ à 2 mM en présence de H₂(aq) et à température ambiante. La présence de H₂ en solution permettait de diminuer l'oxydation et la dissolution du MOx. Ces auteurs indiquent également que la dissolution concerne principalement la matrice UO₂ et que les amas enrichis en Pu sont peu corrodés.

3.4. Objectifs de la thèse et méthodologie

L'objectif de cette thèse est d'étudier le comportement de la matrice des combustibles UOx et MOx dans les conditions du site de stockage géologique français. De nombreuses études ont été réalisées dans d'autres pays concernant l'influence de l'environnement sur l'altération des combustibles UOx. Cependant, il est important de connaître le comportement du combustible UOx dans les conditions spécifiques du site de stockage géologique français. Parallèlement, peu d'études ont été menées sur les combustibles MOx. Un des objectifs de cette thèse est donc d'acquérir plus de données sur la dissolution des MOx et en particulier de mieux appréhender les mécanismes d'altération en lien avec l'hétérogénéité de ce matériau. Il s'agit ensuite d'intégrer l'influence de l'environnement sur l'altération du combustible MOx (irradié ou non) dans les conditions du site de stockage géologique français.

Dans nos conditions de stockage géologique, deux phénomènes s'affrontent :

- d'une part la production d'espèces oxydantes par radiolyse qui peut induire la dissolution oxydante du combustible ;
- d'autre part la chimie du COx (milieu anoxique et réducteur) et des espèces électro-actives telles que le fer ou H₂ issues de la corrosion du conteneur en acier qui peuvent imposer des conditions réductrices et limiter la dissolution de UO₂.

L'enjeu est donc de déterminer quel est le phénomène prépondérant contrôlant le comportement du combustible dans nos conditions de stockage géologique.

Pour cela, l'effet de l'eau du COx ainsi que l'effet du fer sur la dissolution oxydante des combustibles UOx et MOx sont étudiés à l'aide d'expériences de lixiviation en mode statique (batch) réalisées sous différentes conditions : en eau carbonatée, en eau du COx, en eau du COx en présence de fer. Les effets de l'hydrogène et de la température ne seront pas traités dans cette thèse mais restent des perspectives. Les expériences ont été réalisées avec des pastilles de UO₂ dopées au plutonium (pour la simulation de la radiolyse alpha à la surface d'un combustible à différentes échéances de temps : 50 ans et 10000 ans de stockage), des pastilles de MOx non irradiées et du combustible MOx irradié. Lors des expériences, la chimie de la solution a été suivie au cours du temps, et à l'issue de la lixiviation des techniques ont été mises en œuvre pour la caractérisation des surfaces des combustibles et des matériaux d'environnement (MEB-EDS, spectroscopie Raman). Toutes les expériences, analyses et caractérisations se sont déroulées en boîtes à gants ou en caissons blindés avec les difficultés inhérentes au travail avec des matériaux radioactifs.

Un modèle géochimique CHESS-HYTEC permettant de représenter les principaux mécanismes mis en jeu a également été développé (pour les combustibles UOx). Ce modèle combine les approches cinétiques et thermodynamiques et il est compatible avec les codes de modélisation des matériaux d'environnement et de migration des radionucléides dans le champ proche d'un stockage. A terme, le but est de disposer

de modèles permettant de rendre compte des principaux mécanismes et interactions avec l'environnement que ce soit pour les combustibles UOx ou MOx.

Ainsi, les chapitres II et III suivants présenteront d'une part les matériaux utilisés et les méthodes expérimentales mises en œuvre, et d'autre part le modèle géochimique développé. Les résultats seront ensuite présentés dans un premier temps pour le combustible UOx dans le chapitre IV, puis pour le combustible MOx dans le chapitre V. Enfin, les résultats concernant ces deux matériaux seront mis en relation dans la discussion générale qui présentera également les principales conclusions de cette étude et les perspectives de recherche possibles.