

**V. ALTERATION DES  
COMBUSTIBLES MOx MIMAS  
EN CONDITIONS  
ENVIRONNEMENTALES**



## 1. INTRODUCTION

Ce chapitre fait suite à celui concernant l'altération en conditions environnementales de différents  $UO_2$  dopés en émetteurs alpha mais se concentre sur un autre type de matériau : le combustible MOx MIMAS non irradié ou irradié en réacteur nucléaire. Une matrice expérimentale similaire à celle développée pour les  $UO_2$  dopés en émetteurs alpha a été développée pour les combustibles MOx afin de pouvoir ultérieurement comparer les comportements de ces deux matériaux.

Des expériences de lixiviation ont donc été menées en conditions environnementales d'une part avec du MOx 7% et d'autre part avec du MOx 47, et les résultats sont présentés séparément pour ces deux matériaux.

Ainsi, la première partie traite des résultats obtenus sur le combustible non irradié MOx 7% qui constitue une première approche dans l'étude des combustibles MOx car c'est un système plus simple contenant seulement U, Pu et Am. De plus, il a l'avantage de présenter seulement une irradiation alpha permettant de faire le lien avec les conditions du stockage géologique (même si cette irradiation est supérieure à celle attendue). Les expériences de lixiviations de MOx 7% ont été menées dans différents milieux en suivant une démarche de complexification progressive : en eau carbonatée, puis en eau synthétique du COx, et finalement en eau synthétique du COx en présence de fer métal.

La seconde partie du chapitre présentera les résultats issus des expériences avec le combustible irradié MOx 47 qui constitue le matériau réel mais présente une activité beta/gamma significative non représentative de l'absence d'irradiation beta/gamma attendue en stockage géologique. L'influence du fer sur la dissolution oxydante en eau synthétique du COx sera en particulier étudiée pour déterminer si les mécanismes d'altération sont similaires entre le MOx 7% et le MOx 47.

## 2. ALTERATION DES COMBUSTIBLES MOX MIMAS 7% NON IRRADIES EN REACTEUR NUCLEAIRE

Cette première partie présente les résultats des expériences de lixiviation réalisées avec des pastilles de MOx 7% selon les protocoles décrits dans le chapitre II.

L'état initial des pastilles de MOx 7% avant leur utilisation pour les expériences de lixiviation est d'abord brièvement présenté grâce aux résultats des pré-lixiviations en eau carbonatée. Les résultats des expériences de lixiviation réalisées sont ensuite détaillés en complexifiant peu à peu le milieu de lixiviation :

- en eau carbonatée,
- en eau synthétique du COx,
- en eau synthétique du COx en présence de fer.

L'influence de l'environnement sur la dissolution oxydante sera ainsi mise en évidence. De plus, cet ensemble d'expériences de lixiviation est le même que celui mené sur les UO<sub>2</sub> 50 ans dans le chapitre IV, ce qui permettra également de comparer les comportements de ces deux matériaux.

### 2.1. Etat initial des pastilles de MOx 7%

Préalablement à leur utilisation dans des expériences de lixiviation en conditions environnementales, toutes les pastilles de MOx 7% utilisées ont subi des cycles de pré-lixiviation en eau carbonatée selon le protocole détaillé au chapitre II. Pour rappel, le but des pré-lixiviations est d'une part d'éliminer la couche oxydée pouvant se former lors de l'entreposage des pastilles entre le recuit et l'expérience, et d'autre part d'obtenir un état de surface initial de référence commun à toutes les expériences. Pour toutes les pastilles de MOx 7% utilisées, les relâchements en uranium lors des pré-lixiviations en eau carbonatée étaient  $< 5 \mu\text{g.L}^{-1}$  dans les derniers cycles. Ces pastilles possédaient donc un état de surface peu oxydé et proche de la stœchiométrie avant leur utilisation dans des expériences en conditions environnementales.

### 2.2. Altération du MOx 7% en eau carbonatée

Le but de cette partie est d'étudier la dissolution oxydante du MOx 7% sous radiolyse alpha. Pour cela, des expériences de lixiviation ont été menées en eau carbonatée car il s'agit d'un milieu simple favorisant la complexation de l'uranium pour éviter la précipitation de phases secondaires. Cela permet ainsi d'obtenir une référence pour les études en conditions environnementales menées ensuite, et d'étudier l'effet de l'hétérogénéité du MOx sur la dissolution oxydante.

Deux expériences de lixiviation de pastilles de MOx 7% ont été réalisées en eau carbonatée ( $\text{NaHCO}_3$   $10^{-2}$  M) :

- une sous air (atmosphère du laboratoire) pendant 5 mois (appelée MOx7-EC-1) ;
- une sous argon ( $\text{O}_2 < 1$  ppm) pendant 1 an (appelée MOx7-EC-2).

Les résultats d'analyses des solutions concernant ces deux expériences sont présentés et discutés dans un premier temps, puis complétés par les caractérisations de surface.

### **2.2.1. Résultats d'analyses des solutions et discussion**

Les évolutions des concentrations en  $\text{H}_2\text{O}_2$ , U, Pu et Am ont été suivies au cours du temps lors des expériences de lixiviation des pastilles de MOx 7% en eau carbonatée sous air et sous argon (Figure V-1).

En parallèle, pour aider à l'interprétation de ces résultats, les concentrations expérimentales de U, Pu et Am ont été reportées sur les diagrammes de solubilité de ces éléments (Figure V-2). Ces diagrammes ont été tracés à l'aide du logiciel CHESS et de la base de données Thermochimie détaillés dans le chapitre III de ce manuscrit. La température a été fixée à  $25^\circ\text{C}$ , le pH à 9 et la concentration en  $\text{HCO}_3^-$  à  $10^{-2}$  M.

A la fin des expériences, la répartition des éléments U (Figure V-3), Pu et Am (Tableau V-1) entre les fractions dissoute, colloïdale, et sorbée/précipitée sur le réacteur en  $\text{TiO}_2$  a été déterminée grâce aux acidifications de solution et aux rinçes acides du matériel. Les résultats sont similaires pour les expériences sous air ou sous argon, mais dans l'expérience sous argon une évolution du protocole permet de différencier les fractions colloïdale et sorbée/précipitée sur le réacteur.

Pour faciliter la compréhension des résultats, ceux-ci sont exploités ci-après élément par élément.

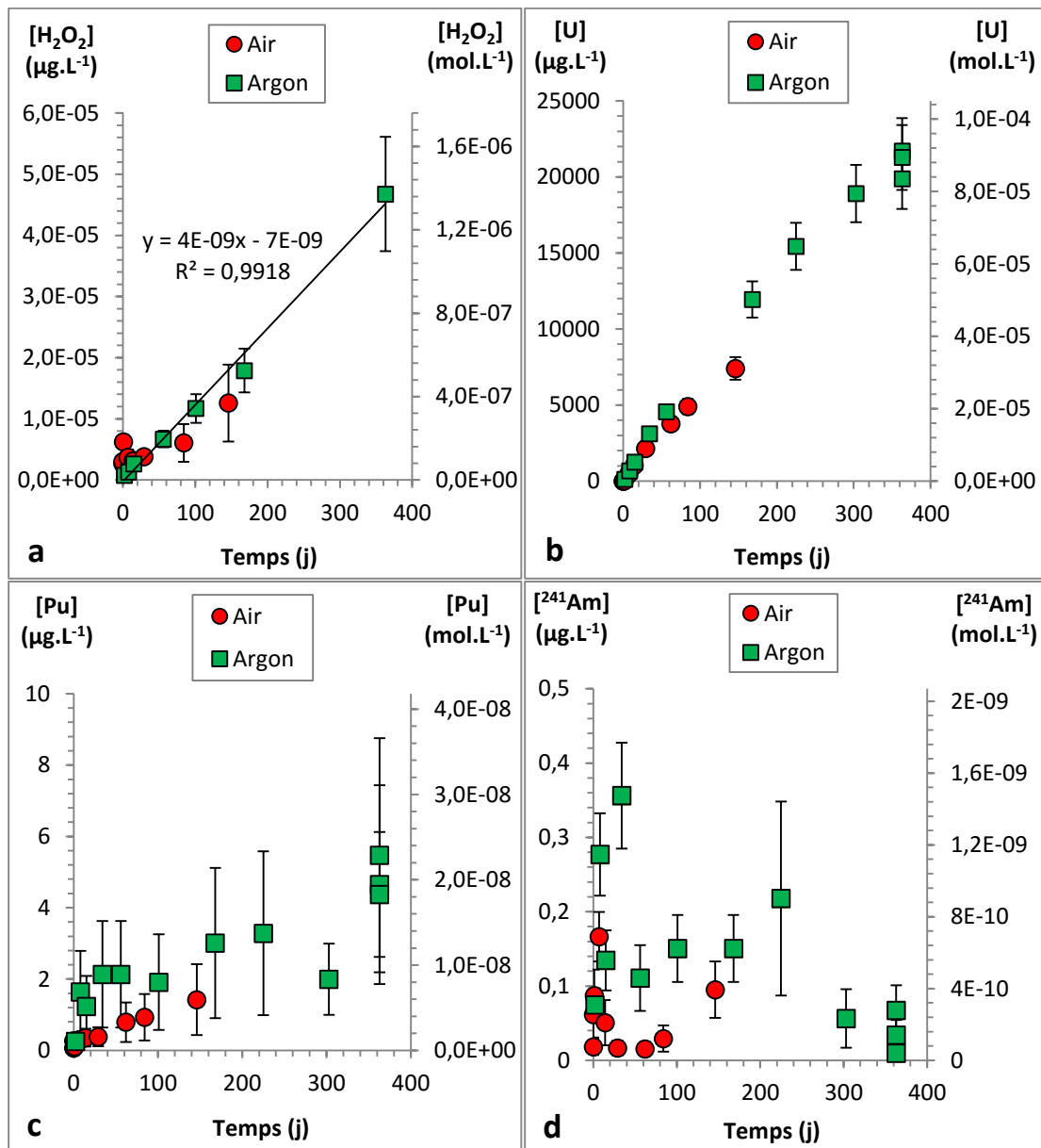


Figure V-1 : Evolution des concentrations en solution lors de la lixiviation de pastilles de MOx 7% non irradié en eau carbonatée sous air et sous argon : a) peroxyde d'hydrogène, b) uranium, c) plutonium et d) américium. Ronds rouges : sous air ; carrés verts : sous argon.

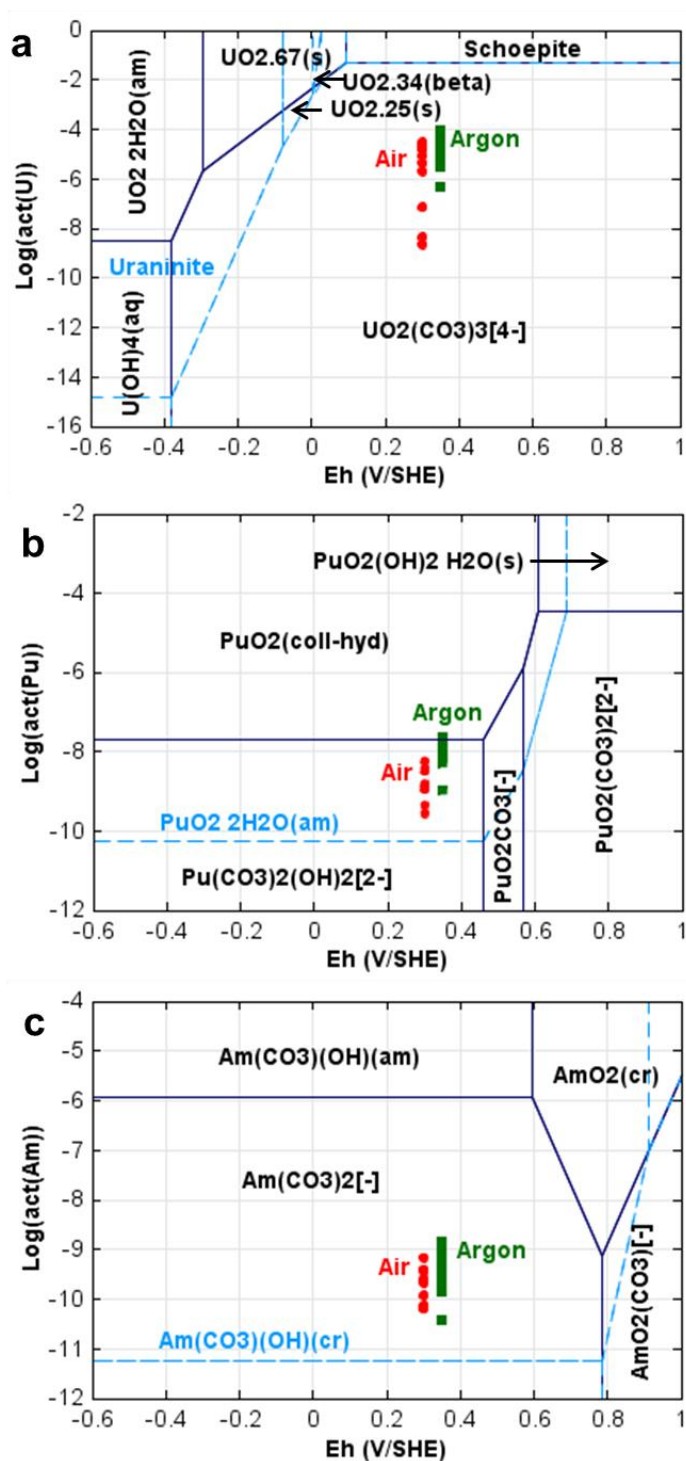


Figure V-2 : Diagrammes de solubilités en fonction du potentiel redox : a) de l'uranium, b) du plutonium et c) de l'américium. Diagrammes tracés avec le logiciel Chess, la base de données Thermochimie,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 9$  et  $[\text{HCO}_3^-] = 10^2 \text{ M}$ . Les concentrations expérimentales sont reportées (ronds rouges : sous air ; carrés verts : sous argon).

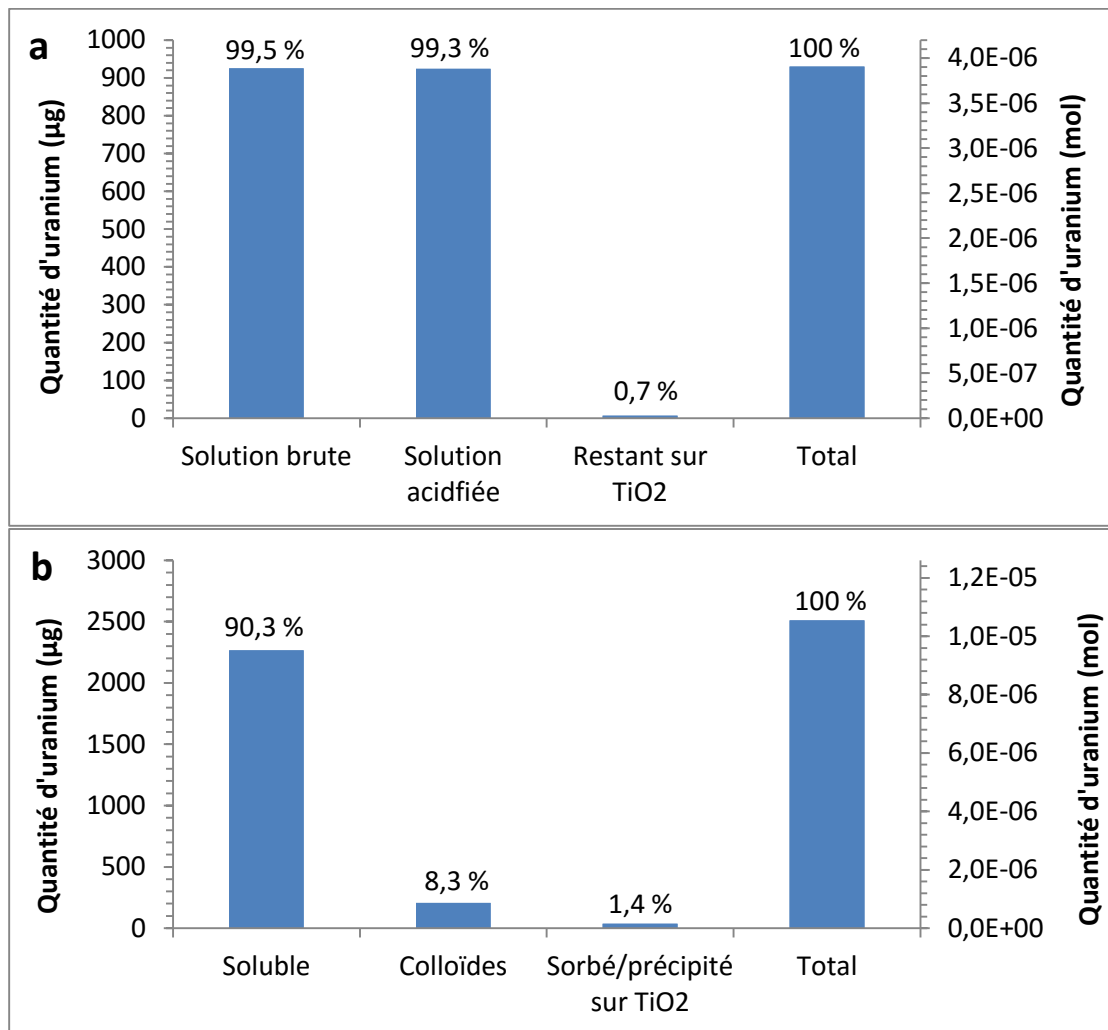


Figure V-3 : Répartition de l'uranium relâché entre les fractions dissoute, colloïdale et sorbée/précipitée sur le réacteur en  $TiO_2$  à la fin des expériences de lixiviation de MOx 7% en eau carbonatée a) sous air et b) sous argon.

Tableau V-1 : Répartition de Pu et Am relâchés entre les fractions dissoute, colloïdale et sorbée/précipitée sur le réacteur en  $TiO_2$  à la fin des expériences de lixiviation de MOx 7% en eau carbonatée sous air et sous argon.

		Pu			Am		
		µg	mol	%	µg	mol	%
Air	Solution non-acidifiée	$3,1 \cdot 10^{-6}$	$7,4 \cdot 10^{-10}$	32,2	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$4,9 \cdot 10^{-11}$	18,1
	Solution acidifiée	$8,2 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-9}$	84,1	$9,1 \cdot 10^{-7}$	$2,2 \cdot 10^{-10}$	82,4
	Restant sur $TiO_2$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-10}$	15,9	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$4,7 \cdot 10^{-11}$	17,6
	Total	$9,7 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-9}$	100	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$2,7 \cdot 10^{-10}$	100
Argon	Soluble	$8,7 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-9}$	11,4	$1,9 \cdot 10^{-8}$	$4,4 \cdot 10^{-12}$	0,5
	Colloïdes	$3,9 \cdot 10^{-6}$	$9,3 \cdot 10^{-10}$	5,1	$4,9 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-10}$	12,4
	Precipité/sorbé sur le réacteur $TiO_2$	$6,4 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-8}$	83,5	$3,4 \cdot 10^{-6}$	$8,2 \cdot 10^{-10}$	87,1
	Total	$7,6 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-8}$	100	$3,9 \cdot 10^{-6}$	$9,5 \cdot 10^{-10}$	100



### 2.2.1.1. Comportement du peroxyde d'hydrogène et mesure du potentiel redox

La concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  augmente linéairement ( $R^2 = 0,99$ ) dans l'expérience sous argon avec une vitesse de production apparente d'environ  $4 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$  (Figure V-1a). En considérant le volume de solution de 150 mL et la surface géométrique des pastilles de  $3,2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$  (calcul au paragraphe II.5.3.1), la vitesse de production apparente de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (qui ne prend pas en compte l'hétérogénéité du MOx) devient  $2 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Dans l'expérience sous air, la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  présente un petit pic initial, puis augmente de façon similaire au cas sous argon (en tenant compte des incertitudes de mesure).

Les valeurs de potentiel redox Eh sont autour de 0,300 V/ESH (pH  $8,5 \pm 0,5$ ) et 0,350 V/ESH (pH  $9,4 \pm 0,5$ ) pour les expériences sous air et sous argon respectivement. Les valeurs les plus élevées seraient attendues dans l'expérience sous air plutôt que sous argon. Cependant, Eh présente de larges incertitudes de mesure dues à l'absence d'un couple redox rapide tamponnant le potentiel dans ces expériences. La différence entre les deux expériences ne semble donc pas significative. De plus, des valeurs de Eh plus élevées seraient attendues en raison de la production sous radiolyse du puissant oxydant  $\text{H}_2\text{O}_2$ , mais leur mesure est effectuée dans la solution homogène et les valeurs pourraient être localement différentes à proximité de la surface du MOx à cause de la production des espèces radiolytiques.

### 2.2.1.2. Comportement de l'uranium

Que ce soit sous air ou sous argon, les concentrations en uranium augmentent linéairement (Figure V-1b) à une vitesse qui se situe autour de  $2 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$  et  $3 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$  respectivement pour les expériences sous air et sous argon. Le bilan de matière en fin d'expérience (Tableau V-1) montre que la majorité de l'uranium se trouve en solution dans les deux expériences (>90 and 99 % respectivement sous air et sous argon). L'expérience sous argon révèle que l'uranium non-soluble est sorbé ou précipité sur  $\text{TiO}_2$  et non sous forme de colloïdes. L'absence de colloïdes est également montrée par les concentrations en U identiques (en tenant compte des incertitudes de mesure) dans les échantillons brut, filtré et ultra-filtré du dernier prélèvement de l'expérience sous argon (Figure V-1b).

Le diagramme de solubilité de l'uranium (Figure V-2a) indique que les concentrations expérimentales sont loin de la limite de solubilité de l'uranium vis-à-vis de la schoepite (hydroxyde de U(VI)), et que l'uranium devrait être majoritairement sous la forme du complexe carbonaté d'uranyle  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ . Cela signifie que l'uranium ne devrait pas précipiter dans les conditions des expériences. Ceci est cohérent avec l'augmentation linéaire des concentrations en uranium et avec les bilans de matière en fin d'expériences (Tableau V-1), ce qui indique que la dissolution oxydante a lieu et que la forte complexation des ions uranyles par les carbonates empêche la

précipitation d'une phase secondaire à base de U(VI). Il est donc raisonnable de quantifier l'ampleur de la dissolution oxydante sous radiolyse alpha à partir de la concentration en U dans cette configuration expérimentale.

#### 2.2.1.3. Comportement du plutonium

Dans l'expérience menée sous air, la concentration en Pu augmente lentement pour atteindre une valeur d'environ  $1.10^{-8}$  mol.L<sup>-1</sup> après 150 jours (Figure V-1c). Au contraire, dans l'expérience sous argon, la concentration en Pu semble se stabiliser autour de  $1-2.10^{-8}$  mol.L<sup>-1</sup>. Cependant, en tenant compte du fait que les incertitudes de mesure sont importantes en raison de la très faible activité des prélèvements de solution, il n'y a pas de différence nette des relâchements en Pu entre les deux expériences.

Les concentrations en Pu dans les échantillons brut, filtré et ultra-filtré à 363 jours dans l'expérience sous argon sont identiques en prenant en compte les incertitudes de mesure, ce qui indique l'absence de colloïdes. Une tendance similaire est indiquée par le bilan de matière en fin d'expérience (Tableau V-1). La majorité du plutonium est sorbée ou précipitée sur le réacteur en TiO<sub>2</sub> tandis qu'une part plus faible se trouve en solution.

Le diagramme de solubilité du plutonium (Figure V-2b) indique que les concentrations expérimentales en Pu se trouvent entre les limites de solubilité de PuO<sub>2</sub>(coll,hyd) (limite supérieure) et PuO<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O(am) (limite inférieure). La gamme de concentrations entre une forme colloïdale et un oxyde de Pu(IV) amorphe hydraté est en accord avec les données de la littérature sur la solubilité du plutonium [85]. La sorption de Pu sur TiO<sub>2</sub> est également possible : Olsson et al. [163, 164] ont montré que Pu (III, IV et VI) peut être fortement adsorbé sur des poudres de TiO<sub>2</sub>. Les résultats expérimentaux ne permettent pas de déterminer si Pu est sorbé ou s'il a précipité en PuO<sub>2</sub>.xH<sub>2</sub>O(am) sur le réacteur. Dans la solution, le diagramme de solubilité indique que le plutonium est majoritairement sous la forme d'un complexe ternaire hydroxy-carbonaté de Pu(IV) (Pu(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>2-</sup>).

#### 2.2.1.4. Comportement de l'américium

Dans les deux expériences (air et argon), les concentrations en Am ne présentent pas une tendance nette (Figure V-1d). Dans l'expérience sous air, elles semblent augmenter au début, puis s'abaisser à  $10^{-10}$  mol.L<sup>-1</sup>, et finalement augmenter à nouveau. Le bilan de matière (Tableau V-1) montre que la majorité de l'américium est soit sous forme colloïdale soit sorbé/précipité sur les parois du réacteur en titane. Dans l'expérience sous argon, après un pic initial, les concentrations en Am semblent fluctuer autour de  $4-6.10^{-10}$  mol.L<sup>-1</sup>. Comme pour le plutonium, le bilan de matière (Tableau V-1) révèle que Am est majoritairement sorbé ou précipité sur le réacteur en TiO<sub>2</sub>.

Le diagramme de solubilité de l'américium (Figure V-2c) indique que les concentrations expérimentales en Am sont comprises entre les limites de solubilité des phases cristallisée (limite inférieure) et amorphe (limite supérieure) de  $\text{Am}(\text{CO}_3)(\text{OH})$ . La phase amorphe de l'hydroxy-carbonate de Am(III) ne devrait donc pas précipiter, tandis qu'une précipitation de phase cristalline semble plutôt inattendue dans les conditions de l'expérience. Cependant, le diagramme de solubilité ne tient pas compte des phénomènes de sorption. La sorption de Am sur  $\text{TiO}_2$  a été récemment étudiée par Gracheva et al. [165] et semble plus probable qu'une précipitation pour expliquer la présence de Am majoritairement sur  $\text{TiO}_2$ . Quelques colloïdes (9%) ont également été mis en évidence par le bilan de matière en fin d'expérience sous argon (Tableau V-1). Ceci est en accord avec la légère baisse de concentration en Am après filtration et ultra-filtration à la fin de l'expérience sous argon (Figure V-2c). Selon le diagramme de solubilité la très faible part de Am soluble pourrait être sous la forme du complexe binaire carbonaté  $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$ .

L'américium ainsi que le plutonium étant majoritairement sorbés ou précipités sur le réacteur en titane, ils ne peuvent pas être utilisés comme traceurs de l'altération, ni pour chercher à déterminer l'origine des relâchements entre la matrice  $\text{UO}_2$  et les amas enrichis en Pu.

## **2.2.2. Estimation de la dissolution oxydante et de la décomposition catalytique**

### **2.2.2.1. Calcul de la production de $\text{H}_2\text{O}_2$ par radiolyse alpha**

La production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  générée par la radiolyse alpha de l'eau à la surface d'un échantillon irradiant peut être estimée par le calcul en connaissant le débit de dose cet échantillon. Le MOx 7% présente un débit de dose alpha dans l'eau de  $5640 \text{ Gy}\cdot\text{h}^{-1}$  (d'après la méthode de Sunder [166] pour une activité alpha moyenne de  $1,3\cdot 10^9 \text{ Bq}\cdot\text{g}_{\text{MOx}}^{-1}$  (Tableau II-4)). Les activités beta/gamma sont négligées car elles sont plus faibles de trois ordres de grandeur. La production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  devrait dépendre de la nature de l'atmosphère gazeuse pour les activités beta/gamma. Des calculs de radiolyse Chemsimul indiquent que la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  diminue fortement de  $5\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  sous air à  $3\cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  sous argon en présence d'irradiation gamma et que des états stationnaires sont rapidement atteints. Dans nos expériences, le contraire est observé (pas de différence entre air et argon, augmentation continue de la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ce qui confirme que l'irradiation alpha est dominante. La production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  par la radiolyse alpha associée au débit de dose peut alors être calculée. La méthode de calcul a été détaillée précédemment (paragraphe III.3.2.1.2) pour les pastilles de  $\text{UO}_2$  dopé Pu et est appliquée ici pour le cas du MOx 7%. En considérant que la production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est localisée dans une couche d'eau de  $40 \mu\text{m}$  d'épaisseur autour des pastilles de MOx 7% correspondant au parcours moyen des particules alpha dans l'eau (5 MeV), et que le rendement primaire alpha est de 0,98 molécule/100 eV, la vitesse de production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  calculée devient  $1,1\cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$  c'est-à-dire  $6\cdot 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ .

L'hétérogénéité du MOx MIMAS devrait induire une modification locale de la vitesse de production de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (d'un facteur 10 entre les grains de UO<sub>2</sub> et les amas enrichis en Pu), mais la quantité totale de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> produit calculée sur la base des rendements primaires de radiolyse et de l'activité moyenne ne devrait pas être significativement différente.

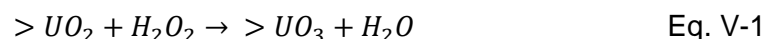
La production de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ainsi calculée (6.10<sup>-9</sup> mol.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>) est plus de deux ordres de grandeur (x300) supérieure à la vitesse d'apparition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> basée sur les concentrations mesurées dans la solution homogène (2.10<sup>-11</sup> mol.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>). Cette différence est due à la décomposition catalytique de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans le système ainsi qu'à la consommation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour la dissolution oxydante du MOx [113] [167] [102].

#### 2.2.2.2. Calcul de la consommation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par la dissolution oxydante et la décomposition catalytique

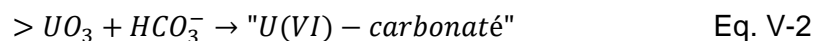
Etant donné que la quasi-totalité de l'uranium relâché est dissout en solution, l'uranium peut être considéré comme un traceur de l'altération et ainsi servir à calculer la consommation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par la dissolution oxydante.

Concernant la consommation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, on peut penser que cette molécule produite par radiolyse alpha de l'eau est la principale espèce responsable de la dissolution oxydante du MOx 7%. En effet, les concentrations en oxygène dissous à l'équilibre avec les phases gazeuses des deux expériences sont différentes (2,5.10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup> sous air contre 10<sup>-9</sup> mol.L<sup>-1</sup> sous argon) tandis que les relâchements d'uranium sont identiques et élevés. De plus, des travaux ont montré que sous radiolyse alpha, la molécule H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est l'espèce radiolytique oxydante la plus importante vis-à-vis de la dissolution oxydante de UO<sub>2</sub> [7]. En considérant les réactions suivantes [168], une molécule de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est consommée pour produire une espèce à base de U(VI) :

- oxydation de la surface par le peroxyde d'hydrogène :



- coordination de surface de U(VI) par HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> et détachement rapide du complexe carbonaté de U(VI) :



La consommation d'uranium de 3.10<sup>-7</sup> mol.L<sup>-1</sup>.j<sup>-1</sup> représente donc seulement ~30 % de la consommation du peroxyde d'hydrogène (environ 1,1.10<sup>-6</sup> mol.L<sup>-1</sup>.j<sup>-1</sup>). La décomposition catalytique du peroxyde d'hydrogène apparait donc comme le mécanisme prépondérant expliquant la consommation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans le système malgré la forte dissolution oxydante du MOx 7%. Le rendement de la dissolution, c'est-à-dire le pourcentage de U(VI) en solution par rapport à la consommation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, est assez élevé mais ce n'est pas surprenant en l'absence de produits de fission. Pour le combustible irradié, ce rendement devrait être plus faible comme l'ont

montré des études menées sur  $\text{UO}_2$  (pur ou dopé comme le SIMFUEL,  $\text{UO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ , etc.) car la réactivité redox du matériau est le paramètre déterminant [167].

### 2.2.3. Caractérisations des surfaces et discussion

Le suivi des concentrations en actinides ne permettant pas de déterminer l'origine des relâchements (matrice  $\text{UO}_2$  ou amas enrichis en Pu), il était essentiel de caractériser la surface des pastilles de MOx 7% après altération.

#### 2.2.3.1. Etat de la surface des pastilles de MOx 7% après lixiviation en eau carbonatée

Les caractérisations des surfaces après lixiviation en eau carbonatée ont été réalisées sur une pastille de MOx 7% issue de l'expérience sous air. Étant donné les résultats des analyses de solutions très similaires pour les pastilles de MOx 7% lixiviées sous air ou sous argon, des comportements semblables des surfaces des pastilles sont supposés. Des caractérisations MEB ont préalablement été effectuées sur une pastille de MOx 7% après recuit et sans altération afin de disposer d'un état initial pour comparaison avant/après lixiviation.

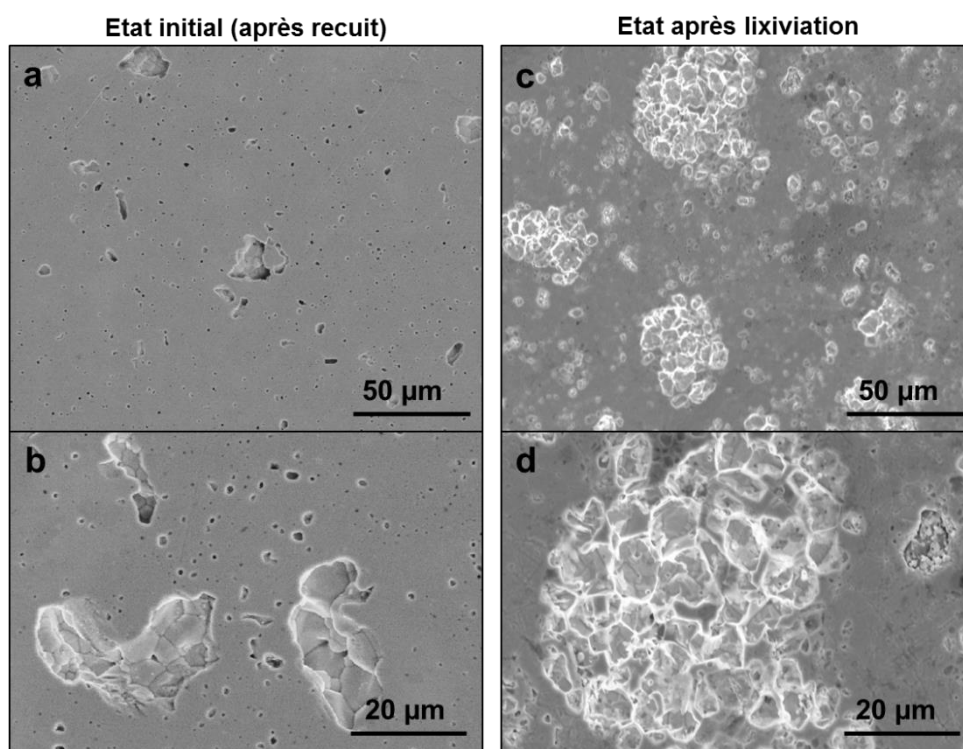


Figure V-4 : Micrographies MEB d'une pastille de MOx MIMAS 7% non irradié : a-b) après recuit, et c-d) après lixiviation en eau carbonatée.

Les micrographies obtenues sur les pastilles de MOx 7% avant et après lixiviation sont présentées sur la Figure V-4. La surface d'une pastille après recuit est assez



homogène avec quelques cavités laissant apparaître les grains et les joints de grains. En revanche, après lixiviation, la surface de la pastille est plus irrégulière et des zones semblent préférentiellement corrodées révélant davantage les joints de grains. Le MOx MIMAS ayant une composition hétérogène, il est possible que la corrosion préférentielle de certaines zones ait un lien avec ces hétérogénéités. Pour déterminer si tel est le cas, des analyses à la microsonde électronique ont été réalisées.

### 2.2.3.2. Corrosion préférentielle et hétérogénéité du MOx

Des analyses élémentaires de la surface ont été réalisées par microsonde électronique. L'objectif est d'identifier s'il existe une corrélation entre les zones préférentiellement corrodées observées au MEB et la composition hétérogène du MOx MIMAS. Les cartographies U-Pu-O et l'image en mode électrons secondaires associée de deux zones d'une pastille de MOx 7% lixiviée en eau carbonatée sous air sont présentées sur la Figure V-5.

Les zones corrodées observées au MEB sont également bien visibles sur l'image en électrons secondaires (SE) de la microsonde. Ces zones corrodées correspondent aux grains présentant une très faible teneur en Pu. Au contraire, les zones à forte teneur en Pu sont peu affectées par la dissolution. Les zones à faible teneur en Pu, c'est-à-dire la matrice UO<sub>2</sub>, sont donc préférentiellement corrodées, tandis que les amas riches en Pu semblent moins sensibles à la dissolution. Ceci est cohérent avec la plus grande affinité des ions carbonates vis-à-vis de l'uranium que du plutonium, mais surtout à une bien meilleure résistance à l'oxydation des agrégats enrichis en plutonium.

Notons que les analyses de l'oxygène présentent une baisse quand la teneur en Pu augmente. L'analyse de l'uranium semble montrer la topologie de la surface plutôt qu'une réelle variation de quantité.

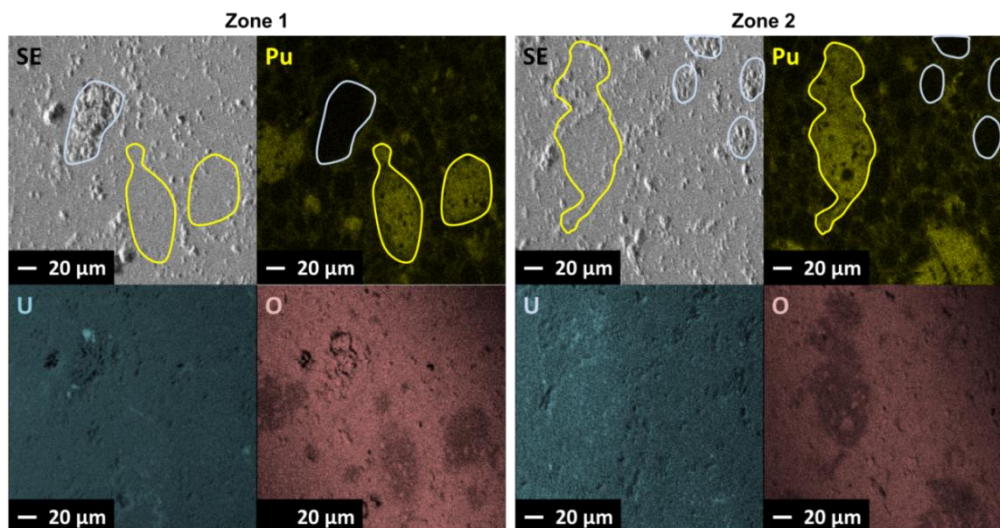


Figure V-5 : Cartographies U-Pu-O à la microsonde électronique de deux zones d'une pastille de MOx 7% altérée en eau carbonatée sous atmosphère air (SE : électrons secondaires).

### 2.2.3.3. Etat d'oxydation des différentes zones du MOx MIMAS après lixiviation

La spectroscopie Raman a finalement été mise en œuvre pour déterminer la présence éventuelle de phases oxydées dans les différentes zones du MOx 7% en tenant compte de son hétérogénéité (matrice UO<sub>2</sub> et amas riches en Pu). L'objectif est de repérer une potentielle évolution de la surface des différentes zones après lixiviation en eau carbonatée à l'échelle du μm<sup>3</sup>.

Une étude a montré que la position de la bande Raman T2g d'une solution solide (U<sub>1-x</sub>Pu<sub>x</sub>)O<sub>2</sub> se décale vers des valeurs de déplacement Raman plus importantes lorsque la teneur en Pu augmente [169]. Les auteurs ont indiqué une position de la T2g à 445 cm<sup>-1</sup> (± 2 cm<sup>-1</sup>) pour UO<sub>2</sub> contre 457 cm<sup>-1</sup> pour un MOx « Gigondas » qui est une solution solide (U<sub>1-x</sub>Pu<sub>x</sub>)O<sub>2</sub> à 25 %mass. de Pu. Ceci est lié à la force de liaison O-M qui se renforce quand la teneur en Pu augmente en accord avec la longueur de liaison O-Pu plus courte que O-U dans la structure fluorite.

Les amas de plutonium du MOx MIMAS utilisé dans cette thèse peuvent être assimilés à une solution solide (U<sub>1-x</sub>Pu<sub>x</sub>)O<sub>2</sub> à 20 %mass. de Pu. Les compositions des MOx « Gigondas » et des amas de Pu des MOx MIMAS de cette étude étant très proches, les spectres Raman de ces deux phases devraient être très similaires.

Il est admis de classer les spectres Raman en deux principales catégories : selon la position de la bande T2g à 445±2 cm<sup>-1</sup> ou à 455±2 cm<sup>-1</sup> les spectres peuvent être attribués respectivement à la matrice UO<sub>2</sub> ou aux amas enrichis en Pu. Cependant, ceci n'est pas suffisant pour distinguer les amas enrichis en Pu car le spectre de la phase U<sub>4</sub>O<sub>9</sub> présente aussi une T2g à 455 cm<sup>-1</sup> [170]. Néanmoins, le spectre Raman de U<sub>4</sub>O<sub>9</sub> possède également deux pics supplémentaires à 160 et 270 cm<sup>-1</sup> [170], ce qui permet de le différencier des amas enrichis en Pu. La zone d'enrobage ayant une composition intermédiaire en plutonium (7,3 % de Pu) est quant à elle repérable par la position de la bande T2g autour de 448±1 cm<sup>-1</sup>. Cependant, la faible épaisseur de cette zone et la disparité des spectres obtenus ne permettent pas de mettre clairement en évidence d'éventuels changements après lixiviation.

A partir de ce raisonnement, les spectres obtenus sur une pastille de MOx 7% après lixiviation en eau carbonatée sous air ont été comparés aux spectres d'une pastille recuite et non altérée (référence), à la fois pour la matrice UO<sub>2</sub> (Figure V-6a) et pour les amas de Pu (Figure V-6b).

Les spectres Raman de la matrice UO<sub>2</sub> sont identiques avant et après lixiviation dans la plupart des cas (environ 2/3 sur 40 grains de UO<sub>2</sub> sondés) (Figure V-6a). Ils présentent quatre pics à 444, 571, ~620 et 1150 cm<sup>-1</sup>, indiquant une phase très proche de UO<sub>2</sub> stœchiométrique [169]. Ceci signifie que la couche oxydée UO<sub>2+x</sub> formée par oxydation radiolytique est rapidement évacuée de la surface pendant la lixiviation en eau carbonatée. Cette hypothèse est cohérente avec le mécanisme de dissolution oxydante de UO<sub>2</sub> en eau carbonatée proposé par Casas et al. [168]. Dans ce mécanisme, l'uranium oxydé forme des complexes de surfaces avec HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, puis

les complexes sont rapidement détachés révélant ainsi en permanence un nouvel  $\text{UO}_2$  « frais ». Ceci explique pourquoi des spectres Raman de  $\text{UO}_2$  stœchiométrique ont été obtenus sur la zone « matrice  $\text{UO}_2$  » de la pastille de MOx 7% lixiviée en eau carbonatée. Cependant, des spectres Raman de la phase  $\text{U}_4\text{O}_9$  ont également été détectés (environ 1/3 sur 40 grains de  $\text{UO}_2$  sondés) sur la surface de l'échantillon (Figure V-6a). Malgré les fortes teneurs en carbonates, la dissolution oxydante a pu également produire une phase intermédiaire à base de U(V) comme  $\text{U}_4\text{O}_9$ . Ceci indique un mécanisme de dissolution plus complexe que celui proposé par Casas et al. et rejoint les remarques d'Ulrich et al. [171] dans ses travaux sur des particules d'uraninite altérées en présence de carbonates.

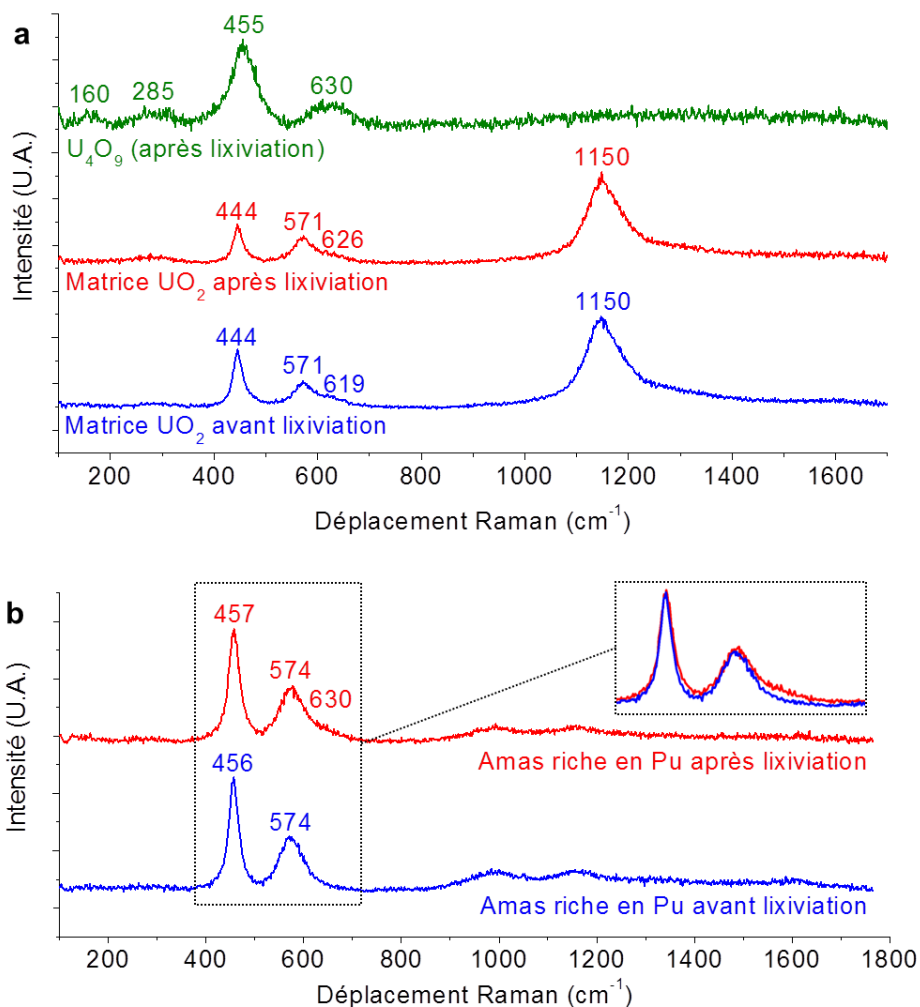


Figure V-6 : Spectres Raman obtenus avant et après altération du MOx 7% en eau carbonatée sur a) la matrice  $\text{UO}_2$ , b) les amas enrichis en plutonium.



Les spectres Raman obtenus sur les amas enrichis en Pu sont légèrement différents avant et après lixiviation en eau carbonatée (Figure V-6b). Avant lixiviation, le spectre présente une bande 1LO nette à  $574\text{ cm}^{-1}$ . Après lixiviation, ce pic s'étale un peu vers la droite indiquant qu'un pic autour de  $630\text{ cm}^{-1}$  se développe. Les intensités relatives des pics à  $575\text{ cm}^{-1}$  et  $630\text{ cm}^{-1}$  ont été associées à une évolution de la stœchiométrie de la matrice fluorine de  $\text{UO}_2$  [172]. Pour des déviations de la stœchiométrie significatives (c'est-à-dire  $\text{UO}_{2+x}$  avec  $x > 0,13$ ), l'intensité du pic à  $575\text{ cm}^{-1}$  (bande 1LO) diminue, tandis que celle du pic à  $630\text{ cm}^{-1}$  augmente et dépasse celle de la bande 1LO. Les amas enrichis en plutonium du MOx MIMAS 7% consistent en une solution solide  $(\text{U}_{1-x}\text{Pu}_x)\text{O}_2$  auxquels un raisonnement similaire peut être appliqué. Les spectres obtenus indiquent donc que les amas enrichis en Pu ont été légèrement oxydés en  $\text{MO}_{2+x}$  pendant la lixiviation en eau carbonatée, mais n'ont pas été significativement dissous d'après les analyses en microsonde.

#### **2.2.4. Vitesses de dissolution et dépendance avec l'activité alpha**

Les données expérimentales révèlent le caractère hétérogène de la dissolution. Il est cependant tentant de calculer une vitesse de dissolution apparente sur la base d'une surface géométrique et en considérant l'uranium comme traceur de l'altération. En prenant en compte le volume de solution de 150 mL et une surface géométrique du MOx de  $3,2\text{ cm}^2$  (section II.5.3.1), les vitesses de dissolution apparente calculées du MOx 7% en eau carbonatée sont de  $9,6 \cdot 10^{-10}\text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  et  $1,2 \cdot 10^{-9}\text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  (soit environ  $25\text{ mg.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ) pour les expériences sous air et sous argon respectivement. Ces vitesses de dissolution sont assez élevées et plus importantes d'un facteur 5 à 25 que les vitesses de dissolution typiques publiées dans la littérature [173] [11] [9] obtenues en conditions oxydantes pour  $\text{UO}_2$  non irradié ou irradié ( $4 \cdot 10^{-11}\text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  à  $2 \cdot 10^{-10}\text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  soit 1 à  $5\text{ mg.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ). Ceci peut être en partie dû au champ d'irradiation alpha élevé, mais ces vitesses sont simplement indicatives car elles ne prennent pas en compte les différences de réactivité entre la matrice  $\text{UO}_2$  et les amas enrichis en Pu (surestimation de la surface réactive) et l'ouverture des joints de grains au cours de l'altération (sous-estimation de la surface réactive).

#### **2.2.5. Conclusion**

Les expériences de lixiviation de MOx 7% en eau carbonatée sous air et sous argon ont permis de caractériser sa dissolution oxydante sous radiolyse alpha et l'effet de sa microstructure hétérogène sur l'altération.

Que ce soit sous air ou sous argon, l'ampleur de la dissolution oxydante du MOx 7% en eau carbonatée est la même indiquant un contrôle cinétique lié à l'activité alpha du matériau. L'uranium relâché est majoritairement présent en solution grâce à la formation de forts complexes carbonatés d'uranyle. En revanche, le plutonium et l'américium ont tendance à se sorber ou précipiter sur les parois du réacteur en  $\text{TiO}_2$  et ne peuvent donc pas être utilisés comme traceurs de l'altération. Une fraction intermédiaire de Am (12 %) était aussi présente sous forme colloïdale. La

consommation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  dans le système est due à 30 % à la dissolution oxydante du MOx 7% et à 70 % à la décomposition catalytique de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à la surface de l'oxyde.

Les caractérisations de surface au MEB et à la microsonde ont mis en évidence que la matrice  $\text{UO}_2$  se dissout préférentiellement aux amas enrichis en plutonium. La spectrométrie Raman a révélé que ces amas de Pu s'oxydaient néanmoins légèrement. Contrairement aux amas enrichis en Pu, les grains de  $\text{UO}_2$  sont beaucoup plus sensibles à l'oxydation mais la présence de carbonates en solution n'a pas permis d'observer une couche oxydée par spectroscopie Raman à l'exception de quelques zones présentant un spectre de type  $\text{U}_4\text{O}_9$ .

## 2.3. Altération du MOx 7% en eau synthétique du COx

Une expérience de lixiviation de MOx 7% en eau synthétique du COx a été réalisée durant cette thèse (expérience notée MOx7-COx). Les résultats des pré-lixiviations en eau carbonatée indiquaient un état de surface initial des pastilles de MOx 7% non oxydé. Les résultats de concentration en uranium au cours de la lixiviation, puis le bilan en uranium relâché sont présentés et complétés par les caractérisations de surface. Ces résultats sont ensuite discutés et comparés avec le lot UO<sub>2</sub> 50 ans altéré dans les mêmes conditions (chapitre IV).

### 2.3.1. Concentration en uranium en solution

La Figure V-7 présente l'évolution de la concentration en uranium en solution lors de l'altération du MOx 7% en eau synthétique du COx. La concentration en uranium en solution augmente au cours du temps et atteint environ 17 µg.L<sup>-1</sup> au bout de 222 jours (valeur de fin d'expérience). La valeur de concentration dans le prélèvement ultra-filtré de fin d'expérience est de 15 µg.L<sup>-1</sup> ce qui indique la présence de peu de colloïdes. Ceci indique d'une part la présence de U(VI) en solution et d'autre part que la dissolution oxydante du MOx 7% a lieu.

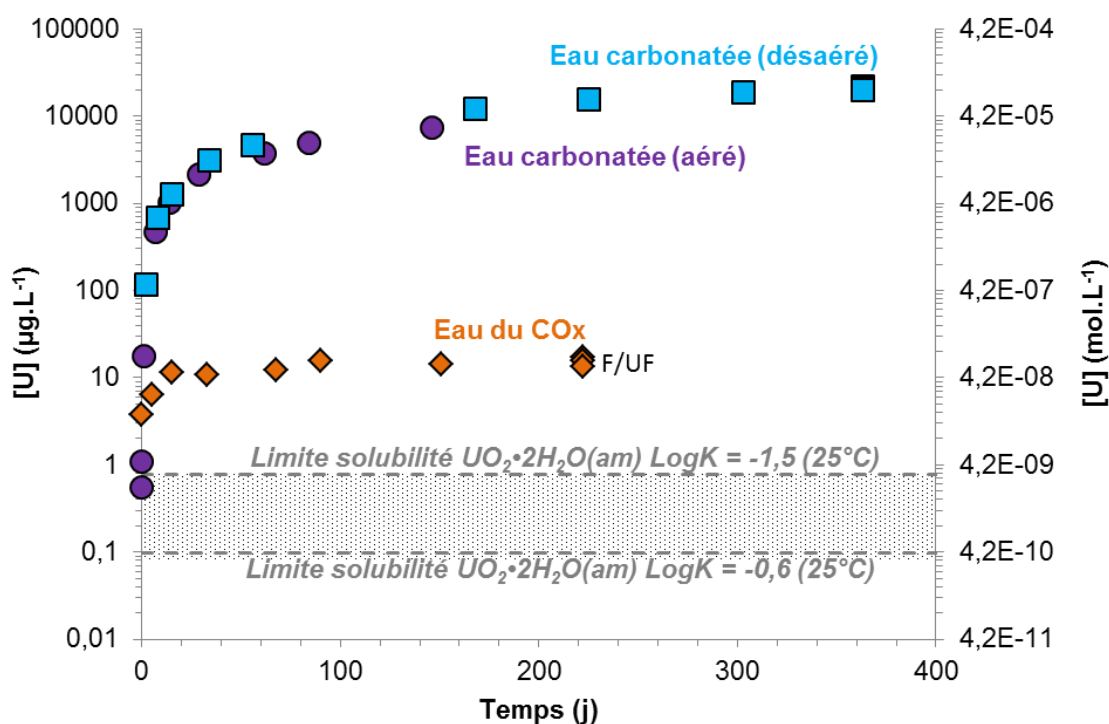


Figure V-7 : Concentrations en uranium en solution lors de la lixiviation de MOx 7% en eau synthétique du COx. Les données de l'altération de MOx 7% en eau carbonatée présentées précédemment sont également reportées sur le graphique. Les solubilités de UO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O(am) calculées pour deux LogK différents avec le logiciel Chess et la base de données ThermoChimie sont reportées sur le graphique. La zone grisée correspond à la gamme d'incertitudes basse des valeurs de solubilité donnée par Neck & Kim [77]. F : filtré ; UF : ultra-filtré.

Les concentrations en uranium en solution lors de l'altération de MOx 7% en eau carbonatée (résultats détaillés précédemment dans ce chapitre) sont également reportées sur le graphique (Figure V-7). Pour rappel, elles ne cessaient d'augmenter linéairement et atteignaient  $15,5 \text{ mg.L}^{-1}$  à 225 jours (cas désaéré), soit environ 1000 fois plus qu'en eau synthétique du COx pour des échéances de temps similaires.

Il y a donc un effet de l'eau synthétique du COx qui abaisse de façon importante les concentrations en uranium en solution. Si l'on reporte ces concentrations en uranium sur un diagramme de solubilité de l'uranium dans l'eau du COx en fonction de Eh (Figure V-8), on remarque qu'elles sont proches de la limite de solubilité de la haiweeite ( $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{Si}_6\text{O}_{15}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ). Un bilan de l'uranium relâché a donc été réalisé en fin d'expérience afin de vérifier la présence de colloïdes et d'uranium sorbé ou précipité sur le matériel.

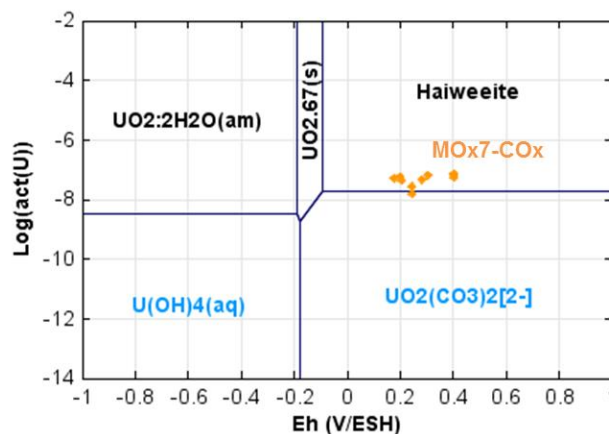


Figure V-8 : Diagramme de solubilité de l'uranium dans l'eau du COx en fonction du potentiel redox. Les données de l'expérience de lixiviation de MOx 7% en eau synthétique du COx sont également reportées sur le diagramme. Tracé avec le code CHESS et la base de données ThermoChimie.

### 2.3.2. Bilan de l'uranium relâché

Un bilan de l'uranium relâché a été réalisé en fin d'expérience grâce à l'acidification de la solution et aux rinçages acides du matériel. Le bilan permet d'établir la répartition de l'uranium entre les fractions soluble, colloïdale, et sorbée/précipitée sur le réacteur en  $\text{TiO}_2$  (Figure V-9).

La quantité d'uranium en solution est très faible ( $\sim 3 \%$ ) et l'uranium colloïdal ne représente qu'une part infime de l'uranium total ( $1,4 \%$ ). La très grande majorité ( $> 95 \%$ ) de l'uranium se trouve sur les parois du réacteur en  $\text{TiO}_2$  sous forme sorbée ou précipitée. Cependant, la quantité d'uranium sur  $\text{TiO}_2$  ( $\sim 44 \mu\text{g}$ ) paraît trop élevée pour un phénomène de sorption. En effet, Müller et al. rapportent une capacité de sorption de U(VI) par  $\text{TiO}_2$  de  $1,24 \text{ U.nm}^{-2}$  pour un  $\text{pH} > 5$  ( $\text{pH}$  et force ionique ajustés par NaOH, HCl et NaCl) [174]. En prenant en compte la surface de  $\text{TiO}_2$  au contact

de la solution de lixiviation dans nos expériences (~138 cm<sup>2</sup>), cela correspond à une quantité de U(VI) sorbé de l'ordre de 6,5 µg. De plus, la sorption de l'uranium sur TiO<sub>2</sub> peut être réduite en présence de carbonates à cause de la formation de complexes carbonatés d'uranyle en solution [175], ou éventuellement par des effets de compétition avec d'autres espèces présentes dans l'eau du COx. Une précipitation d'une phase secondaire d'uranyle sur TiO<sub>2</sub> semble donc plus probable. Des caractérisations de surface des réacteurs en TiO<sub>2</sub> n'ont pu être réalisées dans cette thèse mais seraient intéressantes à développer à l'avenir.

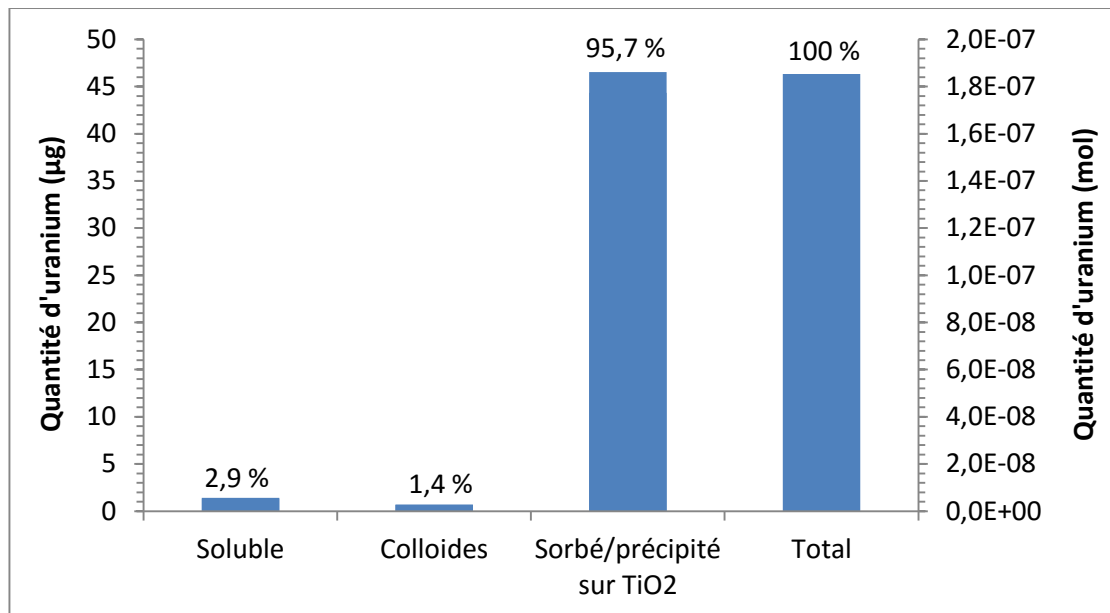


Figure V-9 : Répartition de l'uranium entre les fractions soluble, colloïdale et sorbée/précipitée en fin d'expérience lors de l'altération de MOx 7% en eau synthétique du COx.

D'autre part, même en considérant les fractions colloïdale et sorbée/précipitée sur TiO<sub>2</sub> en plus de la fraction soluble, la quantité totale d'uranium relâché n'atteint que 46,3 µg après 222 jours d'altération du MOx 7% en eau du COx. Lors de la lixiviation du MOx 7% en eau carbonatée, à 225 jours la concentration en uranium en solution atteignait 15436 µg.L<sup>-1</sup> ce qui correspond à une quantité d'uranium de 1991 µg (volume de lixiviat estimé à 225 j = 129 mL). Il y a donc une forte baisse des relâchements en uranium lors de l'altération du MOx 7% en eau synthétique du COx par rapport à l'eau carbonatée.

Le comportement du MOx 7% rappelle celui de UO<sub>2</sub> 50 ans pour lequel les relâchements en uranium étaient beaucoup plus faibles en eau synthétique du COx qu'en eau carbonatée (chapitre IV). Trois hypothèses avaient alors été émises :

- l'inhibition de la production radiolytique par une ou plusieurs espèces présentes dans l'eau du COx : cette hypothèse a déjà été traitée et écartée, et malgré l'augmentation du débit de dose une différence n'est pas attendue pour le MOx 7% ;
- la précipitation d'une phase secondaire d'uranyle de type haiweeite ;

- une inhibition de la dissolution oxydante par sorption sur la surface du MOx 7% d'une ou plusieurs espèces présentes dans l'eau du COx.

Les deux dernières hypothèses vont être étudiées dans le cas du MOx 7% à l'aide des caractérisations de surface d'une des pastilles de MOx 7% altéré en eau synthétique du COx.

### 2.3.3. Caractérisations de la surface du MOx 7% après altération

Une pastille de MOx 7% après lixiviation en eau synthétique du COx a été observée au MEB (Figure V-10). Très peu de précipités sont présents sur la surface de la pastille. Il s'agit essentiellement de particules de taille nano ou micrométrique éparpillées sur la surface de la pastille (Figure V-10). Certaines forment des petites billes de quelques centaines de nanomètres à quelques microns de diamètre (Figure V-10d) rappelant les nano-billes de silice amorphe observées sur UO<sub>2</sub> 50 ans altéré en eau synthétique du COx (chapitre IV).

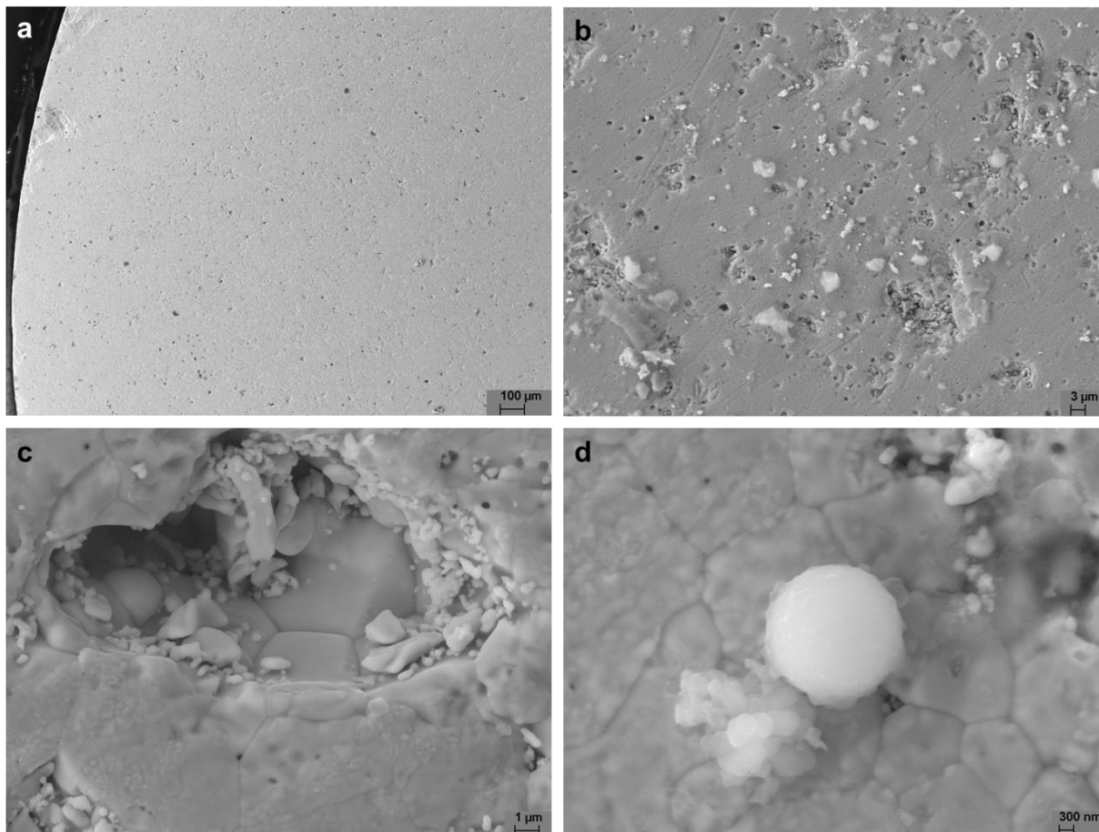


Figure V-10 : Micrographies MEB de la surface d'une pastille de MOx 7% altérée en eau synthétique du COx à une grandissement de plus en plus élevé.

La présence de silicium a été détectée sur la surface de la pastille, en particulier lors de l'analyse des billes de quelques µm de diamètre (Figure V-11) confirmant la ressemblance avec les nano-billes de silice amorphe déjà repérées lors de l'altération de UO<sub>2</sub> 50 ans en eau synthétique du COx (chapitre IV). Le silicium était également présent sur d'autres zones de la pastille de MOx 7% mais le signal du



tungstène (provenant d'une faible pollution lors du recuit) étant difficile à différencier de celui du silicium en EDS, des analyses en WDS ont également été réalisées (Figure V-12) : les résultats indiquent bien la présence de silicium à 70 % et de tungstène à 30 % (issu du recuit dans un four en tungstène). Le silicium semble donc bien présent sur la surface de la pastille de MOx 7% altérée en eau synthétique du COx, même s'il semble en quantité plus faible que sur la pastille de UO<sub>2</sub> 50 ans altérée dans le même milieu (chapitre IV). La disparité des mesures et le fait que le substrat soit à base de UO<sub>2</sub> ne permet pas de savoir s'il s'agit d'une phase secondaire Si-U(VI) ou de particules de silice. La précipitation de silice amorphe semble néanmoins plus probable de par la ressemblance avec le lot UO<sub>2</sub> 50 ans altéré en eau du COx ayant mené à cette conclusion.

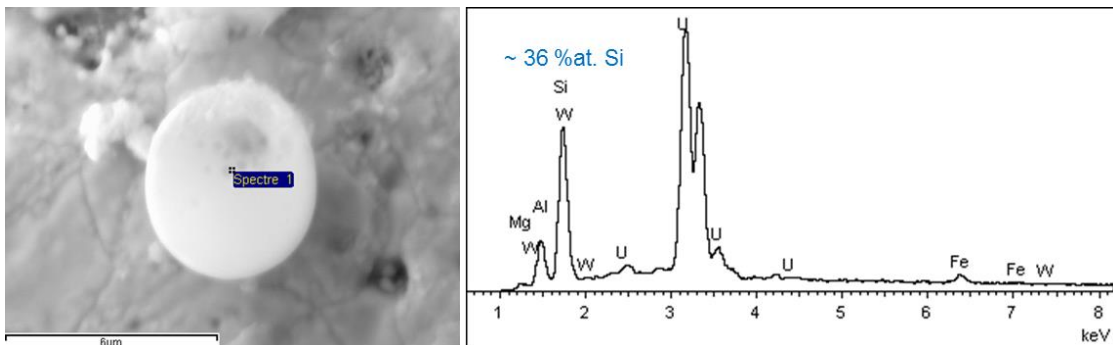


Figure V-11 : Analyse EDS d'un précipité en forme de bille de quelques µm de diamètre sur la surface d'une pastille de MOx 7% altérée en eau synthétique du COx.

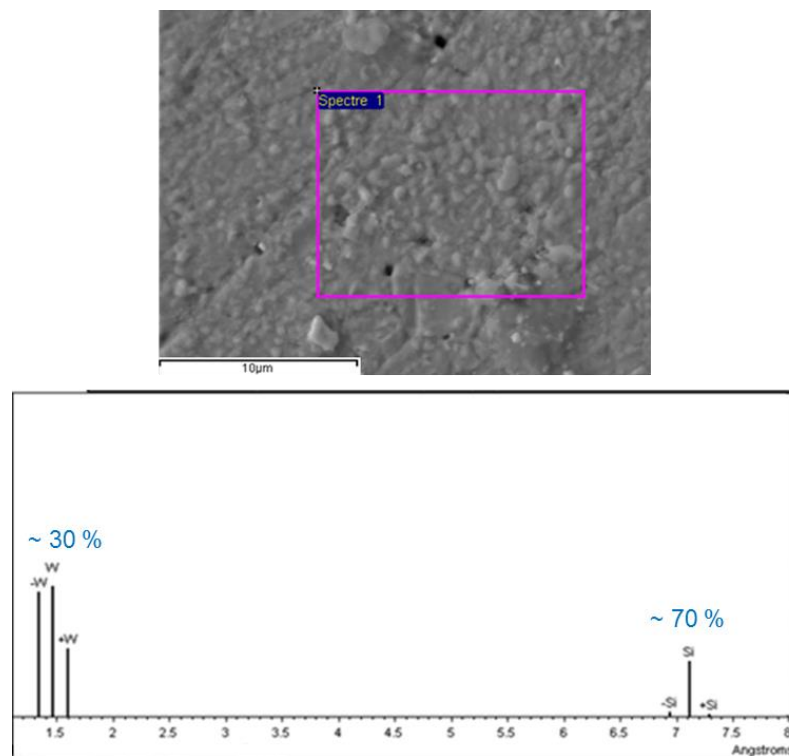


Figure V-12 : Analyse WDS réalisée sur la surface d'une pastille de MOx 7% altérée en eau synthétique du COx. Les barres notées – et + correspondent au bruit de fond.

Notons que des précipités de type  $\text{CaSO}_4 (\pm \text{H}_2\text{O})$  comme le gypse ou l'anhydrite étaient aussi présents (MEB et EDS en Annexe 7), mais leur apparition serait due au séchage d'une goutte d'eau sur la surface en fin d'expérience plutôt qu'à une précipitation pendant la lixiviation car ces minéraux sont très solubles dans l'eau du COx.

### 2.3.4. Discussion et conclusion sur l'altération du MOx 7% en eau synthétique du COx

En eau carbonatée, l'altération du MOx 7 % a conduit au relâchement de 1991  $\mu\text{g}$  d'uranium au bout de 225 jours, mais seulement 46  $\mu\text{g}$  au bout de 222 jours dans le cas de l'eau synthétique du COx. Imaginons que la différence (1945  $\mu\text{g}$  U soit  $8,2 \cdot 10^{-6}$  mol U) soit due à une précipitation de phase secondaire d'uranyle sur la surface des pastilles de MOx 7% ( $S_{\text{total}} = 3 \text{ cm}^2$ ) en eau synthétique du COx. Il est alors possible de calculer à quelle épaisseur de précipité cette quantité correspond. Les phases secondaires considérées sont les principaux minéraux à base de U, Ca et/ou Si susceptibles de se former dans nos conditions :

- la haiweeite ( $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{Si}_6\text{O}_{15} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) ;
- la soddyite ( $(\text{UO}_2)_2\text{SiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ;
- l'uranophane ( $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_3(\text{OH}))_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ).

D'après leur formule, pour tous ces minéraux 1 mol de U ne donne que 0,5 mol de minéral, ainsi la différence de  $8,2 \cdot 10^{-6}$  mol de U correspond à  $4,1 \cdot 10^{-6}$  mol de minéral. En supposant une précipitation en couche uniforme à la surface des pastilles, l'épaisseur de précipité correspondante peut donc être calculée à partir de leur masse molaire et leur densité (Tableau V-2). Dans tous les cas, si la précipitation d'une phase secondaire expliquait la différence de relâchement d'uranium entre l'eau carbonatée et l'eau du COx lors de l'altération de MOx 7%, elle aurait dû conduire à une épaisseur de précipité de quelques  $\mu\text{m}$  sur la surface des pastilles qui aurait dû être détectée au MEB.

Tableau V-2 : Calcul de l'épaisseur de précipité à base de U(VI) sur la surface des pastilles de MOx 7% altérées en eau synthétique du COx pouvant expliquer la différence de relâchement d'uranium (de  $8,2 \cdot 10^{-6}$  mol U) par rapport à l'altération en eau carbonatée. La surface totale géométrique des pastilles est de  $3,2 \text{ cm}^2$ .

Minéral	Quantité (mol)	Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	Quantité (g)	Densité (g.cm <sup>-3</sup> )	Volume (cm <sup>3</sup> )	Epaisseur sur pastille ( $\mu\text{m}$ )
Haiweeite	$4,1 \cdot 10^{-6}$	1078,71	$4,41 \cdot 10^{-3}$	3,1	$1,42 \cdot 10^{-3}$	4,4
Soddyite	$4,1 \cdot 10^{-6}$	668,17	$2,73 \cdot 10^{-3}$	4,627	$5,90 \cdot 10^{-4}$	1,8
Uranophane	$4,1 \cdot 10^{-6}$	856,39	$3,50 \cdot 10^{-3}$	3,9	$8,97 \cdot 10^{-4}$	2,8



L'étude de l'altération de  $UO_2$  50 ans en eau synthétique du COx avait également montré que si une précipitation de phase secondaire d'uranyle, par exemple de type haiweeite, avait eu lieu elle aurait dû conduire à une couche de l'ordre du  $\mu m$  d'épaisseur détectable par les caractérisations de surface mises en œuvre. Une inhibition de l'altération était nécessaire :

- soit par la formation d'une très fine couche protectrice de précipité de quelque nm d'épaisseur (non détectable avec les techniques utilisées ici) déjà décrite dans la littérature [134],
- soit par la sorption d'un élément présent dans l'eau synthétique du COx, par exemple Ca [135] ou Si [137].

Du silicium (sans Ca) était fortement présent sur la surface des pastilles de  $UO_2$  50 ans. Les résultats avaient plutôt conclu à une inhibition de l'altération à cause de la sorption/précipitation de Si sur la surface des pastilles bloquant une étape de la dissolution oxydante de  $UO_2$ , mais la précipitation d'une phase secondaire de type haiweeite n'était cependant pas totalement exclue (possible d'après la modélisation).

Les résultats de l'étude de l'altération du MOx 7% en eau synthétique du COx sont très similaires à ceux obtenus avec  $UO_2$  50 ans. Si une précipitation d'une phase secondaire d'uranyle était responsable de la différence de concentration en uranium en solution entre l'eau carbonatée et l'eau du COx, elle aurait également dû être repérée dans le cas du MOx 7%. Comme pour  $UO_2$  50 ans, le mécanisme décrit par Santos et al. [137] dans lequel l'adsorption de silicium sur la surface de  $UO_2$  peut supprimer la réaction  $U_{1-2x}^{IV}U_{2x}^V O_{2+x} \rightarrow UO_3 \cdot yH_2O$  pour  $Eh \leq 494$  mV/ESH est possible dans cette expérience car  $Eh = 200-400$  mV/ESH. Enfin, la présence de silicium sur la surface de la pastille de MOx 7% a aussi été mise en évidence. Le même mécanisme d'inhibition par sorption/précipitation de Si que pour  $UO_2$  50 ans semble donc être une hypothèse sérieuse. La précipitation d'une phase secondaire d'uranyle n'est cependant pas exclue car de l'uranium probablement sous forme précipitée était présent sur le réacteur en  $TiO_2$ , et une fine couche de quelques nanomètres sur les pastilles de MOx 7% (pouvant inhiber la dissolution) n'aurait pas pu être repérée avec les techniques utilisées.

## 2.4. Altération du MOx 7% en eau synthétique du COx en présence de fer

Une expérience de lixiviation de MOx 7% en eau synthétique du COx et en présence d'une lame de fer a été réalisée (notée MOx7-COx-fer). La lame de fer (métal pur) a été pré-corrodée dans l'eau synthétique du COx pendant 111 jours préalablement à l'introduction des pastilles de MOx 7% dans le système. D'après les résultats des pré-lixiviations, ces pastilles possédaient un état de surface initial non oxydé.

Les résultats des analyses des solutions, puis les caractérisations des surfaces des pastilles de MOx 7% et de la lame de fer sont présentés. L'ensemble de ces résultats est finalement discuté à l'aide des résultats de la même expérience menée avec UO<sub>2</sub> 50 ans présentée au chapitre précédent.

### 2.4.1. Analyses des solutions

#### 2.4.1.1. Concentration en uranium en solution et bilan de l'uranium relâché

La Figure V-13 présente l'évolution de la concentration en uranium en solution lors de l'altération de MOx 7% en eau synthétique du COx en présence d'une lame de fer. Les données issues des expériences de lixiviation de MOx 7% en eau carbonatée (milieu aéré et désaéré) et en eau synthétique du COx détaillées précédemment dans ce chapitre sont également reportées sur la figure.

Dans les expériences en eau carbonatée et en eau synthétique du COx, les concentrations en uranium en solution augmentent au cours du temps indiquant la présence de U(VI) en solution et la dissolution oxydante du MOx 7%.

Au contraire, en présence de fer la concentration en uranium en solution est très faible tout le long de l'expérience. Hormis un pic initial probablement dû à une très légère couche oxydée restante sur la surface du MOx 7% (néanmoins largement évacuée par les pré-lixiviations), la concentration en uranium est inférieure ou égale à 1 µg.L<sup>-1</sup>. Elle est également très proche ou au niveau de la limite de solubilité de UO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O(am). Ceci indique la présence de U(IV) en solution et un équilibre avec UO<sub>2</sub> amorphe hydraté. La présence de fer a donc un effet notable sur la concentration en uranium en solution : on observe le passage d'un contrôle cinétique (dissolution oxydante) en eau carbonatée et en eau du COx à un contrôle par solubilité d'une phase à base de U(IV) en présence de fer. La même observation avait été faite dans le cas de UO<sub>2</sub> 50 ans altéré en eau du COx en présence de fer. Deux mécanismes pouvaient alors expliquer les faibles concentrations en uranium en solution en équilibre avec une phase à base de U(IV) :

- la dissolution oxydante du MOx 7% suivie de la réduction/précipitation de U(VI) en U(IV),
- ou l'absence de dissolution oxydante.

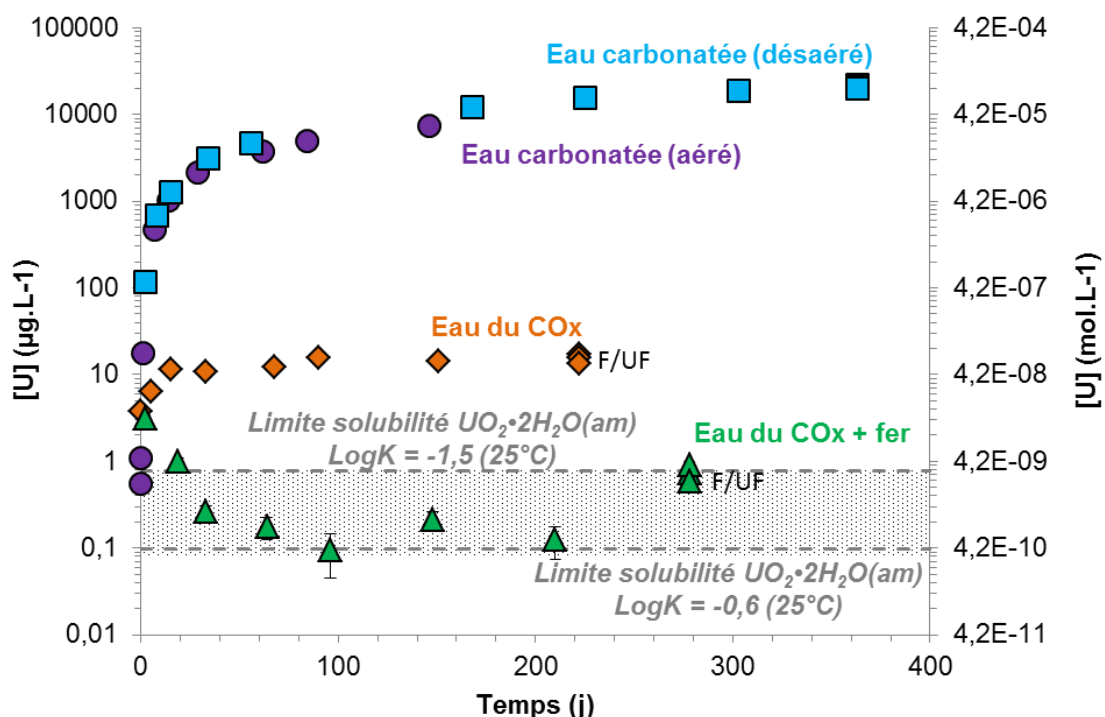


Figure V-13 : Concentrations en uranium en solution lors de l'altération de MOx 7% en eau synthétique du COx en présence de fer. Les solubilités de  $UO_2 \cdot 2H_2O(am)$  calculées pour deux  $LogK$  différents avec le logiciel Chess et la base de données ThermoChimie sont reportées sur le graphique. La zone grisée correspond à la gamme d'incertitudes basse des valeurs de solubilité donnée par Neck & Kim [77]. F : filtré, UF : ultra-filtré.

Afin de statuer entre les deux mécanismes, le relâchement total en uranium doit être estimé. Un bilan final de l'uranium relâché pendant l'expérience a donc été effectué à partir de l'acidification de la solution et des rinçes acides du réacteur en titane. La Figure V-14 présente les quantités d'uranium dans les fractions soluble, colloïdale, sorbée/précipitée sur  $TiO_2$  et sur la lame de fer.

Les fractions soluble et colloïdale sont extrêmement faibles puisqu'elles représentent respectivement seulement 0,9 et 1,6 % de l'uranium total relâché. Un peu plus d'uranium est présent sur la lame de fer, mais sa quantité est également très faible ( $\sim 0,4 \mu g$ ) et il ne représente que 5% de l'uranium total. La majorité de l'uranium ( $\sim 93$  %) est en réalité sorbée ou précipitée sur les parois du réacteur en  $TiO_2$ . La quantité de  $7,34 \mu g$  d'uranium correspondante est cohérente avec la capacité de sorption de U(IV) du réacteur en  $TiO_2$  de  $5,9 \mu g$  (calculée à partir de la capacité de sorption de 1 atome U(IV). $nm^{-2}$   $TiO_2$  [121] et de la surface de  $TiO_2$  au contact de la solution de  $155 cm^2$ ). Cette quantité peut aussi être expliquée par un relâchement initial de U(VI) dû à une faible couche oxydée qui serait par la suite réduit et précipité sur  $TiO_2$  ( $3 \mu g.L^{-1}$  d'uranium dans le prélèvement à 2 jours et disparaît ensuite).

Finalement, la quantité totale d'uranium relâché lors de l'altération du MOx 7% en eau du COx en présence de fer est extrêmement faible : seulement  $7,9 \mu g$  au bout de

278 jours de lixiviation. En comparaison, le MOx 7% avait relâché 1991 µg après 225 jours d'altération en eau carbonatée, et 46,3 µg après 222 jours d'altération en eau synthétique du COx. Ainsi, comme dans le cas de UO<sub>2</sub> 50 ans altéré en eau du COx en présence de fer, une dissolution oxydante significative suivie d'une réduction/précipitation de l'uranium n'est pas observée au vu des quantités d'uranium retrouvées en fin d'expérience. Dans le cas de UO<sub>2</sub> 50 ans, ce phénomène était expliqué par la très forte inhibition de la dissolution oxydante (voire sa suppression) en présence de fer, due à la consommation des molécules de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> produites par la radiolyse alpha par les ions Fe<sup>2+</sup> issus de la corrosion de la lame de fer. Ceci résultait en une précipitation d'hydroxyde de Fe(III) sur la surface des pastilles de UO<sub>2</sub> 50 ans. Afin d'identifier si un mécanisme similaire est responsable des très faibles relâchements en uranium dans le cas du MOx 7% altéré en eau synthétique du COx en présence de fer, des caractérisations de surface des pastilles de MOx 7% et de la lame de fer ont été réalisées et seront présentées par la suite.

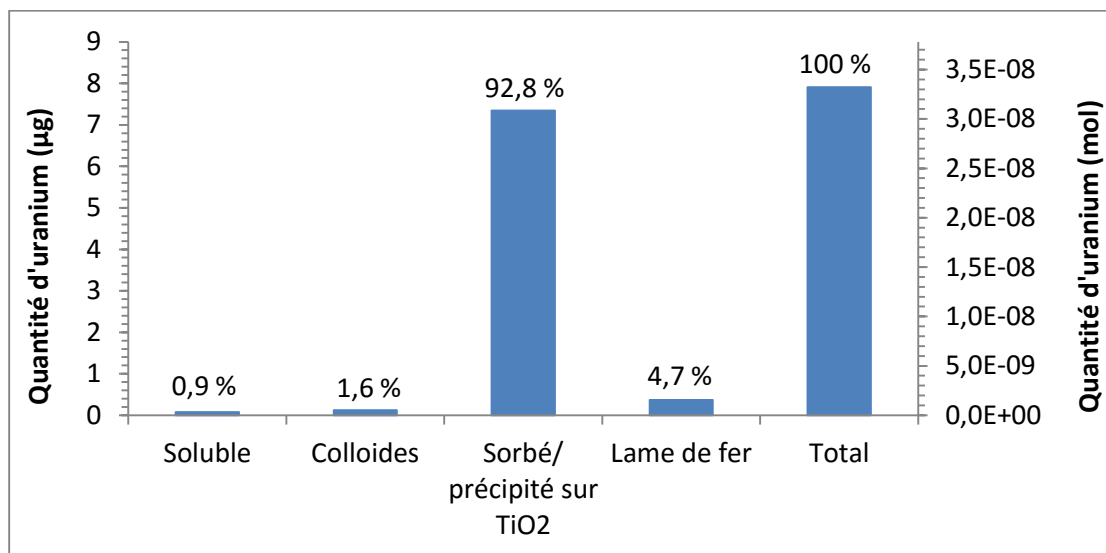


Figure V-14 : Répartition de l'uranium entre les fractions soluble, colloïdale et sorbée/précipitée sur TiO<sub>2</sub> en fin d'expérience lors de l'altération de MOx 7% en eau synthétique du COx en présence de fer.

#### 2.4.1.2. Concentration en fer en solution

L'évolution de la concentration en fer en solution est présentée sur la Figure V-15 pour la phase de pré-corrosion du fer dans l'eau synthétique du COx ainsi qu'après l'introduction des pastilles de MOx 7%. La concentration en fer oscille entre 8 et 12 mg.L<sup>-1</sup> avec des valeurs principalement comprises dans la gamme 9-10 mg.L<sup>-1</sup> pouvant indiquer un contrôle par la solubilité d'une phase qui sera recherchée lors des caractérisations de surface. Les valeurs des concentrations en fer dans les prélèvements brut, filtré, et ultra-filtré à 389 jours (analyses de fin d'expérience) sont extrêmement proches ce qui indique l'absence de colloïdes de fer et la présence de Fe(II) en solution.

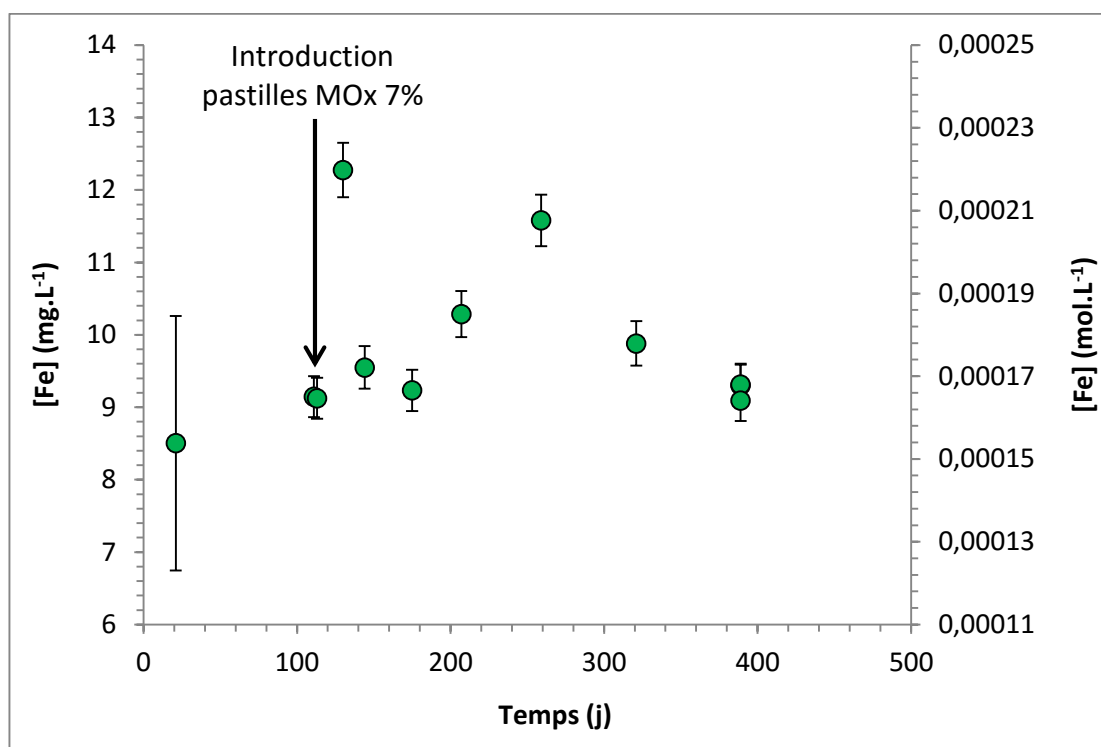


Figure V-15 : Evolution de la concentration en fer au cours de la corrosion d'une lame fer en eau synthétique du COx avant et après introduction des pastilles de MOx 7%.

## 2.4.2. Caractérisations des surfaces après lixiviation

### 2.4.2.1. Etat de la surface de la pastille de MOx 7% après altération

Une précipitation massive sur la surface des pastilles de MOx 7% altérées en eau synthétique du COx et en présence de fer a été mise en évidence au MEB (Figure V-16). Le précipité, de structure plutôt nodulaire, couvre toute la surface des pastilles avec une épaisseur variable selon les zones. Les analyses EDS, dont un spectre typiquement obtenu est présenté sur la Figure V-17, ont révélé une composition moyenne principalement à base de fer et de silicium : 81 %at. Fe, 10 %at. Si, 9 %at. autres (Ca, Cl, Al, Zn, W, S, U pouvant venir du substrat, etc.). Cette composition rappelle celle de la couche précipitée sur les pastilles de UO<sub>2</sub> 50 ans altérées en eau du COx en présence de fer et identifiée comme de l'akaganéite. La structure des précipités est cependant différente car sur UO<sub>2</sub> 50 ans ils présentaient une forme de bâtonnets triangulaires.

Des caractérisations par spectroscopie Raman ont donc été mises en œuvre pour déterminer la nature de la phase précipitée sur les pastilles de MOx 7%. Le spectre classiquement obtenu est présenté sur la Figure V-18. Le spectre Raman de l'akaganéite [138] et celui du précipité identifié comme tel et couvrant les pastilles de UO<sub>2</sub> 50 ans altérées en eau synthétique du COx en présence de fer sont également reportés. Le spectre Raman obtenu sur le MOx 7% est très semblable aux deux



autres ce qui indique qu'il s'agit probablement de la même phase. Il semble cependant moins bien défini, suggérant ainsi une akaganéite moins bien cristallisée, ce qui est cohérent avec sa structure noduleuse observée au MEB.

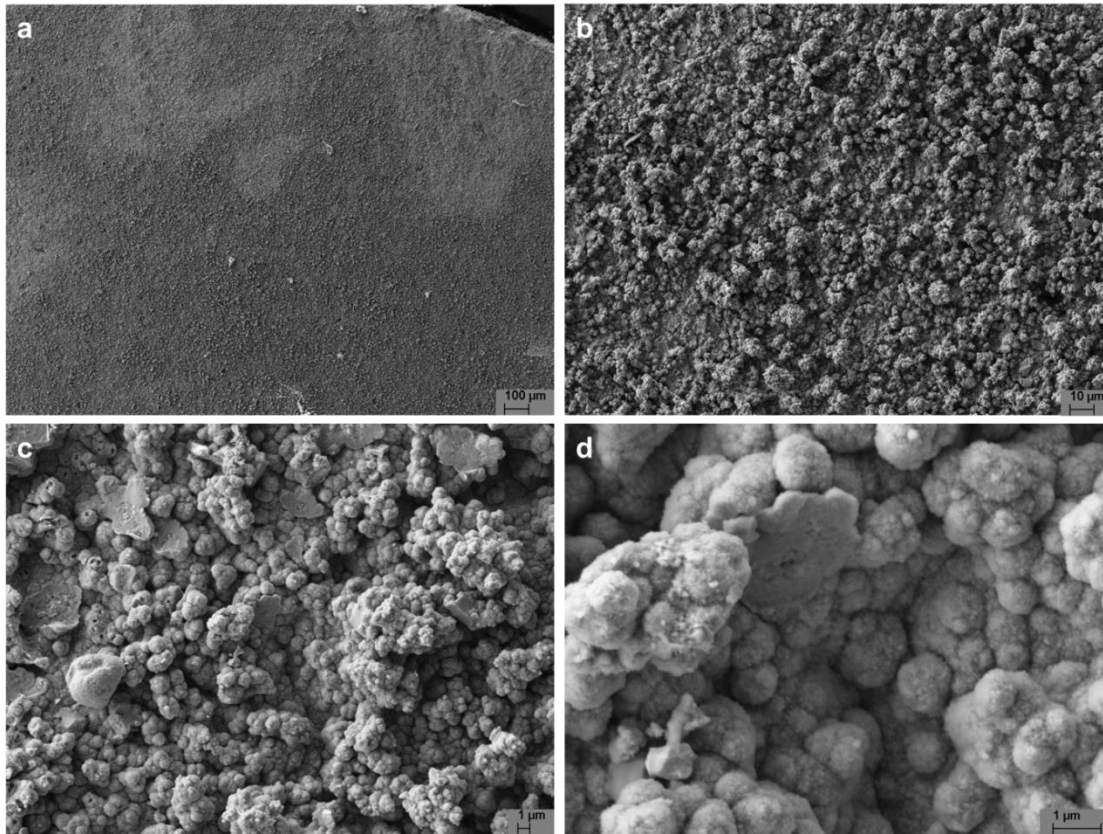


Figure V-16 : Micrographies MEB d'une pastille de MOx 7% altérée en eau synthétique du COx en présence d'une lame de fer à un grandissement de plus en plus élevé.

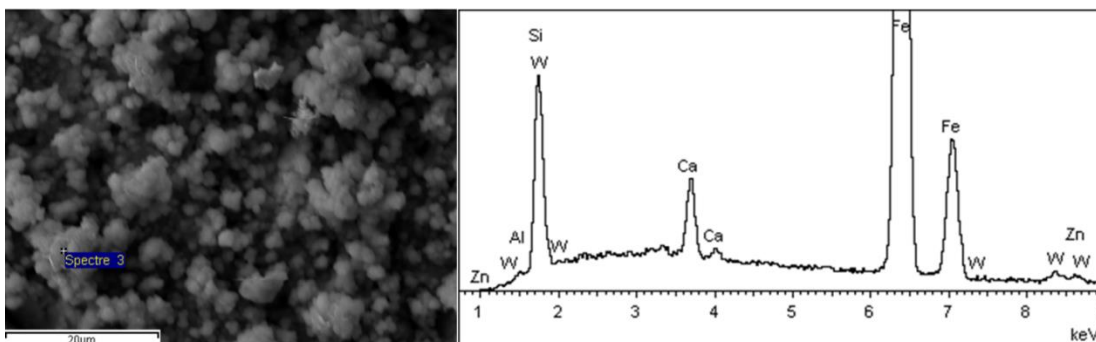


Figure V-17 : Analyses EDS du précipité recouvrant la surface de la pastille de MOx 7% altérée en eau synthétique du COx en présence de fer.

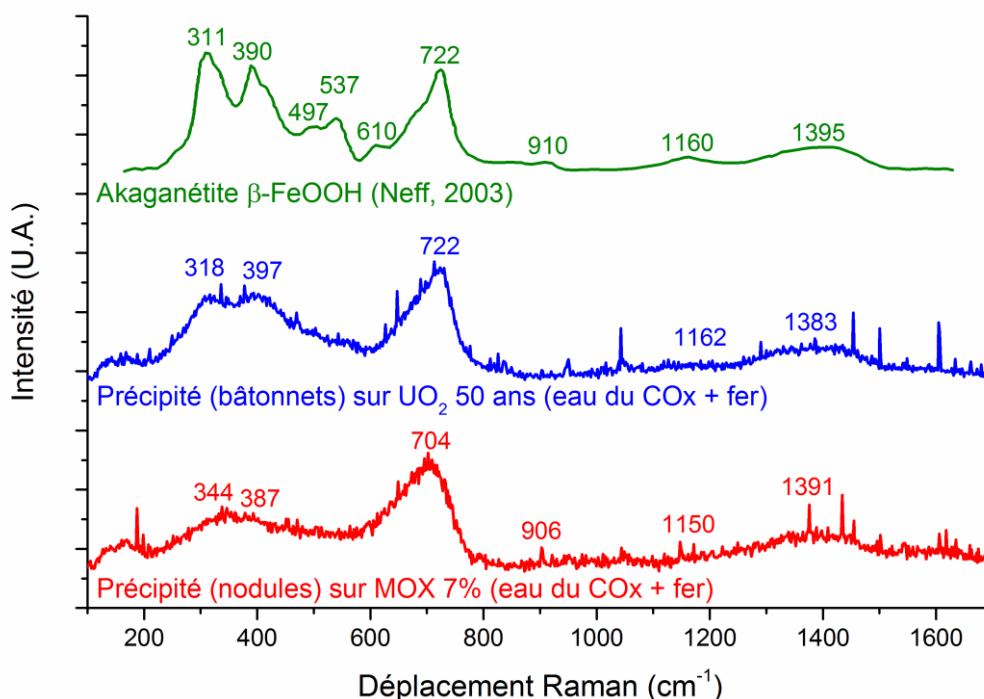


Figure V-18 : Spectre Raman du précipité couvrant la pastille de MOx 7% altérée en eau synthétique du COx en présence d'une lame de fer : comparaison avec les spectres Raman du précipité couvrant UO<sub>2</sub> 50 ans altéré dans les mêmes conditions et de l'akaganéite.

#### 2.4.2.2. Etat de la surface de la lame de fer après lixiviation

La surface de la lame de fer a également été observée au MEB à la fin de l'expérience (Figure V-19). Très peu de précipités sont présents sur la surface par rapport aux autres lames de fer observées dans les expériences avec UO<sub>2</sub> 50 ans et UO<sub>2</sub> 10000 ans (chapitre IV). Deux principaux types de précipités peuvent être distingués en particulier :

- une phase présentant une structure en « rose des sables » qui semble se développer directement dans la lame de fer plutôt qu'au-dessus de sa surface (Figure V-19c). Sa composition moyenne analysée par EDS (8 pointés) est environ 84 %at. Fe, 14 %at. Na, 2 %at. Cl, K (Figure V-20a). Malheureusement, ces phases n'étaient pas repérables avec le microscope optique associé au spectromètre Raman et n'ont donc pas pu être caractérisées par cette technique. Un produit de corrosion de type hydroxyde de fer ou hydroxy-carbonate de fer semble cependant le plus pertinent puisque les éléments O, H et C ne sont pas détectables par EDS. Par ailleurs, la structure en « rose des sables » rappelle les précipités de chukanovite observés sur la lame de fer issue de l'expérience d'altération avec UO<sub>2</sub> 10000 ans.

- des précipités formés de grains de tailles nano à micrométriques (Figure V-19d). Leurs analyses EDS ont révélé la présence d'uranium en quantité importante (Figure V-20b). Le signal du fer peut provenir de la lame de fer étant donné la taille du précipité par rapport à la profondeur d'analyse de l'ordre du  $\mu\text{m}$ . Cette composition à base essentiellement d'uranium ( $\pm \text{O}$ , H ou C non détectés par EDS) et les très faibles concentrations en uranium en solution indiquent une phase à base de U(IV) de type uraninite ou  $\text{UO}_2(\text{am})$ .

Si le précipité observé est effectivement de la chukanovite, la concentration en fer en solution à l'équilibre serait de  $155 \text{ mg.L}^{-1}$  tandis qu'elle serait de  $3,7 \cdot 10^{-2} \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$  pour  $\text{FeOOH}$  observé sur les pastilles de MOx (calcul CHESSE dans l'eau du COx avec la base de données ThermoChimie). Les caractérisations de surface ne permettent donc pas de conclure concernant un contrôle des concentrations en fer en solution ( $\sim 10 \text{ mg.L}^{-1}$ ) par un équilibre thermodynamique avec une phase à base de fer.

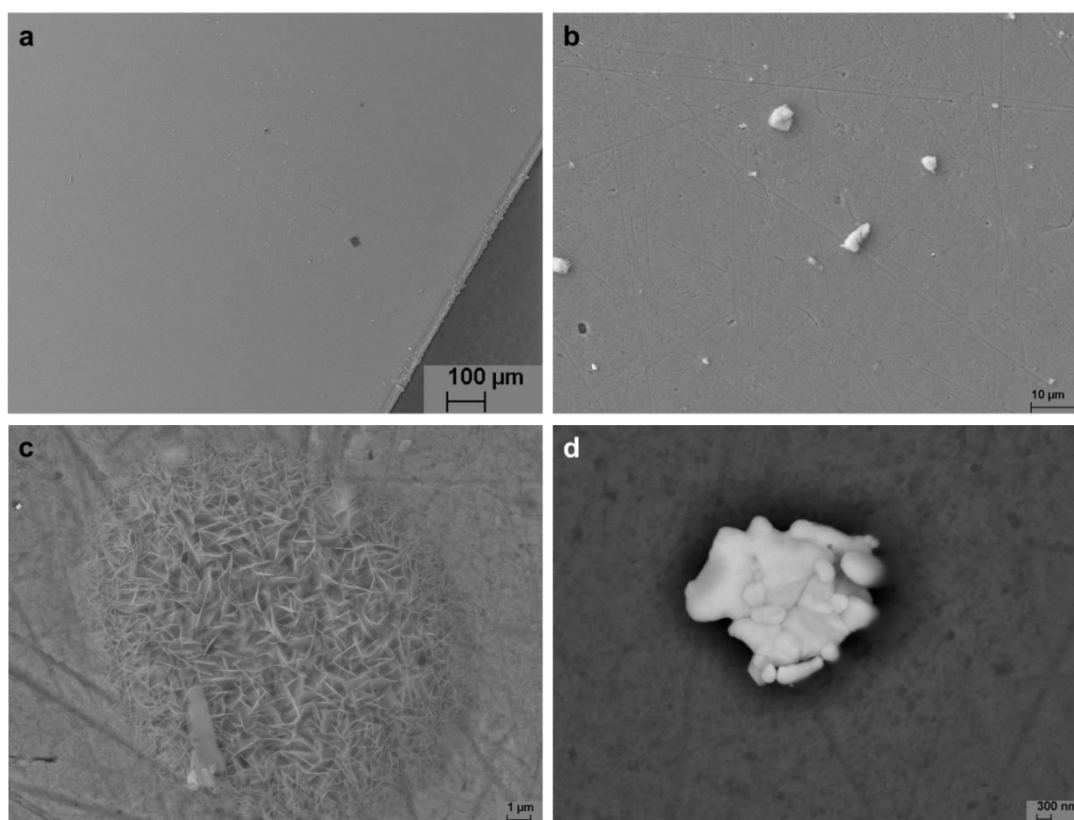


Figure V-19 : Micrographies MEB de la lame de fer corrodée en eau synthétique du COx en présence de MOx 7% : a-b) images à grossissement de plus en plus élevé, c) précipité d'hydroxyde ou (hydroxy)carbonate de fer, d) uraninite.



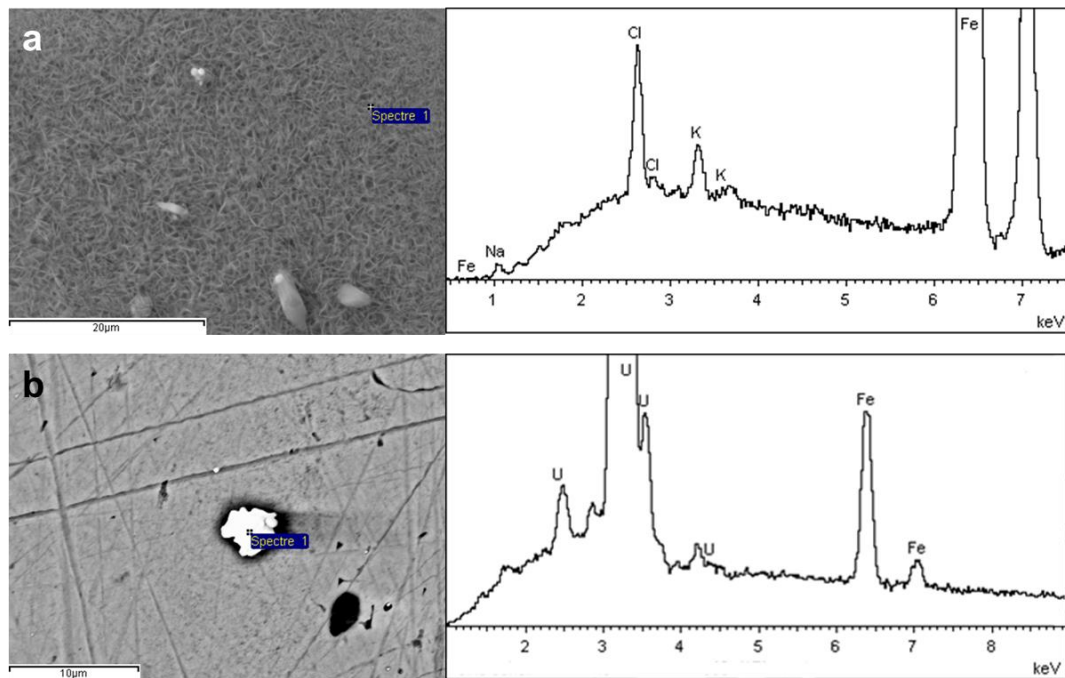


Figure V-20 : Analyses EDS des précipités présents à la surface de la lame de fer issue de l'expérience d'altération de MOx 7 % en eau synthétique du COx en présence de fer.

### 2.4.3. Discussion et conclusion

L'altération de MOx 7% en eau synthétique du COx en présence d'une lame de fer mène à des résultats similaires à ceux obtenus lors de l'altération de UO<sub>2</sub> 50 ans dans les mêmes conditions :

- la concentration en uranium en solution est extrêmement faible ( $< 1 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) et témoigne de la présence de U(IV) en solution ainsi que d'un équilibre avec UO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O(am) ;
- cette concentration est fortement abaissée par rapport aux expériences de lixiviation en eau carbonatée ou en eau synthétique du COx et indique un passage d'un régime cinétique contrôlé par la dissolution oxydante induite par la radiolyse alpha à un contrôle par la solubilité d'une phase à base de U(IV) ;
- le relâchement total en uranium est très faible et compatible avec une sorption de U(IV) sur TiO<sub>2</sub> ou une réduction/précipitation d'un relâchement initial de U(VI) dû à un reste de couche oxydée de surface sur les pastilles de MOx 7% : une dissolution oxydante significative suivie d'une réduction/précipitation de U(IV) n'est donc pas démontrée ;
- la surface des pastilles est complètement recouverte d'un précipité à base de fer ( $\pm$  silicium) de type akaganéite.

Tout ceci indique que le mécanisme d'inhibition de la dissolution oxydante établi à partir de l'expérience avec UO<sub>2</sub> 50 ans est transposable au MOx 7% : les molécules de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> produites par radiolyse de l'eau sont consommées par Fe<sup>2+</sup> en solution issu de la corrosion de la lame de fer. Le MOx 7% présentant très majoritairement un

champ d'irradiation alpha comme les pastilles de UO<sub>2</sub> 50 ans, cette réaction rapide a lieu là où les molécules de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sont produites, c'est-à-dire en extrême surface des pastilles de MOx 7% (couche de 40 µm). La réaction conduit à la production de Fe<sup>3+</sup> très insoluble qui précipite alors immédiatement sur la surface du MOx 7% en un hydroxyde de Fe(III) de type akaganéite formant ainsi une barrière chimique protectrice. Comme pour UO<sub>2</sub> 50 ans, elle pourrait aussi éventuellement constituer une barrière physique.

Quelques différences sont néanmoins apparues entre les expériences avec UO<sub>2</sub> 50 ans et le MOx 7% :

- les précipités d'akaganéite présentent une structure en bâtonnets triangulaires dans le cas de UO<sub>2</sub> 50 ans, et une structure noduleuse moins bien cristallisée dans le cas du MOx 7% ;
- la présence d'un précipité de type uraninite a été repérée sur lame de fer dans le cas du MOx 7% ;
- la précipitation massive de carbonates sur lame de fer n'est pas observée dans le cas du MOx 7%.

Cependant, ces différences peuvent être expliquées par des phénomènes ne modifiant pas le mécanisme principal d'inhibition de l'altération en présence de fer.

La structure plus noduleuse et moins bien cristallisée des précipités d'akaganéite dans le cas du MOx 7% pourrait être due à une cinétique de précipitation plus rapide car une quantité de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> plus importante est produite ou à un effet de l'irradiation plus élevée par rapport à UO<sub>2</sub> 50 ans.

Les précipités d'uraninite n'ont pas été repérés sur la lame de fer issue de l'expérience avec UO<sub>2</sub> 50 ans, mais des traces d'uranium ont été détectées et la rince acide de la lame de fer a bien révélé la présence d'une petite quantité d'uranium à sa surface. Etant donné que seule une partie de la lame de fer est observée au MEB, il est possible que ce type de précipité ait été présent ailleurs sur sa surface.

Enfin, nous avons montré dans le chapitre IV que c'est la corrosion de la lame de fer qui est à l'origine d'une augmentation locale de pH autour de celle-ci permettant aux minéraux carbonatés de précipiter à sa surface. Les concentrations en fer en solution indiquent que la corrosion de la lame de fer est moins intense dans l'expérience avec le MOx 7% (9-10 mg.L<sup>-1</sup>) que dans celles avec UO<sub>2</sub> 50 ans et UO<sub>2</sub> 10000 ans (60-80 mg.L<sup>-1</sup>). Ainsi, la faible corrosion de la lame de fer dans le cas du MOx 7% ne produit pas une augmentation locale de pH suffisante pour permettre la précipitation massive de minéraux carbonatés. Cependant, cela ne semble pas avoir de lien avec le type de pastilles de combustible car la différence de concentration en fer en solution était déjà très marquée pendant la phase de pré-corrosion des lames de fer en absence de pastilles. Il semble donc que cela soit simplement dû à un état initial de la lame de fer utilisée bien que le protocole de préparation des lames de fer soit le même dans toutes les expériences.

Ainsi, le mécanisme d'altération en eau synthétique du COx en présence de fer établi avec UO<sub>2</sub> 50 ans (Figure IV-42) et UO<sub>2</sub> 10000 ans est également valable pour le MOx 7% bien que son activité alpha soit 4 fois plus élevée que celle de UO<sub>2</sub> 50 ans.

## 2.5. Conclusion sur l'altération du MOx 7 % en conditions environnementales

Dans ce premier sous-chapitre la dissolution oxydante du MOx7% a d'abord été quantifiée en eau carbonatée, puis l'influence de l'environnement sur cette dissolution a été mise en évidence.

La première partie sur l'altération du MOx 7% en eau carbonatée a permis de quantifier la dissolution oxydante du MOx 7% et a montré que la matrice UO<sub>2</sub> se dissout préférentiellement aux amas enrichis en Pu même si ceux-ci s'oxydent néanmoins. Les résultats ont également démontré que Pu et Am s'adsorbent ou précipitent sur les parois du réacteur en TiO<sub>2</sub> et ne peuvent donc pas être utilisés comme traceurs de l'altération dans notre système expérimental.

Dans le cas de l'altération en eau synthétique du COx, la dissolution oxydante se poursuit mais serait fortement inhibée probablement par la sorption de silicium sur la surface du MOx 7% qui bloque ainsi une étape de la dissolution : il s'agirait de la réaction  $U_{1-2x}^{IV}U_{2x}^VO_{2+x} \rightarrow UO_3 \cdot \gamma H_2O$  d'après Santos et al [137] (un précipité de surface de très faible épaisseur n'a cependant pas été complètement éludé).

En revanche, lors de l'altération dans cette même eau synthétique du COx mais en présence d'une lame de fer, la dissolution oxydante semble stoppée ou au minimum très fortement inhibée du fait de la consommation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par les ions Fe<sup>2+</sup>. Les concentrations en uranium sont alors contrôlées par une phase de type UO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O(am) et une précipitation massive d'hydroxyde de Fe(III) recouvre les pastilles et pourrait constituer une barrière protectrice.

Les études en eau synthétique du COx et en eau synthétique du COx en présence de fer ont toutes deux montré que le MOx 7% présentait le même comportement que UO<sub>2</sub> 50 ans lors d'altérations en conditions environnementales. Ceci peut s'expliquer à partir des résultats des expériences en eau carbonatée qui ont révélé que c'est la matrice UO<sub>2</sub> du MOx qui se dissout préférentiellement aux amas enrichis en Pu. De plus, bien que l'activité alpha du MOx 7% soit 4 fois plus élevée que celle de UO<sub>2</sub> 50 ans, cela ne semble pas avoir d'incidence sur les mécanismes d'inhibition de l'altération en conditions environnementales mais seulement sur l'ampleur de la dissolution oxydante initiale (estimée en eau carbonatée).

Cependant, le MOx 7% ne constitue pas le matériau réel en termes de structure et composition destiné au stockage géologique. L'altération du MOx 47 va donc être étudiée afin d'évaluer si l'influence du fer sur la dissolution oxydante est la même pour ce matériau.

### 3. ALTERATION DU COMBUSTIBLE IRRADIE MOX 47 EN EAU DU COX ET EN EAU DU COX EN PRESENCE DE FER

L'objectif de cette partie est d'évaluer si le mécanisme d'altération en eau synthétique du COx en présence de fer observé précédemment pour UO<sub>2</sub> 10000 ans, UO<sub>2</sub> 50 ans et pour le MOx 7% est également valable pour le combustible irradié MOx 47. Pour cela, les deux expériences de lixiviation de MOx 47 suivantes ont été réalisées :

- en eau synthétique du COx (MOx47-COx) ;
- en eau synthétique du COx en présence de fer (MOx47-COx-fer).

Les résultats des deux expériences seront présentés et discutés simultanément. Dans un premier temps, les analyses de solution seront détaillées pour l'uranium, pour les produits de fission <sup>137</sup>Cs et <sup>90</sup>Sr, et pour le fer. Les caractérisations de surface d'un fragment de combustible altéré en présence d'une lame de fer et de cette lame de fer seront ensuite étudiées. La dernière partie est consacrée à la discussion de ces résultats par rapport au mécanisme d'altération en présence de fer établi précédemment avec le MOx 7%.

#### 3.1. Analyses des solutions

##### 3.1.1. Concentration en uranium en solution et bilan de l'uranium relâché

La Figure V-21 présente l'évolution des concentrations en uranium en solution lors de l'altération de MOx 47 en eau synthétique du COx, et en eau synthétique du COx en présence de fer. En parallèle, le bilan de l'uranium relâché à la fin de ces deux expériences réalisé à partir des résultats de l'acidification des solutions et des rinçages acides est donné sur la Figure V-22.

Dans le cas de l'altération du MOx 47 en eau synthétique du COx, les concentrations en uranium augmentent fortement en solution et atteignent presque 10 mg.L<sup>-1</sup> après 13 mois de lixiviation. Le bilan en fin d'expérience indique un relâchement total d'environ 2000 µg d'uranium dont 60 % se trouve sous forme soluble tandis qu'environ 35 % forme des colloïdes. Les 5 % restants sont sorbés ou précipités sur les parois du réacteur en TiO<sub>2</sub>. Ces résultats montrent la présence de U(VI) dans le système et une forte dissolution oxydante du combustible. Notons cependant que la concentration en uranium augmente beaucoup moins rapidement après 3 ou 4 mois ce qui est peut-être dû à la précipitation d'une phase secondaire de U(VI).

En présence de fer, la concentration en uranium en solution présente un pic initial atteignant 10 µg.L<sup>-1</sup> mais qui disparaît ensuite. La concentration semble alors se stabiliser autour de 3 µg.L<sup>-1</sup>. Lors du dernier prélèvement, après filtration et ultra-filtration de l'échantillon la concentration en uranium s'abaisse d'environ 10 µg.L<sup>-1</sup> à seulement 0,1 µg.L<sup>-1</sup>. Ceci indique que l'uranium en solution est majoritairement sous forme de colloïdes plutôt que soluble, ce qui est cohérent avec

le bilan de l'uranium relâché en fin d'expérience révélant qu'environ 17 % de l'uranium relâché est sous forme colloïdale contre seulement 0,004 % sous forme soluble. De plus, la concentration après ultra-filtration est très proche de limite de solubilité de  $UO_2 \cdot 2H_2O(am)$  à  $0,1 \mu g \cdot L^{-1}$  (limite inférieure, voir discussion paragraphe III.2.2.2.1.).

Cependant, malgré l'équilibre avec  $UO_2 \cdot xH_2O(am)$ , une grande quantité d'uranium a été relâchée : environ  $400 \mu g$  au total. La majorité de l'uranium total relâché est en fait sorbée ou précipitée sur les surfaces avec une répartition à 56 % sur  $TiO_2$  et à 27 % sur la lame de fer. Les deux hypothèses pouvant expliquer la présence d'uranium sur les surfaces ainsi que des concentrations en équilibre avec  $UO_2 \cdot xH_2O(am)$  sont :

- une sorption directe de U(IV) par effet de « pompe » jusqu'à saturation des sites de sorption (comme pour  $UO_2$  réf, voir section IV.3.1.3) ;
- ou la dissolution oxydante du combustible suivie de la réduction-précipitation de U(VI) en U(IV).

La quantité de U(IV) pouvant être sorbée sur  $TiO_2$  dans cette expérience est de  $6,2 \mu g$  (considérant la surface de  $TiO_2$  au contact de la solution de  $161 \text{ cm}^2$ , et la capacité de sorption de U(IV) sur  $TiO_2$  de  $1 \text{ atome} \cdot \text{nm}^{-2}$  [121]). La quantité d'uranium de  $\sim 220 \mu g$  retrouvée sur  $TiO_2$  n'est donc pas compatible avec un phénomène de sorption de U(IV) et indique plutôt la dissolution oxydante du combustible suivie de la réduction-précipitation de U(VI) en  $UO_2 \cdot xH_2O(am)$ .

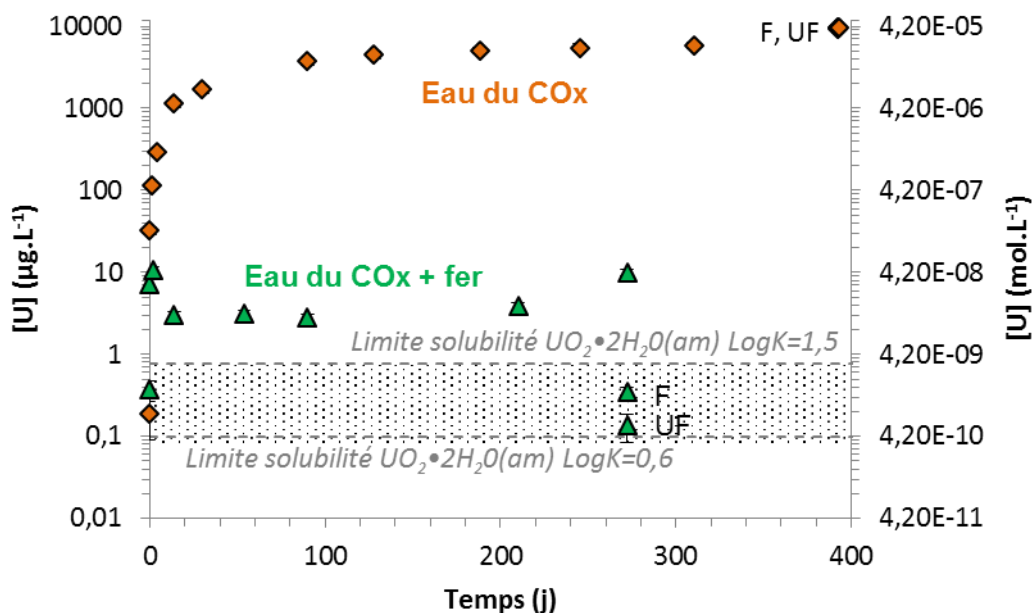


Figure V-21 : Evolution de la concentration en uranium en solution lors de l'altération de MOx 47 en eau synthétique du COx et en eau synthétique du COx en présence de fer. Les solubilités de  $UO_2 \cdot 2H_2O(am)$  calculées pour deux LogK différents avec le logiciel Chess et la base de données ThermoChimie sont reportées sur le graphique. La zone grisée correspond à la gamme d'incertitudes basse des valeurs de solubilité donnée par Neck & Kim [77]. F : filtré ; UF : ultra-filtré.

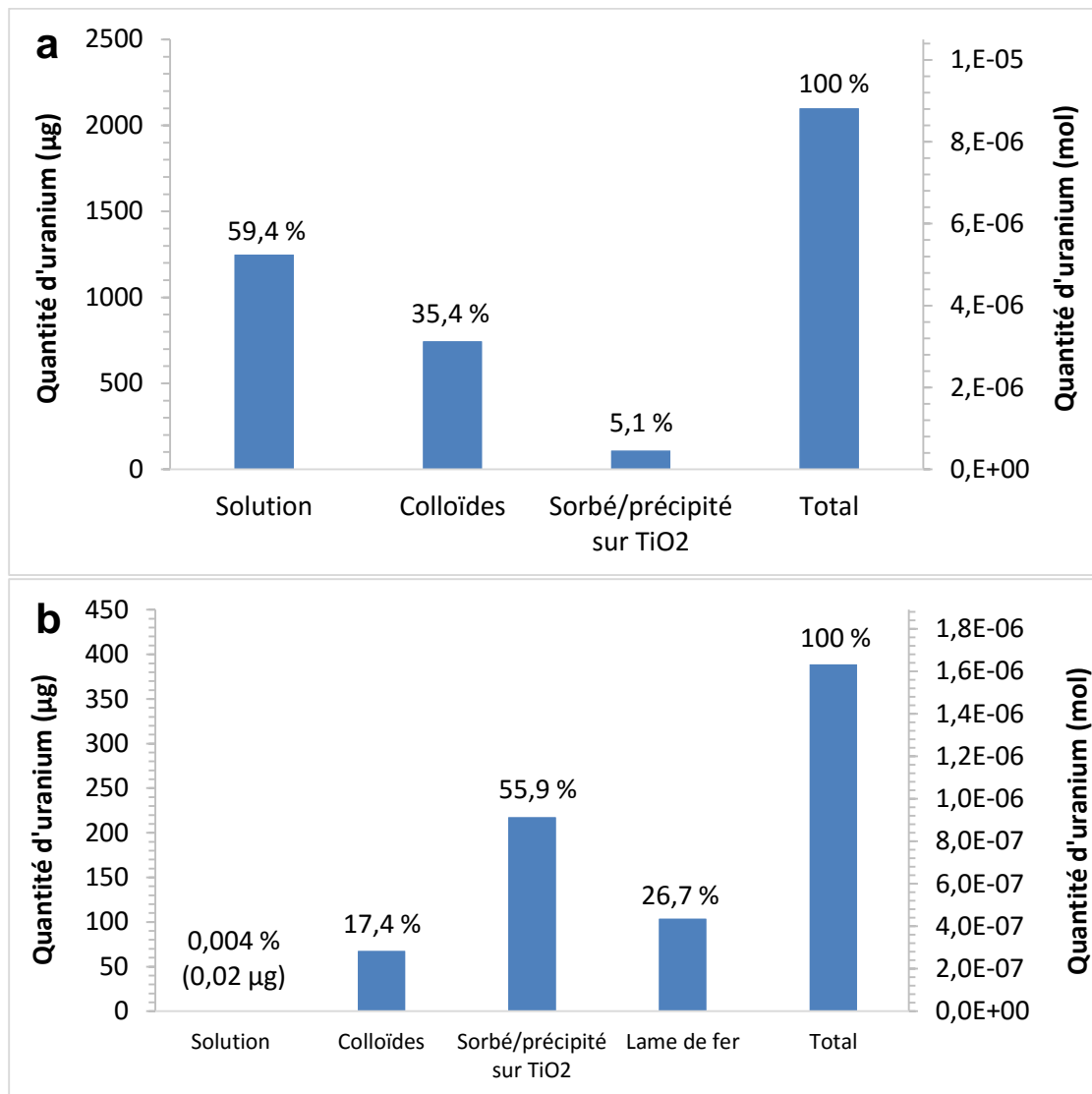


Figure V-22 : Répartition de l'uranium entre les fractions soluble, colloïdale, sorbée/précipitée sur  $TiO_2$  et sur la lame de fer en fin d'expérience lors de l'altération de MOx 47 a) en eau synthétique du COx (392 jours), b) en eau synthétique du COx en présence de fer (272 jours).

### 3.1.2. Concentrations des produits de fission en solution

Les résultats des cycles de pré-lixiviation ont indiqué que le lavage des fragments de MOx 47 en eau carbonatée pendant 7 ans avait permis d'évacuer les inventaires labiles de façon efficace. Les produits de fission généralement utilisés comme traceurs de l'altération sont  $^{137}Cs$  et  $^{90}Sr$ . Les relâchements de ces deux radionucléides lors de l'altération du MOx 47 en conditions environnementales sont donc présentés sur la Figure V-23. Comme expliqué au chapitre II, ils sont exprimés à l'aide des fractions de l'inventaire en phase aqueuse (FIAP).

Les FIAP de  $^{137}Cs$  augmentent de façon linéaire et similaire dans les expériences en eau du COx et en eau du COx en présence de fer. Cela indique que la dissolution

oxydante du combustible se produit dans les deux expériences et dans des proportions semblables (lots de même historique, même masse et même nombre de fragments).

En revanche, les FIAP de  $^{90}\text{Sr}$  ont une tendance moins définie. En eau du COx, ils semblent augmenter, puis diminuer et finalement augmenter à nouveau. En eau du COx en présence de fer, les FIAP de  $^{90}\text{Sr}$  paraissent atteindre un plateau pouvant indiquer la précipitation de Sr (peut-être co-précipité avec des carbonates de calcium comme dans les expériences de lixiviation de  $\text{UO}_2$  50 ans et  $\text{UO}_2$  10000 ans en présence de fer présentées au chapitre IV). Dans ce cas,  $^{90}\text{Sr}$  ne peut pas être utilisé comme traceur de l'altération et seuls les FIAP de  $^{137}\text{Cs}$  sont considérés dans la suite.

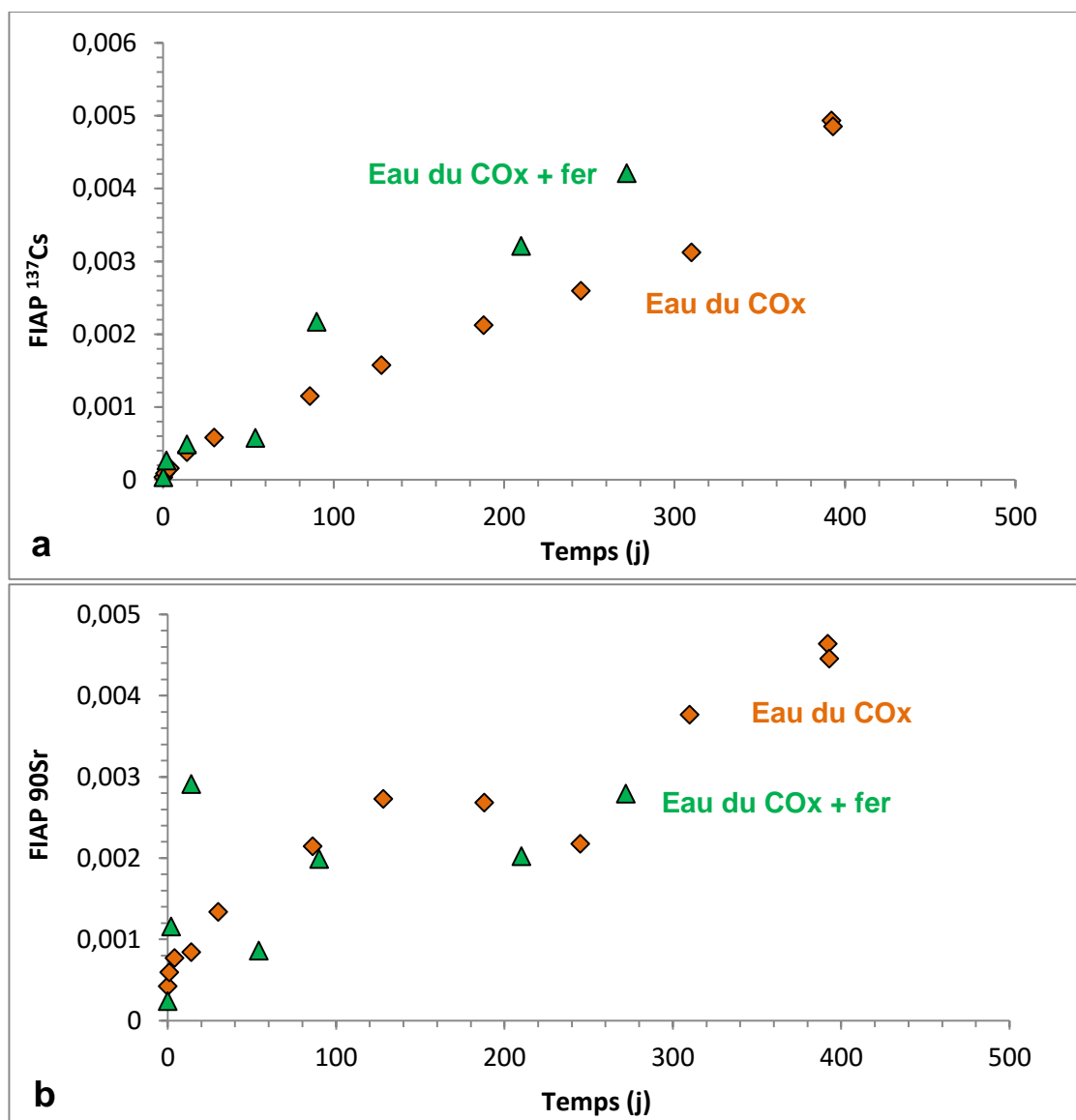


Figure V-23 : Evolution des fractions de l'inventaire en phase aqueuse (FIAP) lors de l'altération de MOx 47 en eau synthétique du COx, et en eau synthétique du COx en présence de fer : a) FIAP de  $^{137}\text{Cs}$ , b) FIAP de  $^{90}\text{Sr}$ .



Compte tenu du caractère hétérogène du MOx MIMAS, on ne peut en toute rigueur pas comparer les relâchements en U et Cs sur la base des teneurs moyennes dans le MOx, d'autant plus que la dissolution du MOx est hétérogène. Cependant, comme les inventaires labiles ont été correctement éliminés lors du lavage des fragments,  $^{137}\text{Cs}$  et U proviennent tous deux principalement de la dissolution de la matrice  $\text{UO}_2$  (et des amas dans une moindre mesure puisqu'il a été montré précédemment que ceux-ci sont peu sensibles à la dissolution). Les relâchements de U et  $^{137}\text{Cs}$  indiquent donc tous deux que la dissolution oxydante de la matrice du MOx 47 se poursuit en eau synthétique du COx en présence de fer.

### 3.1.3. Concentration en fer en solution

L'évolution de la concentration en fer en solution lors de l'altération de MOx 47 en eau synthétique du COx en présence d'une lame de fer est reportée sur la Figure V-24.

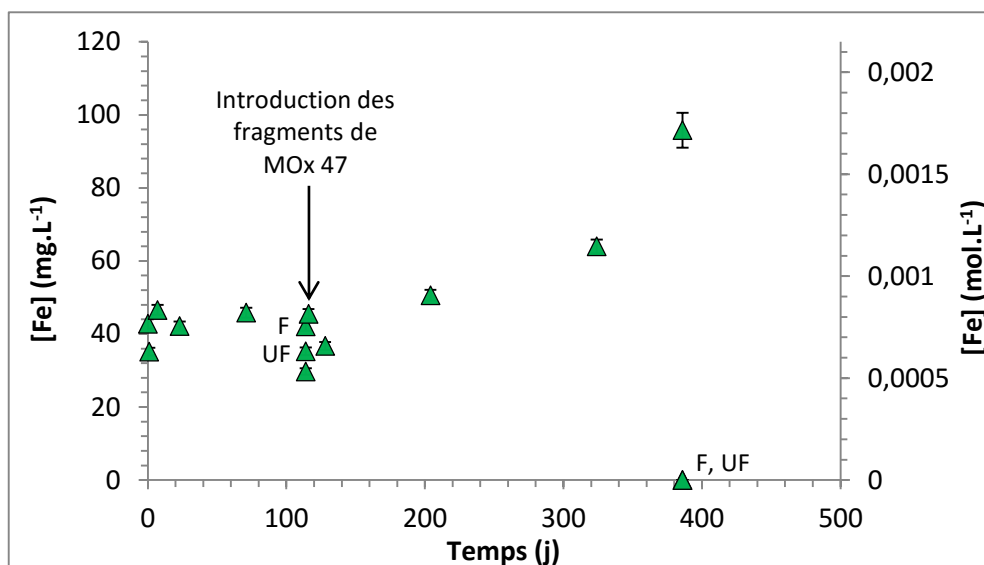


Figure V-24 : Evolution de la concentration en fer en solution lors de la corrosion d'une lame de fer en eau synthétique du COx avant et après introduction de fragments de MOx 47 dans le système. F : filtré, UF : ultra-filtré.

Lors de la phase de corrosion de la lame de fer dans l'eau synthétique du COx en l'absence de combustible, la concentration en fer se stabilise rapidement autour de 40-45  $\text{mg.L}^{-1}$ . Dans le dernier prélèvement avant introduction du combustible dans le système, la concentration en fer évolue peu après filtration et ultra-filtration ce qui indique l'absence de colloïdes en quantité importante et la présence de fer soluble en équilibre avec une phase à base de  $\text{Fe(II)}$ .

Après l'ajout de fragments de MOx 47 dans le système, la concentration en fer a augmenté de  $\sim 40 \text{ mg.L}^{-1}$  à  $95 \text{ mg.L}^{-1}$  en 270 jours. Il semble que la présence de combustible entraîne une altération plus importante de la lame de fer probablement due à l'irradiation gamma provenant des fragments de MOx 47. De plus, après



filtration et ultra-filtration du dernier prélèvement de solution, la concentration en fer chute de  $95 \text{ mg.L}^{-1}$  à  $<0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ . Il est également important de noter qu'à partir de l'introduction du MOx 47 dans le système, les prélèvements de solution sont devenus oranges, et que lors de l'ouverture du réacteur en fin d'expérience la présence d'un gel brun a été observée. Ceci indique qu'en présence des fragments de combustible le fer est présent en solution presque uniquement sous forme de colloïdes de Fe(III) (à l'origine du gel brun et de la coloration orange de la solution).

## 3.2. Caractérisations des surfaces

### 3.2.1. Etat de la surface d'un fragment de combustible MOx 47

La surface d'un fragment de MOx 47 après altération en eau synthétique du COx en présence de fer a été observée au MEB (Figure V-25) et à la microsonde électronique (Figure V-26). Les micrographies MEB montrent la présence de petits précipités (jusqu'à une dizaine de microns de diamètre) répartis sur la surface du fragment (Figure V-25 a-c). Les analyses à la microsonde indiquent que ces précipités sont composés de fer. Cependant, les grains de  $\text{UO}_2$  et les amas enrichis en Pu (reconnaissables par leur restructuration sous irradiation, Figure V-25d) sont toujours visibles. La surface du fragment de MOx 47 n'est donc pas totalement recouverte d'un précipité à base de fer contrairement aux cas de  $\text{UO}_2$  50 ans et du MOx 7% altérés en présence de fer.

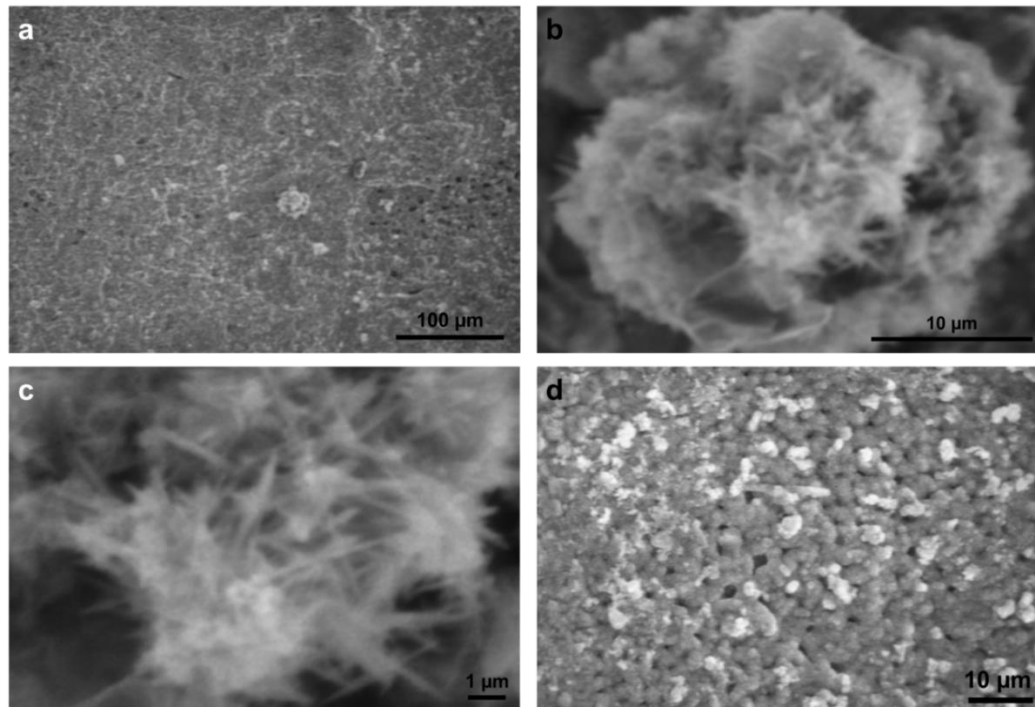


Figure V-25 : Micrographies MEB d'un fragment de combustible MOx 47 altéré en eau synthétique du COx en présence d'une lame de fer : a-c) précipité de goethite à un grossissement de plus en plus fort, d) amas enrichi en plutonium restructuré au cours de l'irradiation.

Les précipités composés de fer ont été caractérisés en spectroscopie Raman. Leur spectre Raman est présenté sur la Figure V-27 et comparé aux spectres de deux hydroxydes de fer : l'akaganéite  $\beta$ -FeOOH [138] et la goéthite  $\alpha$ -FeOOH (base de données RRUFF n°R120086). L'akaganéite avait été observée sur la surface de UO<sub>2</sub> 50 ans, de UO<sub>2</sub> 10000 ans et du MOx 7% altérés en présence de fer. Cependant, le spectre Raman des précipités à base de fer observés sur le MOx 47 correspond mieux à celui de la goéthite notamment pour les bandes à 245, 299, 386-400-417, 682 et 998 cm<sup>-1</sup>. Notons néanmoins que la goéthite et l'akaganéite sont simplement des polymorphes et présentent la même formule chimique.

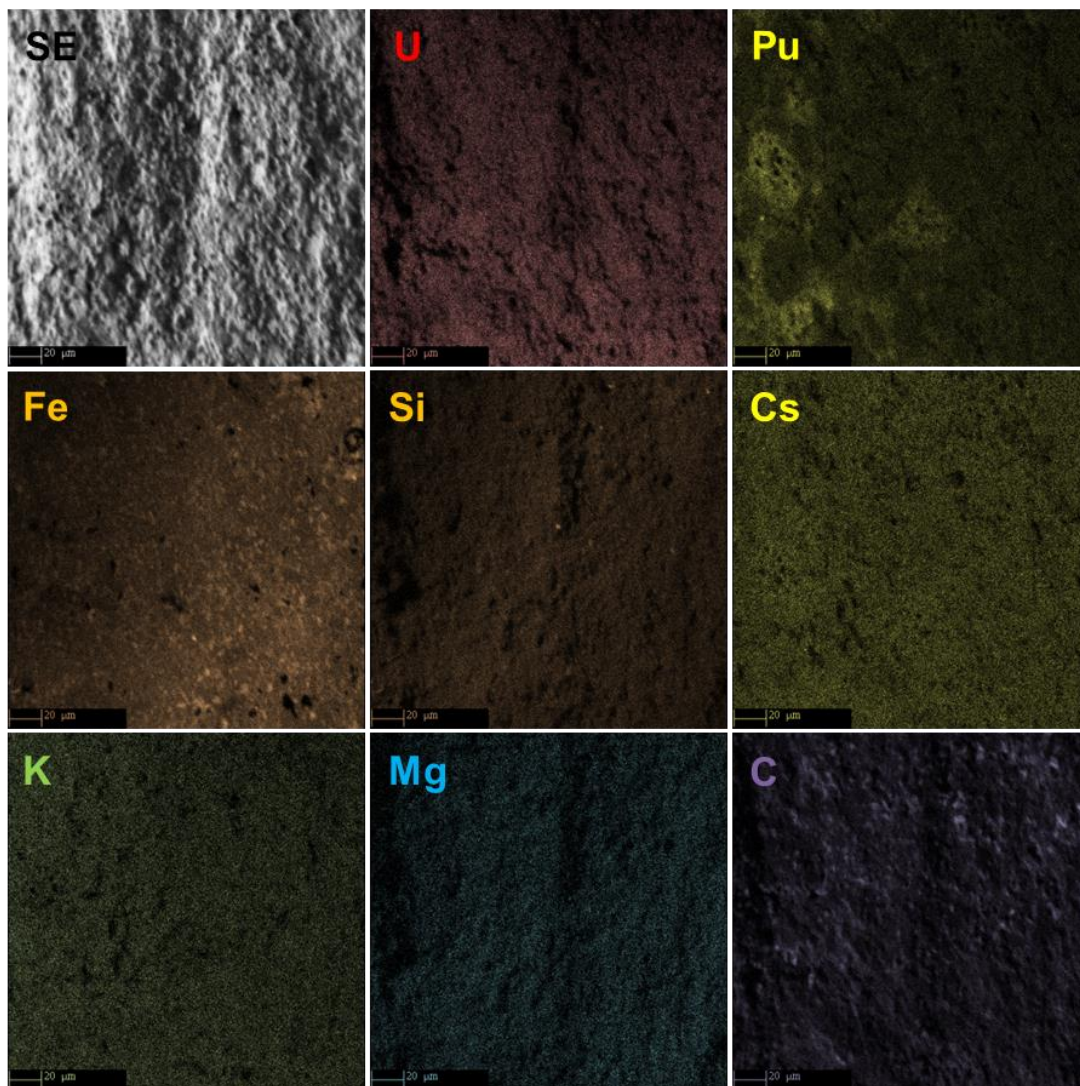


Figure V-26 : Analyses élémentaires à la microsonde électronique de la surface d'un fragment de MOx 47 altéré en eau synthétique du COx en présence d'une lame de fer : image en mode électrons secondaires (SE) et signaux de U, Pu, Fe, Si, Cs, K, Mg et C. Les éléments Am, Ca, Cm, Cl, Na, O, S et Sr ont également été analysés mais n'ont pas montré de variation significative ou n'ont pas été détecté.

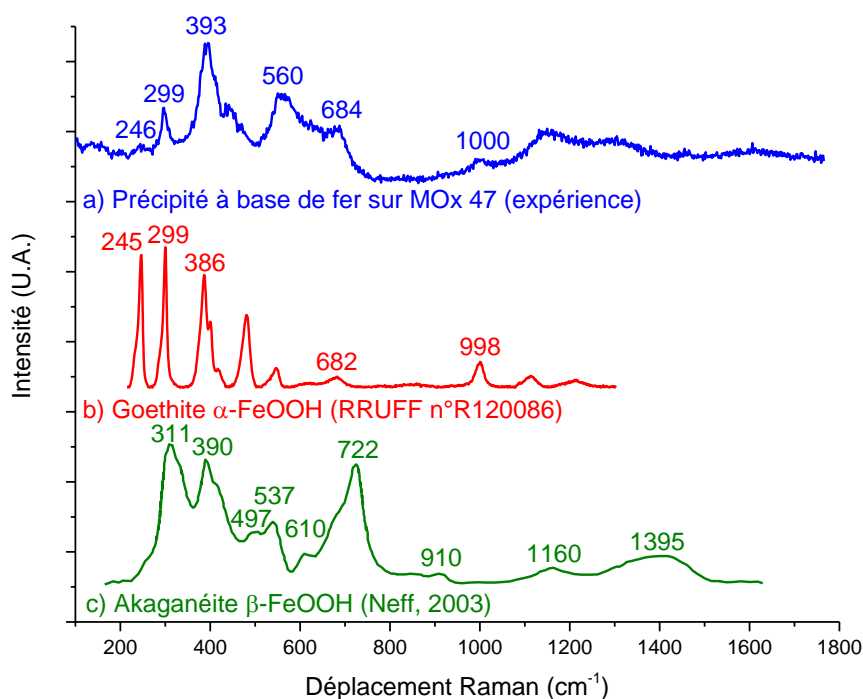


Figure V-27 : a) Spectre Raman acquis sur un précipité à la surface d'un fragment de combustible MOx 47 altéré en eau synthétique du COx en présence d'une lame de fer et comparaison aux spectres Raman b) de la goethite et c) de l'akaganéite [138].

### 3.2.2. Etat de la surface de la lame de fer

La surface de la lame de fer corrodée en eau synthétique du COx en présence des fragments de MOx 47 a également été caractérisée par MEB, microsonde électronique et spectroscopie Raman. Une précipitation massive est visible sur la surface de la lame de fer (Figure V-28a). Trois principaux types de précipités ont été identifiés et sont similaires à ceux observés sur les autres lames de fer corrodées en eau du COx :

- Des précipités en forme d'aiguilles (Figure V-28b) composés de Ca et C d'après les analyses à la microsonde (Figure V-29a). Cette structure et cette composition rappellent les précipités d'aragonite observés sur les autres lames de fer corrodées en eau du COx. Ceci a été confirmé par spectroscopie Raman (Figure V-30) puisque les spectres Raman de ces précipités sont identiques. La précipitation de carbonates de calcium sur la lame de fer a déjà été expliquée précédemment par une augmentation locale pH due à la corrosion anoxique de la lame de fer.
- Des précipités en forme de feuillets (Figure V-28c) présentant une structure très similaire à celle des précipités de chukanovite identifiés sur la lame de fer provenant de l'expérience avec UO<sub>2</sub> 10000 ans. Ces précipités n'ont pas été clairement repérés sur l'image en mode électrons secondaires de la



microsonde électronique mais des zones présentant une plus forte teneur en Fe indiquent la présence de précipités à base de fer (Figure V-29a).

- Des précipités de forme noduleuse (Figure V-28d) composés de silicium et d'oxygène (Figure V-29b). Il peut s'agir de silice amorphe telle qu'observée sur les autres lames de fer.

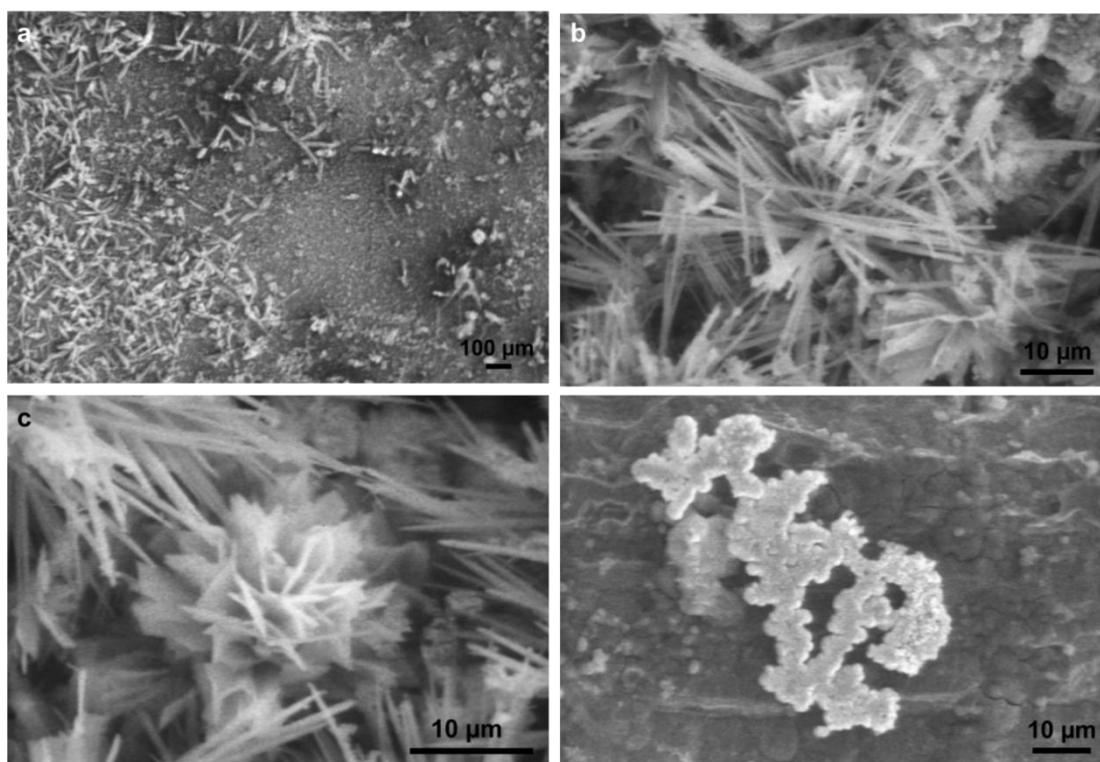


Figure V-28 : Micrographies MEB de la lame de fer corrodée en eau synthétique du CO<sub>x</sub> en présence de fragments de combustible MO<sub>x</sub> 47 : a) précipitation massive de différents précipités, b) aragonite, c) chukanovite, d) silice amorphe.

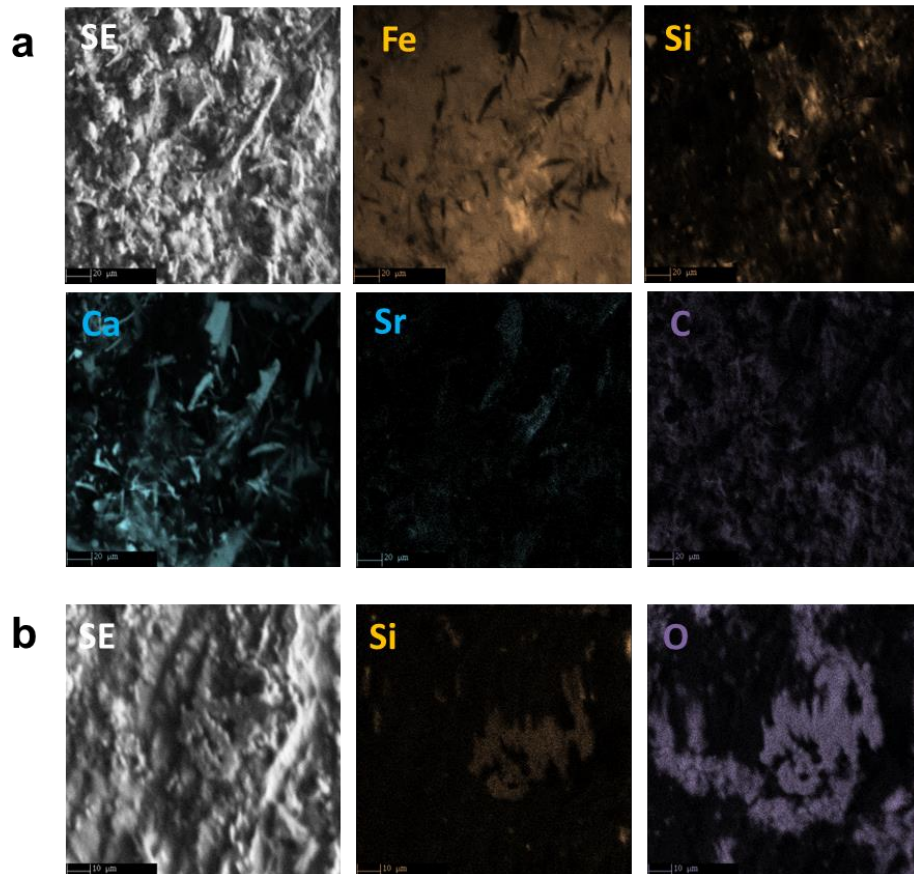


Figure V-29 : Cartographies à la microsonde électronique de deux zones de la surface de la lame de fer corrodée en eau synthétique du COx en présence de fragments de MOx 47 : images en mode électrons secondaires (SE) et signaux de a) Fe, Si, Ca, Sr et C, et b) Si et O.

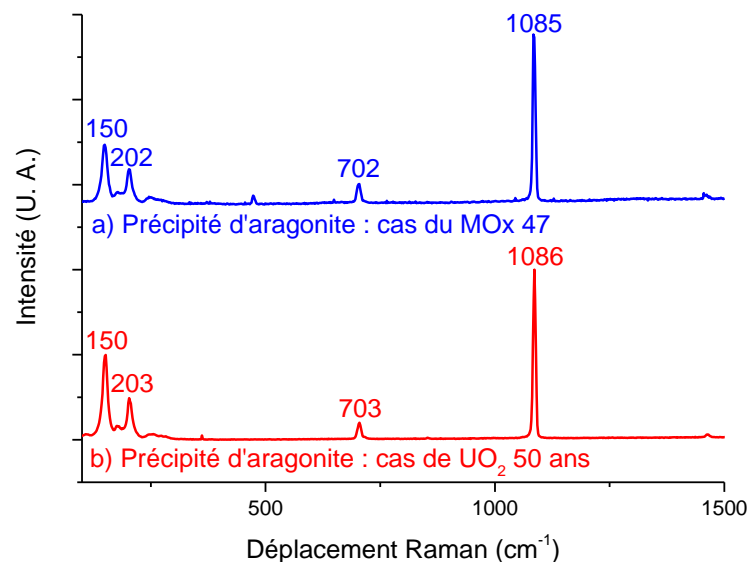


Figure V-30 : Spectre Raman de précipités d'aragonite observés sur des lames de fer corrodées en eau synthétique du COx lors des expériences d'altération de a) MOx 47 et b) UO<sub>2</sub> 50 ans.

### 3.3. Discussion et conclusion

Les résultats montrent que lors de l'altération de MOx 47 en eau synthétique du COx en présence de fer, la concentration en uranium en solution chute par rapport à l'altération en eau synthétique du COx seule. Cette observation avait déjà été faite dans le cas du MOx 7% et avait été expliquée par une très forte inhibition de la dissolution oxydante en présence de fer. Cependant, dans le cas du MOx 47, le traceur de l'altération  $^{137}\text{Cs}$  indique que la dissolution oxydante se produit de façon similaire en eau du COx seule ou en présence de fer. Deux hypothèses peuvent alors être envisagées pour expliquer ce phénomène :

- soit le mécanisme établi auparavant pour le MOx 7% est remis en cause et la dissolution oxydante se produit également dans le cas du MOx 7% ;
- soit le mécanisme d'altération en eau synthétique du COx en présence de fer n'est pas le même pour les deux matériaux MOx 7% et MOx 47.

Expérimentalement, des différences majeures ont été observées entre le MOx 47 et le MOx 7% altérés en eau du COx en présence de fer.

Dans le cas du MOx 47, les relâchements à la fois de U et  $^{137}\text{Cs}$  indiquent que la dissolution oxydante a lieu et le bilan en uranium relâché en fin d'expérience est très élevé (~400  $\mu\text{g}$  en 272 j). Au contraire, il est de seulement ~8  $\mu\text{g}$  pour le MOx 7% pour une durée de lixiviation équivalente (278 j). Lors de l'altération du MOx 47, de l'uranium a été retrouvé sur la lame de fer et sur  $\text{TiO}_2$  dans des quantités bien supérieures à la capacité de sorption de l'uranium sur ces matériaux. L'uranium (VI) produit par la dissolution oxydante peut être réduit et précipité à la surface du fer ou de ses produits de corrosion [46] [147] [148] [149] [150] ou par du fer adsorbé à la surface de  $\text{TiO}_2$  [152]. Il est peut-être également possible que sous la forte irradiation gamma U(VI) puisse être réduit en U(IV) par Fe(II) en solution. Ceci expliquerait les quantités importantes d'uranium dans les colloïdes et sur les surfaces de la lame de fer et de  $\text{TiO}_2$  associées à des concentrations indicatrices de U(IV) en solution lors de l'altération du MOx 47.

D'autre part, lors de l'altération du MOx 7%, la réaction entre  $\text{H}_2\text{O}_2$  produit par radiolyse et Fe(II) issu de la corrosion de la lame de fer se produisait à l'extrême surface des pastilles de MOx. Elle menait à la précipitation d'une couche d'hydroxyde de Fe(III) couvrant entièrement la surface des pastilles et à la présence de Fe(II) en solution. Dans le cas du MOx 47, la forte présence de colloïdes de Fe(III) en solution et de peu de goethite ( $\text{FeOOH}$ ) sur les fragments de MOx 47 indique que la réaction  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Fe(II) et la précipitation de Fe(III) associée ont lieu principalement dans la solution homogène. Le front redox ne se situe donc plus à la surface du combustible comme pour le MOx 7% mais est déplacé dans la solution homogène. La modélisation HYTEC peut donner une indication sur ce phénomène même si elle n'a pas été appliquée au combustible MOx. En effet, elle montrait dans le cas de  $\text{UO}_2$  qu'une augmentation de la production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  engendrait la précipitation de  $\text{FeOOH}$  non plus à la surface des pastilles mais dans la solution (Figure IV-41). La production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est effectivement plus importante pour le MOx 47 que pour le MOx 7% : la forte irradiation beta/gamma du MOx 47 provoque la formation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  dans toute la



solution contrairement à l'irradiation alpha du MOx 7% où la formation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est localisée dans une couche de 40 µm à la surface des pastilles.

Ainsi, dans le cas du MOx 47, le déplacement du front redox dans la solution homogène à cause de l'irradiation gamma ne permet plus la précipitation d'un hydroxyde de fer couvrant la surface du combustible. Sans la formation de cette barrière chimique (et potentiellement physique), des molécules de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> non consommées par Fe(II) peuvent interagir avec le combustible et sa dissolution oxydante se poursuit alors même en présence de fer. L'uranium libéré est ensuite réduit et précipité sur les surfaces principalement (fer et TiO<sub>2</sub>).

Un résultat semblable a été obtenu par Cui et al. [176] lors de l'étude de la dissolution de combustible UOx irradié (taux de combustion de 47 GWj.t<sup>-1</sup>) en eau carbonatée en présence de fer. Les auteurs ont réalisé des expériences de lixiviation de tronçons de combustible UOx gainé dans différents milieux :

- 1) expérience 1 : pendant 287 jours dans une solution contenant 10 mM NaCl et 2 mM NaHCO<sub>3</sub> purgée avec un mélange gazeux 99,97% Ar + 0,03% CO<sub>2</sub> ; à l'issue des 287 jours, des coupons de fer pur, de fonte et de cuivre pur ont été introduits dans la solution et l'expérience de lixiviation a continué pendant environ 2 ans ;
- 2) expérience 2 : suite à l'expérience précédente (~900 jours au total), le combustible a été retiré de la solution et rapidement transféré dans une nouvelle solution (10 mM NaCl + 2 mM NaHCO<sub>3</sub>) purgée avec un mélange gazeux 89,97% Ar + 10% H<sub>2</sub> + 0,03% CO<sub>2</sub>. Après 46 jours de lixiviation, de la sidérite (FeCO<sub>3</sub>) et des fragments de fer pur ont été introduits dans la solution et l'expérience a continué pendant environ 600 jours.

Les résultats de l'évolution des concentrations en uranium et produits de fission lors de l'expérience 1 sont donnés sur la Figure V-31a. Ils montrent que lors de l'introduction des coupons métalliques, la concentration du traceur de l'altération <sup>137</sup>Cs continue d'augmenter selon la même pente tandis que la concentration en uranium chute fortement. Les auteurs expliquent que la dissolution oxydante du combustible UOx se poursuit mais que les concentrations des éléments sensibles au redox chutent en présence de coupons métalliques (fer pur, fonte et cuivre pur). Les auteurs ont également montré à l'aide d'analyses SIMS que U(VI) peut être réduit et immobilisé dans la couche de corrosion à base de Fe(II) sur la surface d'un coupon de fonte (Figure V-31b). D'autre part, suite à l'altération du combustible en présence de sidérite (expérience 2), les caractérisations de surface du combustible par MEB-EDS ont révélé la présence de Fe(III) précipité sur la surface par exemple dans les fissures (Figure V-31c). Ces résultats similaires aux nôtres suggèrent donc un comportement semblable entre les combustibles UOx et MOx irradiés.

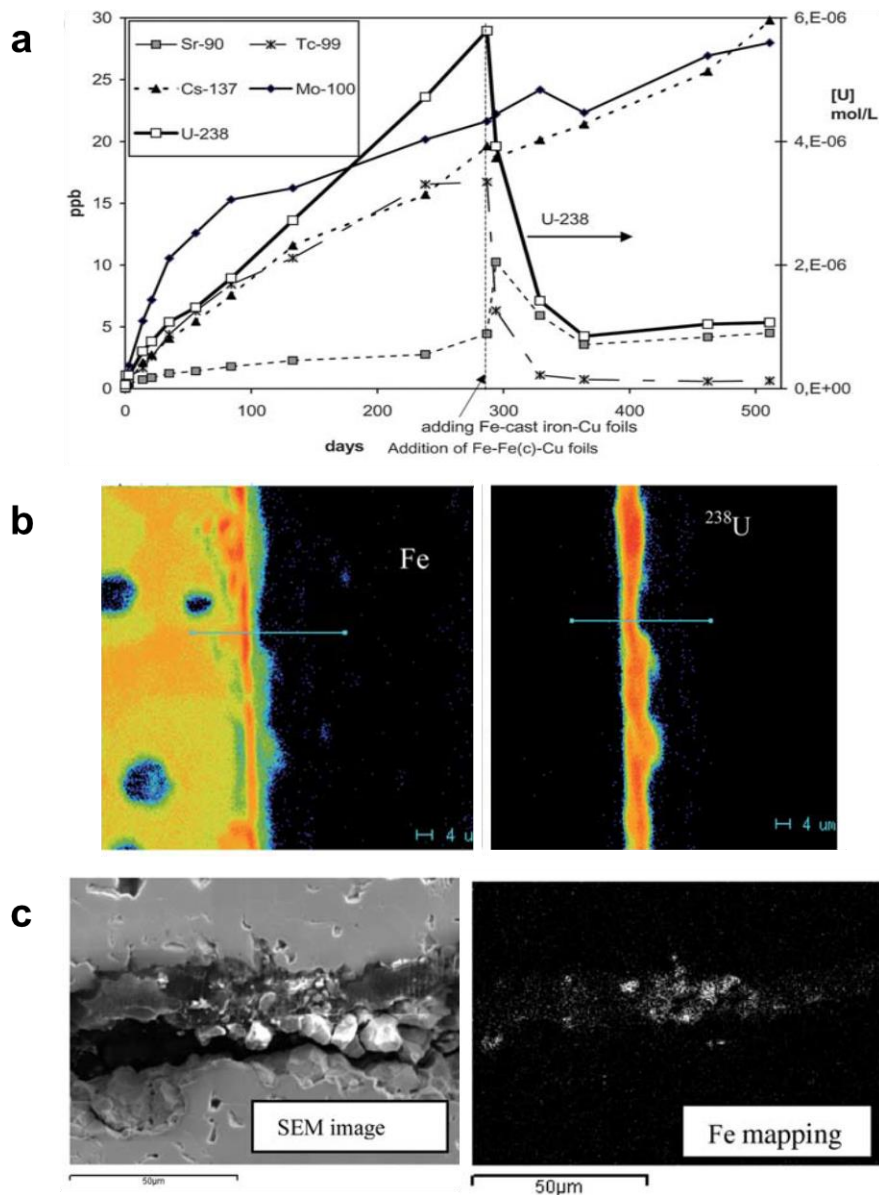


Figure V-31 : Résultats de l'étude de l'altération de combustible UOx irradié (taux de combustion à  $47 \text{ GWj.t}^{-1}$ ) en eau carbonatée en présence de fer menée par Cui et al. [176]. a) Evolution des concentrations en  $^{238}\text{U}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{100}\text{Mo}$ ,  $^{237}\text{Np}$  et  $^{239}\text{Pu}$  lors de l'altération en eau carbonatée avant et après introduction de coupons métalliques (fer pur, fonte et cuivre pur). La concentration en  $^{238}\text{U}$  est donnée en  $\text{mol.L}^{-1}$  sur l'axe de droite. La ligne verticale en pointillés indique le moment de l'insertion des coupons métalliques. b) Cartographies élémentaires SIMS de Fe et  $^{238}\text{U}$  sur la section du coupon de fonte corrodé en présence de combustible. c) Micrographie MEB et analyse EDS du fer associée montrant la précipitation d'oxyde de fer dans les fissures du combustible irradié altéré dans une solution saturée en  $\text{FeCO}_3$ .

## 4. CONCLUSIONS DU CHAPITRE

Ce chapitre a traité de l'altération des combustibles MOx 7% et MOx 47 en conditions environnementales.

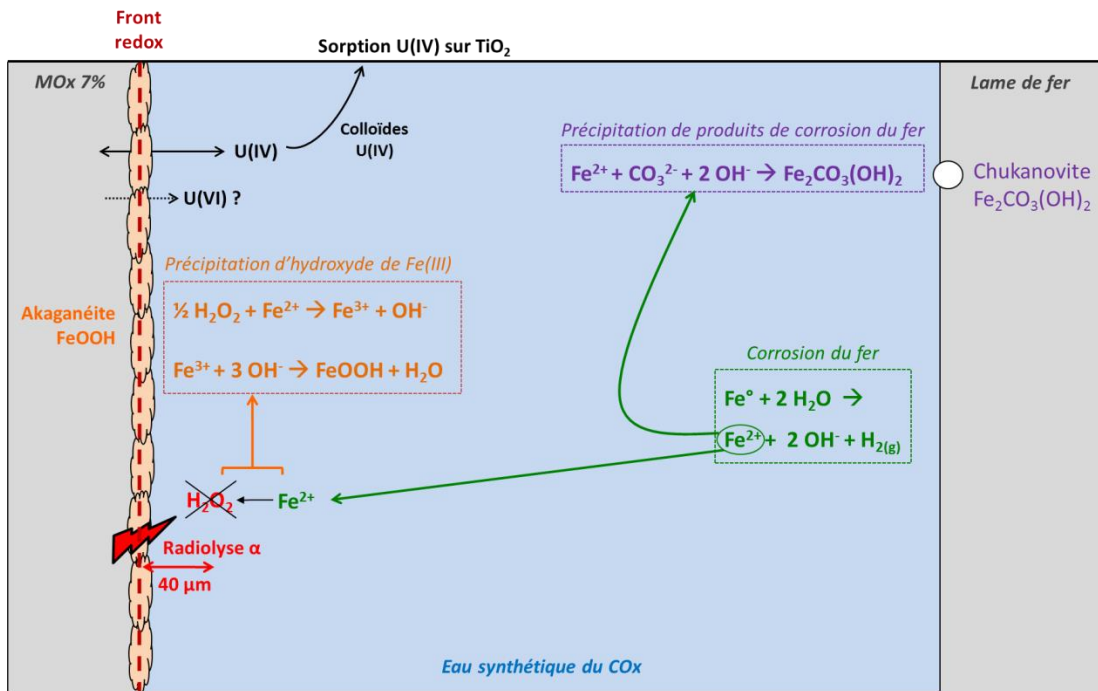
Les expériences de lixiviation de MOx 7% en eau carbonatée ont démontré que la matrice UO<sub>2</sub> du MOx se dissout préférentiellement aux amas enrichis en plutonium même si ces derniers s'oxydent néanmoins. Elles ont également permis de quantifier la dissolution oxydante du MOx 7%.

En eau synthétique du COx, l'altération du MOx 7% est inhibée par rapport à l'eau carbonatée. L'hypothèse privilégiée pour expliquer ce phénomène est la sorption d'un ou plusieurs éléments de l'eau synthétique du COx (tels que Si ou Ca) sur la surface du MOx 7% entraînant un blocage d'une étape de la dissolution oxydante. La précipitation d'une phase secondaire d'uranyle à base de Si et/ou Ca de type haiweeite n'est pas exclue même si elle n'est pas démontrée par les caractérisations de surface réalisées.

Enfin, en eau synthétique du COx en présence de fer, la dissolution oxydante est très fortement inhibée grâce à la consommation des molécules de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> produites par radiolyse par les ions Fe<sup>2+</sup> issus de la corrosion anoxique de la lame de fer. Cette réaction mène à la précipitation d'une couche d'hydroxyde de Fe(III) (FeOOH) recouvrant la surface des pastilles de MOx 7% et pouvant former une barrière chimique et éventuellement physique vis-à-vis de la dissolution oxydante du combustible. Ce mécanisme d'altération du MOx 7% en eau synthétique du COx en présence de fer est résumé sur la Figure V-32a.

En revanche, le mécanisme d'altération de MOx 47 en eau synthétique du COx en présence de fer est différent de celui du MOx 7% comme le montre la Figure V-32b. Dans le cas du MOx 47, le front redox situé à la surface du combustible dans le cas du MOx 7% est déplacé dans la solution homogène. La précipitation de Fe(III) a alors lieu principalement dans la solution et la dissolution oxydante du MOx 47 se poursuit. Cette étude met donc en évidence l'importance du type d'irradiation (alpha/gamma) sur le positionnement du front redox menant dans un cas à la dissolution oxydante du combustible (MOx 47, irradiation gamma) ou à sa forte inhibition (MOx 7%, irradiation alpha).

a



b

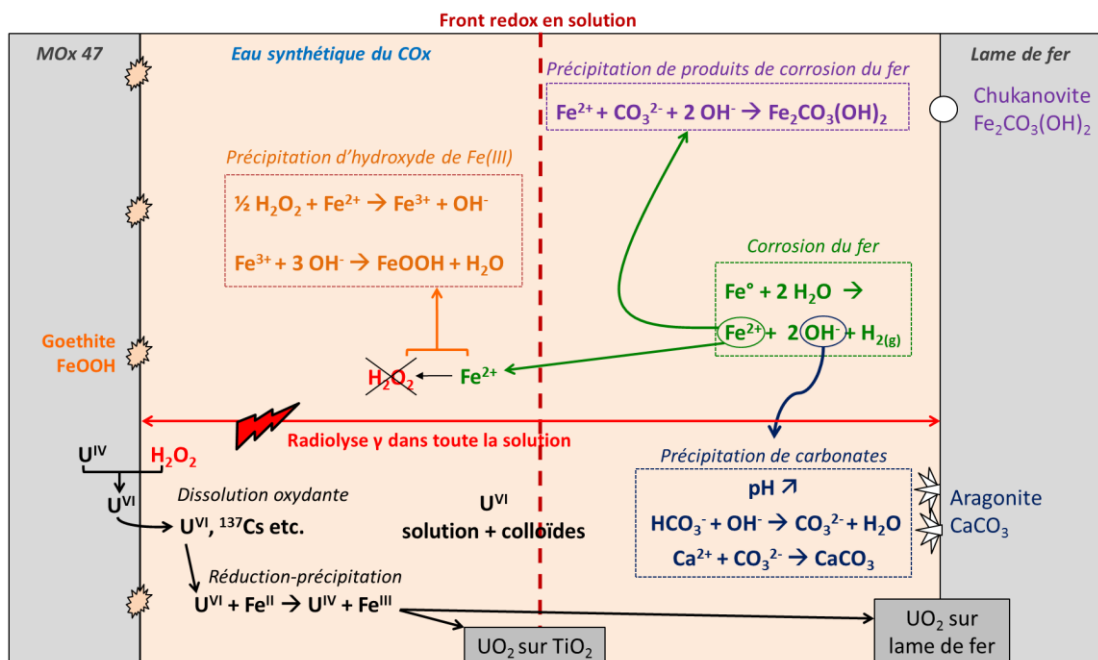


Figure V-32 : Mécanismes d'altération en eau synthétique du COx en présence d'une lame de fer : a) cas du MOx 7%, b) cas du MOx 47.