

# **II. MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES**



Ce chapitre a pour but de présenter la démarche expérimentale mise en œuvre pour étudier l'altération des combustibles nucléaires sous irradiation et en conditions environnementales.

Pour cela, différents matériaux ont été utilisés dans le cadre de cette thèse. Ils peuvent être séparés en deux grandes classes : des échantillons non irradiés en réacteur servant de matériaux modèles, et de véritables échantillons de combustibles nucléaires irradiés en réacteur. Les matériaux choisis pour cette étude parmi ces deux grandes classes seront présentés dans un premier temps.

La démarche expérimentale adoptée vise à intégrer progressivement l'influence de l'environnement sur l'altération du combustible. Ainsi, des lixiviations ont été menées en eau carbonatée, puis en eau synthétique du Callovo-Oxfordien (COx) et finalement en eau synthétique du COx en présence de fer pour les deux grandes classes de matériaux étudiées dans cette thèse. Les protocoles de lixiviation ainsi que les moyens expérimentaux et les techniques d'analyses mis en œuvre seront détaillés dans un second temps.

## 1. MATERIAUX ETUDIÉS

L'irradiation provenant d'un combustible irradié diminue au cours du temps du fait des décroissances radioactives. Elle peut être séparée en deux phases (Figure II-1) présentant des types d'irradiation différents :

- à court terme (quelques centaines d'années), les irradiations beta et gamma sont dominantes,
- sur le très long terme (quelques milliers à dizaines de milliers d'années), comme dans le cas du stockage géologique, l'irradiation  $\alpha$  devient dominante.

Ces deux types d'irradiation se caractérisent par des transferts d'énergie linéique (TEL) différents conduisant à des parcours des particules ionisantes différents et des productions d'espèces radiolytiques différentes. L'irradiation alpha définie par un TEL important mène plutôt à la production d'espèces moléculaires par recombinaison des radicaux même si ces derniers restent présents.

Les combustibles nucléaires irradiés « frais » (c'est-à-dire peu refroidis après leur déchargement du réacteur) présentent une irradiation beta/gamma importante et ne sont donc pas représentatifs de l'irradiation alpha dominante en situation de stockage. Il apparaît donc nécessaire de travailler avec des matériaux simulants présentant une activité alpha contrôlée pour être représentatif du cas du stockage géologique en termes d'irradiation.

Cependant, le combustible irradié reste le matériau réel susceptible d'être introduit en stockage géologique. De plus, il présente suite à son passage en réacteur une chimie et une microstructure tout-à-fait particulières et difficilement reproductibles avec des matériaux simulants. Son étude est donc également essentielle.

Différents échantillons issus de ces deux grands types de matériaux ont donc été utilisés dans le cadre de cette thèse :

- des échantillons de  $\text{UO}_2$  frittés dopés en émetteurs alpha et non irradiés en réacteur : il s'agit de simulants présentant une activité alpha contrôlée afin d'étudier l'impact de la radiolyse alpha seule sur l'altération de la matrice  $\text{UO}_2$  des combustibles de type  $\text{UOx}$  ;
- des échantillons de combustibles  $\text{MOx}$  réels  $((\text{U,Pu})\text{O}_2$  frittés) non irradiés en réacteur et présentant une irradiation alpha contrôlée afin d'étudier l'impact de la radiolyse alpha seule sur l'altération de la matrice des combustibles  $\text{MOx}$  ;
- des échantillons de combustibles  $\text{MOx}$  irradiés en réacteur et présentant un taux de combustion de  $47 \text{ GWj.t}_{\text{MLi}}^{-1}$  afin d'appréhender le comportement du matériau réel.

Cette première partie du chapitre est consacrée à la description de ces trois types d'échantillons. Les combustibles  $\text{UOx}$  irradiés ont volontairement été écartés de cette thèse car la mise en œuvre de matériaux irradiés est difficile et contraignante, et les données de la littérature concernant l'altération de ce type de combustible en situation de stockage géologique sont plus abondantes que pour le combustible  $\text{MOx}$ .

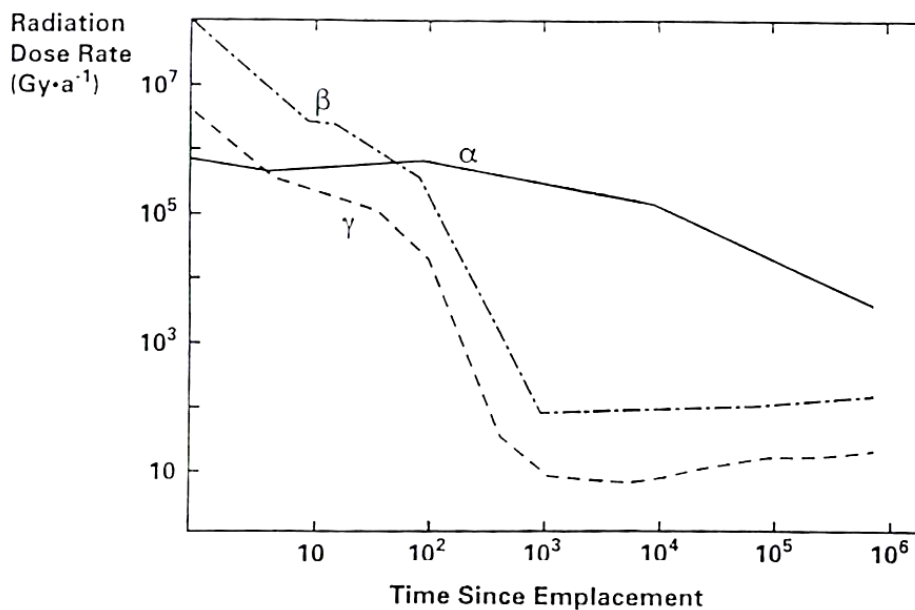


Figure II-1 : Evolution des débits de dose  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  au cours du temps dans une couche d'eau au contact d'un combustible CANDU irradié présentant un taux de combustion de  $8,34 \text{ GWj.t}_{\text{MLi}}^{-1}$  [33].

## 1.1. Simulants de combustible UOx : pastilles de UO<sub>2</sub> dopées Pu

### 1.1.1. Pourquoi utiliser des simulants de combustible dopés en émetteurs alpha ?

Comme expliqué précédemment, à l'heure actuelle, on ne dispose bien évidemment pas de combustible irradié assez âgé pour étudier les effets de l'irradiation alpha dominante représentative du stockage géologique. Au laboratoire, pour simuler cette irradiation alpha, deux méthodes sont possibles : une irradiation externe grâce à une source alpha, ou des simulants de combustible dopés avec des émetteurs alpha. Dans notre cas, on utilise des pastilles de UO<sub>2</sub> dopées en émetteurs alpha.

D'autres organismes de recherche ont également choisi cette technique d'élaboration de différents lots de UO<sub>2</sub> dopés en émetteurs alpha : par exemple PNL (Etats-Unis) [34], ITU (Allemagne) [35], SCK-CEN (Belgique) [36], VTT (Finlande) [37], Studsvik Nuclear AB (Suède) [26]. Les dopages de UO<sub>2</sub> réalisés avec <sup>233</sup>U, <sup>238</sup>Pu ou <sup>239</sup>Pu permettent de reproduire l'activité alpha du combustible irradié à différents temps de décroissance radioactive. Cette méthode rend possible l'étude directe de l'interaction entre les particules alpha et l'interface UO<sub>2</sub>/eau. De plus, le rayonnement alpha est directement généré par l'échantillon comme c'est le cas pour le combustible irradié et représente ainsi mieux le cas réel. L'effet de l'ensemble des espèces radiolytiques générées par radiolyse alpha peut alors être étudié sans avoir recours à une source d'irradiation externe.

### 1.1.2. Fabrication des pastilles de UO<sub>2</sub> dopées Pu

Dans notre cas, les pastilles de UO<sub>2</sub> sont dopées au plutonium avec une teneur totale en Pu identique dans tous les échantillons et égale à 0,218 %mass. L'activité est fixée en jouant sur le rapport de deux émetteurs alpha de courte demi-vie ( $T_{1/2}$ ) et d'activité spécifique ( $A_s$ ) élevée :

- le <sup>238</sup>Pu (plus radioactif) :  $T_{1/2} = 87,76$  ans,  $A_s = 6,34 \cdot 10^{11}$  Bq.g<sup>-1</sup> [38] ;
- le <sup>239</sup>Pu (moins radioactif) :  $T_{1/2} = 24130$  ans,  $A_s = 2,295 \cdot 10^9$  Bq.g<sup>-1</sup> [38].

Ceci permet de fabriquer différents lots de UO<sub>2</sub> avec une même teneur totale en Pu mais des activités différentes. On peut ainsi fixer l'activité des lots de UO<sub>2</sub> pour correspondre à l'activité que présenterait un combustible UOx irradié à un temps de refroidissement choisi (Figure II-2).

Les temps de refroidissement choisis pour cette étude sont 50 ans et 10000 ans. On utilise alors deux simulants de combustible et une référence sans activité (Figure II-2) :

- des pastilles de  $\text{UO}_2$  dopées Pu représentatives d'un combustible  $\text{UOx}$  irradié à  $47 \text{ GWj/t}_{\text{MLi}}$  et refroidi 50 ans. Elles présentent une activité alpha de  $385 \text{ MBq.g}_{\text{UO}_2}^{-1}$  et sont appelées  $\text{UO}_2$  50 ans dans ce manuscrit ;
- des pastilles de  $\text{UO}_2$  dopées Pu représentatives d'un combustible  $\text{UOx}$  irradié à  $47 \text{ GWj/t}_{\text{MLi}}$  et refroidi 10000 ans. Elles présentent une activité alpha de  $18 \text{ MBq.g}_{\text{UO}_2}^{-1}$  et sont appelées  $\text{UO}_2$  10000 ans ;
- des pastilles de  $\text{UO}_2$  non dopées en émetteur alpha ne présentant donc pratiquement pas d'activité alpha ( $0,01 \text{ MBq.g}_{\text{UO}_2}^{-1}$ ). Elles sont considérées comme lot de référence et appelées  $\text{UO}_2$  réf.

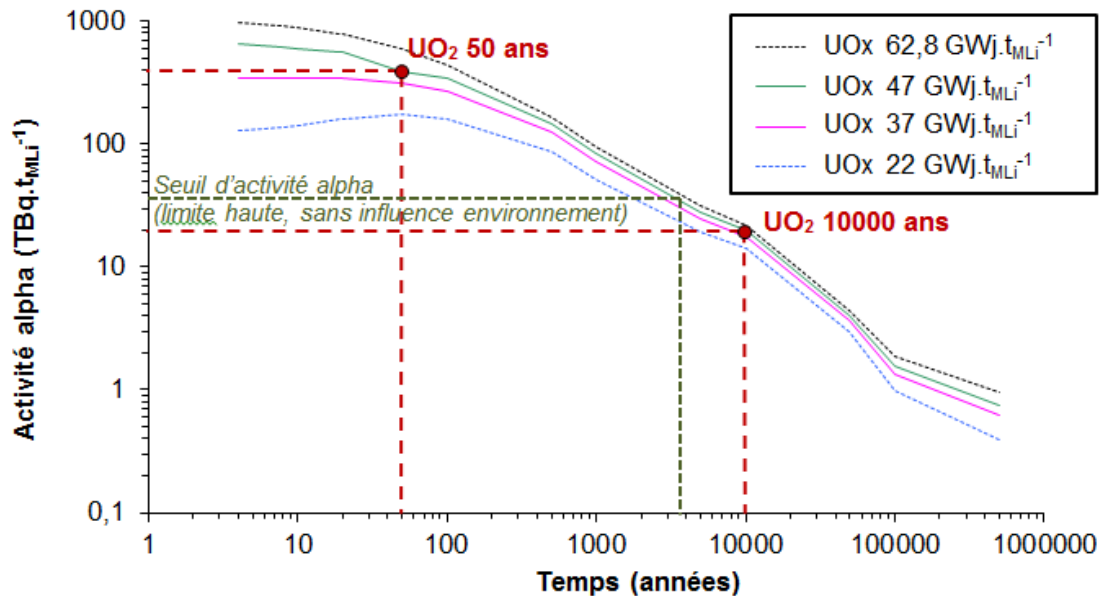


Figure II-2 : Evolution de l'activité alpha au cours du temps pour différents types de combustibles  $\text{UOx}$ . Les activités alpha des  $\text{UO}_2$  50 ans et des  $\text{UO}_2$  10000 ans utilisés dans les expériences de cette thèse sont reportées sur le graphique.

Dans de précédentes études [8], il a été observé un seuil d'activité alpha (entre  $3,5$  et  $33 \text{ MBq.g}_{\text{UO}_2}^{-1}$ ) à partir duquel il existe un basculement en termes de mécanisme de dissolution : passage de la dissolution oxydante sous radiolyse au contrôle par la solubilité d'une phase à base de  $\text{U(IV)}$ . Les temps 50 ans et 10000 ans ont été choisis car les activités alpha associées se situent de part et d'autre de la limite haute de ce seuil d'activité alpha (Figure II-2). De plus, dans le concept du stockage géologique français, l'eau est susceptible d'arriver au contact du combustible après 4000 ans [1]. Le lot 50 ans, qui présente une activité alpha significative, permet d'exacerber les phénomènes et en particulier la dissolution oxydante. Une fois la dissolution oxydante quantifiée, il sera plus facile d'étudier l'influence de l'environnement et des espèces électro-actives. Le lot 10000 ans est en revanche plus pertinent vis-à-vis des concepts et mécanismes relatifs à un stockage géologique.

Les différents lots de pastilles de  $\text{UO}_2$  ont été fabriqués en 2002 conjointement sur les sites CEA de Marcoule et Cadarache. La fabrication des lots de  $\text{UO}_2$  avait pour double objectif de doper la matrice  $\text{UO}_2$  en deux éléments :

- en plutonium pour fixer l'activité alpha des échantillons ;
- en strontium pour inclure un traceur de l'altération dans la matrice  $\text{UO}_2$ . L'uranium n'est pas toujours traceur de l'altération de  $\text{UO}_2$  puisqu'il peut re-précipiter dans certaines conditions. L'inclusion d'un traceur de l'altération tel que Sr dans la matrice  $\text{UO}_2$  permettrait alors d'estimer une vitesse de dissolution de la matrice  $\text{UO}_2$  même en cas de précipitation secondaire de l'uranium.

Dans le cas du strontium, pour que celui-ci soit traceur de l'altération il faut :

- qu'il présente une limite de solubilité élevée par rapport à celle de la matrice  $\text{UO}_2$  (qui est faible en milieu réducteur) ;
- qu'il soit soluble dans la matrice  $\text{UO}_2$  et réparti de manière homogène ;
- qu'il soit très soluble en solution, ne se sorbe pas et ne re-précipite pas.

La technique d'élaboration consistait en un mélange et frittage de poudres d'oxydes (voie sèche) dont les différentes étapes sont récapitulées sur la Figure II-3. La préparation des poudres, leur mélange et leur broyage ont été réalisées à Marcoule au sein du Laboratoire d'Elaboration des Matériaux Actifs sur l'installation Atalante.

Le mélange est composé de cinq poudres différentes :

- une poudre de  $\text{UO}_2$  appauvri (0,21 % de  $^{235}\text{U}$ ) ;
- une poudre de  $\text{SrO}$  ;
- trois poudres de  $\text{PuO}_2$  : une enrichie en  $^{238}\text{Pu}$ , une seconde enrichie en  $^{239}\text{Pu}$ , et une dernière d'isotopie mixte  $^{239/240}\text{Pu}$ .

Quel que soit le lot, la quantité totale de Pu est de 0,22 %mass. et le dopage en Sr de 0,1 %mass.

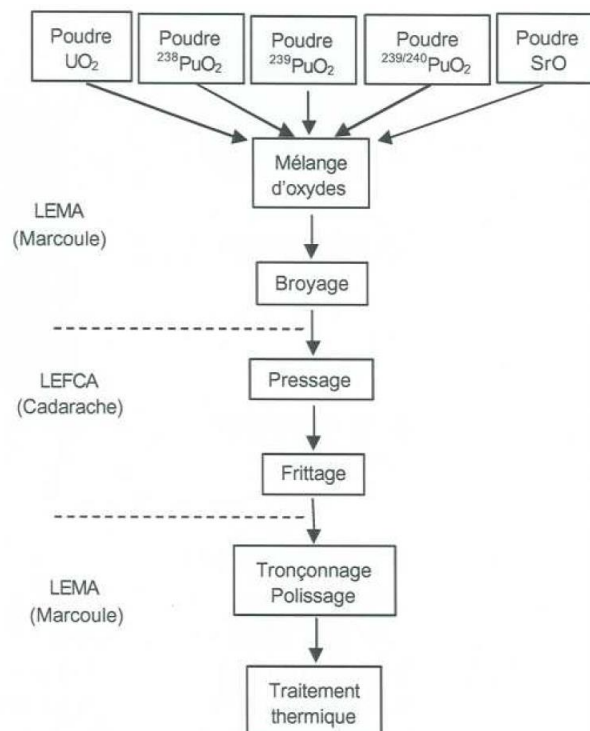


Figure II-3 : Etapes de fabrication des pastilles de  $\text{UO}_2$  dopées en Pu et en Sr [2].

Les étapes de pressage et de frittage se sont déroulées à Cadarache dans le Laboratoire des Technologies d'Elaboration des Combustibles (LEFCA). Les conditions de frittage ont été fixées à une température de 1700°C et une atmosphère H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 2%. Elles ont été définies de façon à favoriser les mécanismes de diffusion des espèces Pu et Sr dans la matrice UO<sub>2</sub>.

Sous ces conditions le potentiel d'oxygène est d'environ - 415 kJ.mol<sup>-1</sup> ce qui place les conditions d'élaboration dans le domaine de sur-stœchiométrie de UO<sub>2</sub> et favorise donc l'obtention d'un matériau parfaitement homogène.

Les conditions d'élaboration choisies étaient donc théoriquement favorables à la diffusion de Sr dans UO<sub>2</sub>. Malheureusement, les résultats de spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS) réalisés dans une thèse précédente [2] ont révélé que le strontium était réparti préférentiellement aux joints de grains (Figure II-4). Le strontium ne pourra donc pas être utilisé comme traceur de la dissolution oxydante de la matrice UO<sub>2</sub> par la suite. Il faut cependant rappeler que le relâchement du strontium semble néanmoins dépendre de l'ampleur des conditions oxydantes car les mécanismes d'oxydation/dissolution se produisent préférentiellement aux joints de grains, mais sans que Sr puisse être utilisé comme un réel traceur de la dissolution des grains de UO<sub>2</sub>. L'optimisation de l'élaboration de nouveaux lots de UO<sub>2</sub> n'a pas été abordée dans le cadre de cette thèse. Les pistes relatives à l'élaboration de précurseurs (voie sol-gel) ou à l'optimisation des conditions de recuit (diffusion des joints de grains vers les grains) restent à instruire à l'avenir.

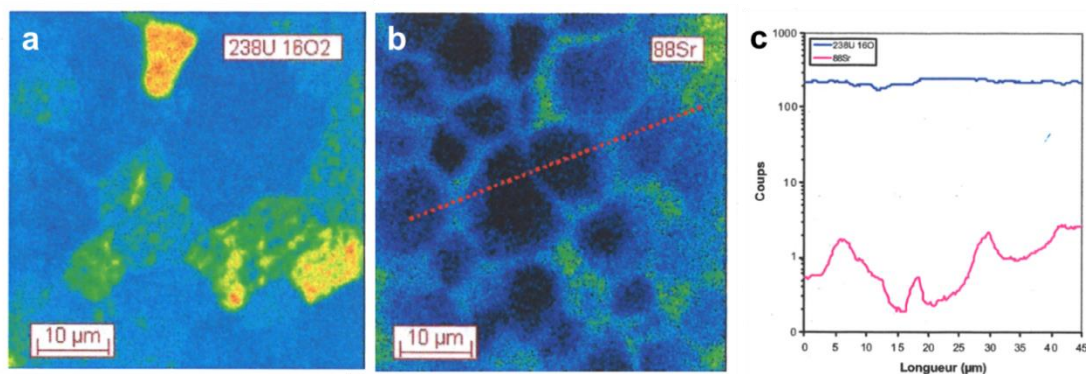


Figure II-4 : Analyses SIMS d'un échantillon de UO<sub>2</sub> dopé Pu/Sr : a) signal de <sup>238</sup>U<sup>16</sup>O<sub>2</sub>, b) signal de <sup>88</sup>Sr, et c) comparaison des signaux de <sup>238</sup>U<sup>16</sup>O<sub>2</sub> et <sup>88</sup>Sr le long de la ligne rouge en pointillés sur l'image b [2].

### 1.1.3. Caractéristiques finales des pastilles de UO<sub>2</sub> dopées Pu

A l'issue de leur fabrication, les pastilles de UO<sub>2</sub> présentent un diamètre de 8 mm et une épaisseur de 2 mm (Figure II-5a). Elles sont polies sur une face facilement repérable par sa brillance. A l'échelle microscopique, leur structure est homogène et formée de grains de UO<sub>2</sub> de forme polygonale de 5 à 15 µm (Figure II-5b) semblables à ceux de la zone de cœur d'un combustible UOx irradié [3]. La porosité est très faible et semble se concentrer essentiellement aux joints de grains.



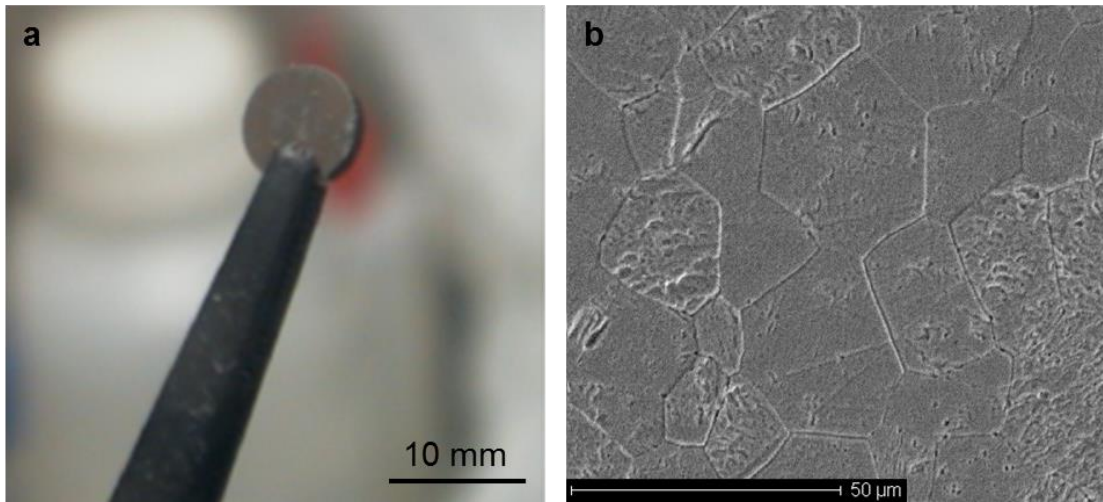


Figure II-5 : Structure macroscopique et microscopique des pastilles de  $UO_2$  dopées Pu : a) photographie d'une pastille de  $UO_2$  dopée Pu, b) micrographie au microscope électronique à balayage d'une pastille de  $UO_2$  dopée Pu (lot 10000 ans).

Tableau II-1: Activité alpha et composition en uranium et plutonium de la matrice pour les pastilles de  $UO_2$  50 ans,  $UO_2$  10000 ans et  $UO_2$  réf (en 2006). Le strontium n'est pas pris en compte car il est réparti préférentiellement aux joints de grains.

Type de $UO_2$	Activité alpha ( $MBq \cdot g_{UO_2}^{-1}$ )	Composition (% massique)							
		$U_{tot}$	$^{235}U$	$Pu_{tot}$	$^{238}Pu$	$^{239}Pu$	$^{240}Pu$	$^{241}Pu$	$^{242}Pu$
50 ans	385	87,83	0,184	0,218	0,060	0,107	0,044	0,002	0,005
10000 ans	18	87,83	0,184	0,218	0,001	0,143	0,064	0,003	0,007
réf	0,01	88,15	0,185	-	-	-	-	-	-

Tableau II-2 : Activités, puissances thermiques et débits de dose alpha, beta et gamma des  $UO_2$  50 ans et  $UO_2$  10000 ans (en 2013).

	Activité ( $Bq \cdot g_{UO_2}^{-1}$ )	Puissance thermique ( $W \cdot g_{UO_2}^{-1}$ )	Débit de dose dans le solide ( $Gy \cdot h^{-1}$ )
$UO_2$ $\alpha$	$3,7 \cdot 10^8$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	1188
50 ans $\beta$	$5,4 \cdot 10^7$	$4,6 \cdot 10^{-8}$	0,166
ans $\gamma$		$2,4 \cdot 10^{-9}$	0,009
$UO_2$ $\alpha$	$1,6 \cdot 10^7$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	50,4
10000 ans $\beta$	$8,2 \cdot 10^7$	$6,9 \cdot 10^{-8}$	0,248
ans $\gamma$		$2,5 \cdot 10^{-9}$	0,009

La composition isotopique des pastilles de  $UO_2$  dopées Pu varie selon le lot considéré. La quantité totale en U et Pu est la même pour  $UO_2$  50 ans et  $UO_2$  10000 ans, mais la composition isotopique du Pu change en fonction de l'activité souhaitée. Les compositions chimiques des lots de  $UO_2$  50 ans et  $UO_2$  10000 ans, ainsi que du lot  $UO_2$  réf sont données dans le Tableau II-1. Les activités, les

puissances thermiques et les débits de dose alpha, beta et gamma sont également fournis dans le Tableau II-2.

## 1.2. Combustible MOx MIMAS non irradié : MOx 7%

Le second type de matériau étudié est un combustible MOx réel provenant directement de l'usine de fabrication des combustibles MOx (usine MELOX) sans passage en réacteur nucléaire. Il s'agit de pastilles de combustible MOx MIMAS (du nom du procédé de fabrication) non irradiées en réacteur et contenant en moyenne 7,48 % de PuO<sub>2</sub>. Ce matériau sera nommé MOx 7% dans ce manuscrit. Sa fabrication et ses caractéristiques sont détaillées ci-après.

### 1.2.1. Fabrication du combustible MOx

Le combustible MOx utilisé dans cette thèse est fabriqué selon le procédé MIMAS (Micronization of a MASTer blend) (Figure II-6) suite au retraitement des combustibles UOx irradiés. Ce procédé consiste à mélanger deux poudres d'oxydes :

- une poudre de UO<sub>2</sub> appauvri issu de la fabrication des combustibles UOx,
- une poudre de PuO<sub>2</sub> issu du retraitement des combustibles UOx irradiés.

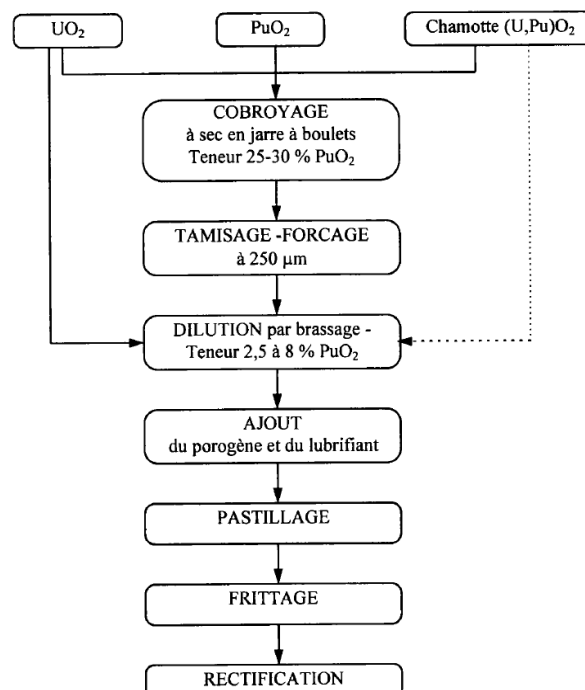


Figure II-6 : Organigramme du procédé de fabrication du combustible MOx MIMAS [4].

Les deux poudres sont simultanément broyées à sec dans un broyeur à boulets, avec des teneurs massiques en  $\text{PuO}_2$  comprises entre 25 et 30 %. Après tamisage, le mélange de poudres est dilué par brassage en mélangeur à socs avec de la poudre de  $\text{UO}_2$  afin que la teneur en  $\text{PuO}_2$  atteigne la valeur souhaitée de 7,48 %mass. Des rebuts de fabrication de poudres ou de  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$  fritté peuvent également être recyclés et entrer dans la fabrication du  $\text{MOx}$  sous forme de chamotte. La chamotte, qui peut être auparavant broyée en jarre à boulets, est introduite lors du broyage ou de la dilution et peut atteindre une concentration massique de 5 % dans le mélange de dilution.

Le reste du processus est identique à la fabrication des pastilles de  $\text{UO}_2$  dopées Pu ou des pastilles d'un combustible  $\text{UOx}$  réel. Les pastilles de  $\text{MOx}$  7% sont d'abord mises en forme, puis frittées et finalement corrigées pour atteindre 15 mm de hauteur et 8,2 mm de diamètre.

### **1.2.2. Caractéristiques des pastilles de $\text{MOx}$ 7% utilisées**

Macroscopiquement, les pastilles de  $\text{MOx}$  MIMAS ressemblent fortement aux pastilles de  $\text{UO}_2$  dopées Pu décrites précédemment (Figure II-5a). Leurs dimensions sont identiques (hauteur = 2 mm, diamètre = 8 mm), ce qui permettra une comparaison des résultats entre ces deux types d'échantillons.

En revanche, le procédé de fabrication du  $\text{MOx}$  par mélange de deux poudres lui confère une microstructure hétérogène contenant des amas enrichis en Pu (Figure I-3). En effet, thermodynamiquement la solution solide  $(\text{U}_{1-x},\text{Pu}_x)\text{O}_2$  peut se former ; en revanche sa cinétique de formation est trop lente pour qu'elle se forme complètement. La microstructure du combustible  $\text{MOx}$  MIMAS présente ainsi trois différentes phases :

- la matrice composée de grains de  $\text{UO}_2$  de forme polygonale d'une dizaine de microns contenant seulement 2,7 % de Pu ;
- les amas enrichis en plutonium d'une taille de plusieurs dizaines à une centaine de microns et contenant 20,2 % de Pu ;
- la phase d'enrobage contenant une quantité de Pu intermédiaire d'environ 7,3 %. La phase d'enrobage est observée lorsque le lot de poudre de  $\text{UO}_2$  appauvri est obtenu par atomisation-séchage d'une suspension de diuranate d'ammonium qui est la référence pour la fabrication de combustible  $\text{MOx}$  (dit ADU ou TU2) à l'usine Melox.

Ces différentes phases ne sont pas présentes en mêmes quantités dans le combustible. En effet, les fractions surfaciques de la matrice et de la phase d'enrobage sont de 46,7 % et 42,2 % respectivement, tandis qu'elle est de seulement 11,1 % pour les amas enrichis en Pu. Ainsi, la matrice contient environ 15 % du Pu total, la phase d'enrobage 45% du Pu total, et les amas enrichis en plutonium 40 % du Pu total.

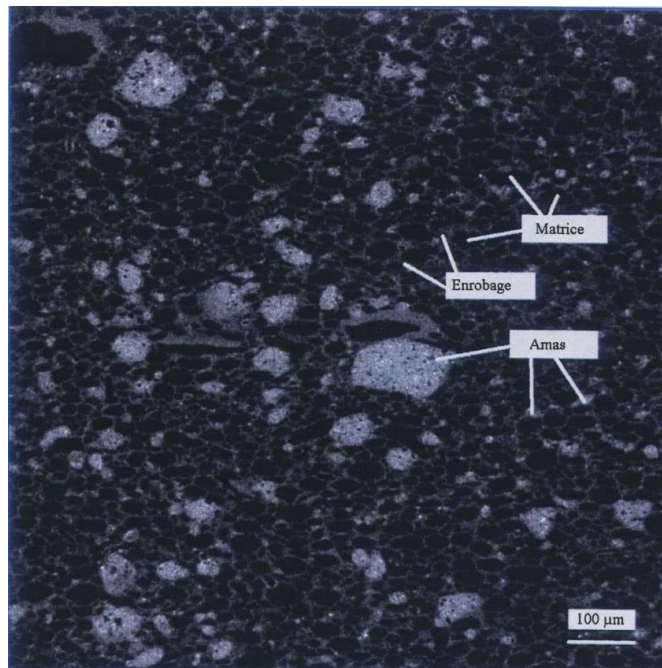


Figure II-7 : Microstructure d'un MOx MIMAS (microsonde électronique) [4]. Amas : contiennent 20,2% de Pu soit environ 40% du Pu total. Enrobage : contient 7,3% de Pu soit environ 45% du Pu total. Matrice : contient 2,7% de Pu soit environ 15% du Pu total.

Les pastilles de MOx 7% sont composées de 92,52 %mass. de UO<sub>2</sub> et 7,48 %mass. de PuO<sub>2</sub>. Leur composition isotopique moyenne après fabrication et aux échéances des expériences est donnée dans le Tableau II-3. Elle a été recalculée pour l'année des expériences à l'aide du logiciel Caldera (Calcul de Décroissance Radioactive) développé par le CEA [39] [40]. Ceci permet de prendre en compte l'évolution de la composition chimique des pastilles au cours du temps due aux phénomènes de décroissance radioactive.

Tableau II-3 : Composition des pastilles de MOx 7% (en 2013).

Elément	Fractions massiques dans l'oxyde (en 2013)
U	8,145.10 <sup>-1</sup>
<sup>238</sup> U	8,124.10 <sup>-1</sup>
<sup>235</sup> U	2,057.10 <sup>-3</sup>
Pu	6,263.10 <sup>-2</sup>
<sup>238</sup> Pu	1,024.10 <sup>-3</sup>
<sup>239</sup> Pu	3,830.10 <sup>-2</sup>
<sup>240</sup> Pu	1,681.10 <sup>-2</sup>
<sup>241</sup> Pu	2,401.10 <sup>-3</sup>
<sup>242</sup> Pu	4,086.10 <sup>-3</sup>
<sup>241</sup> Am	3,176.10 <sup>-3</sup>

Tableau II-4 : Activités, puissances thermiques et débits de dose alpha, beta et gamma des pastilles de MOx 7% (en 2013).

	Activité (Bq.g <sub>UO2</sub> <sup>-1</sup> )	Puissance thermique (W.g <sub>UO2</sub> <sup>-1</sup> )	Débit de dose dans le solide (Gy.h <sup>-1</sup> )
α	1,3.10 <sup>9</sup>	1,1x10 <sup>-3</sup>	3960
β		7,6x10 <sup>-6</sup>	27,36
γ	9,1.10 <sup>9</sup>	7,4x10 <sup>-9</sup>	0,03

Les activités, les puissances thermiques et les débits de dose alpha, beta et gamma du MOx 7% sont reportées dans le Tableau II-4. Les activités et les puissances thermiques ont été calculées à l'aide du code Caldera. Les débits de dose sont calculés à partir des puissances thermiques sachant que  $1 \text{ W} = 1 \text{ J.s}^{-1}$  et  $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J.kg}^{-1}$ .

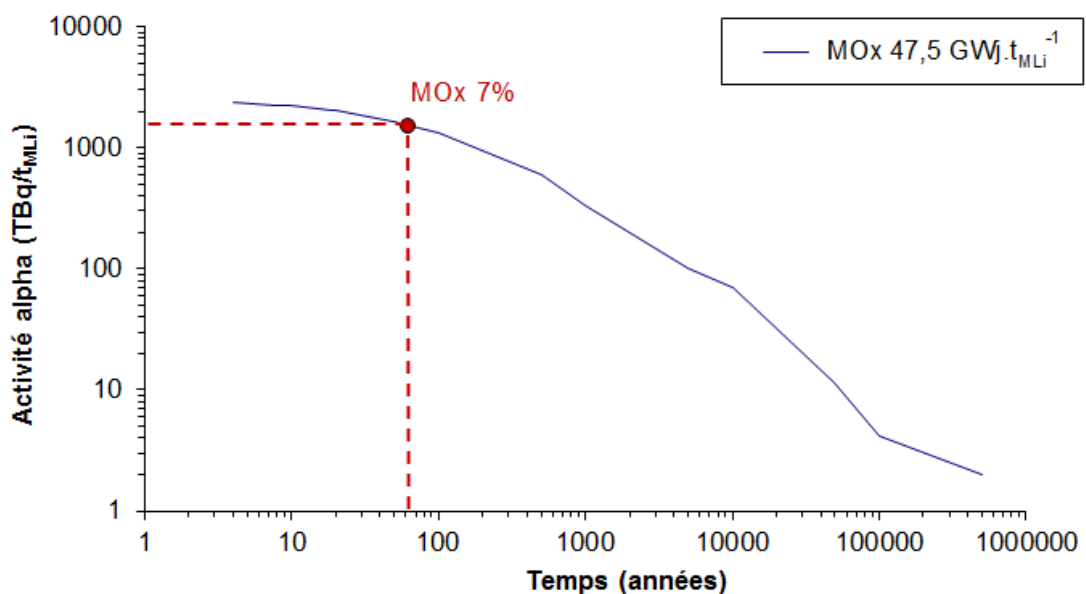


Figure II-8 : Evolution de l'activité alpha au cours du temps d'un combustible MOx irradié. L'activité alpha du MOx 7% utilisé dans cette étude est reportée sur le graphique.

La Figure II-8 présente l'évolution de l'activité alpha au cours du temps d'un combustible MOx irradié à  $47 \text{ GWj.t}^{-1}$ . L'activité alpha du MOx 7% positionnée sur cette courbe montre que celui-ci présente la même activité alpha qu'un combustible MOx irradié à  $47 \text{ GWj.t}^{-1}$  après environ 60 ans de décroissance radioactive, de façon similaire à  $\text{UO}_2$  50 ans représentant un combustible  $\text{UOx}$  après 50 ans de décroissance radioactive. Contrairement aux lots de  $\text{UO}_2$ , nous ne disposons pas d'échantillon de combustible MOx non irradié en réacteur ayant une activité alpha comparable à celle d'un MOx irradié ayant refroidi pendant 10000 ans. L'activité

alpha du MOx 7% disponible reste élevée mais permettra d'étudier la dissolution oxydante dans des conditions où celle-ci est exacerbée et de mieux évaluer l'impact des conditions environnementales dans un second temps.

### 1.3. Combustible MOx MIMAS irradié : MOx 47

Le dernier type de matériau utilisé dans cette étude est un combustible MOx MIMAS irradié en réacteur nucléaire. Il se présente initialement sous la forme de tronçons de combustible gainé (Zr) de quelques centimètres de hauteur (Figure II-9). Les tronçons de combustible utilisés sont tous issus du même crayon de combustible industriel MOx MIMAS (noté EA13) exploité en réacteur EDF. Ce crayon a été irradié pendant 4 cycles dans le réacteur Dampierre 2 avec un taux de combustion de  $48,8 \text{ GWj} \cdot \text{t}_{\text{MLi}}^{-1}$ , et a ensuite été entreposé pendant 21 mois en piscine de refroidissement. Il sera appelé MOx 47 dans la suite de ce manuscrit.

La microstructure du combustible MOx 47 est hétérogène comme celle des pastilles de MOx 7% décrites précédemment puisqu'il s'agit également d'un combustible MOx de type MIMAS. Les amas de Pu sont cette fois-ci repérables au microscope électronique à balayage car ils ont été restructurés au cours de l'irradiation en réacteur (Figure II-10). En effet, suite à l'irradiation, on observe dans les amas enrichis en Pu une division des grains initiaux en sous-grains associée à une augmentation de la porosité. Cette restructuration des amas est causée par un taux de combustion localement plus élevé dû à leur forte teneur en Pu. Cette microstructure est très semblable à la zone de rim observée en périphérie des pastilles de combustible UOx après irradiation pour les hauts taux de combustion [3] [41].

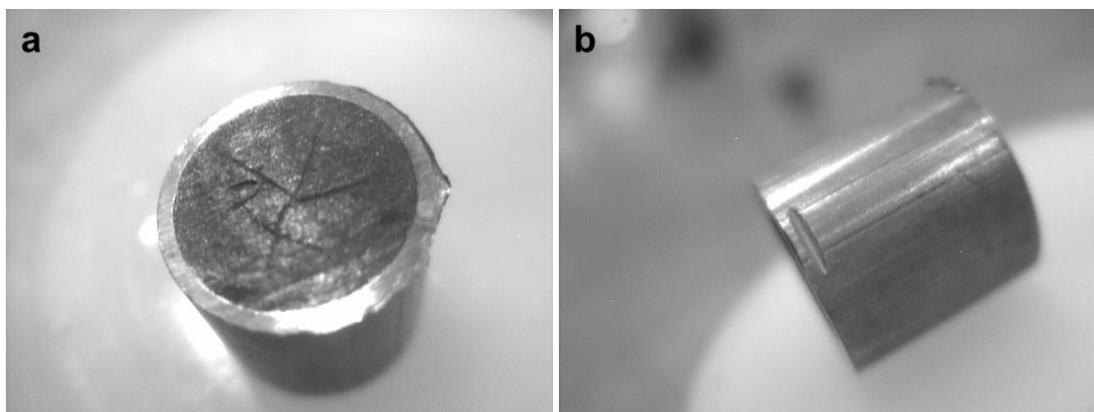


Figure II-9 : Tronçon de combustible MOx 47 gainé : a) vue de dessus et b) de profil.

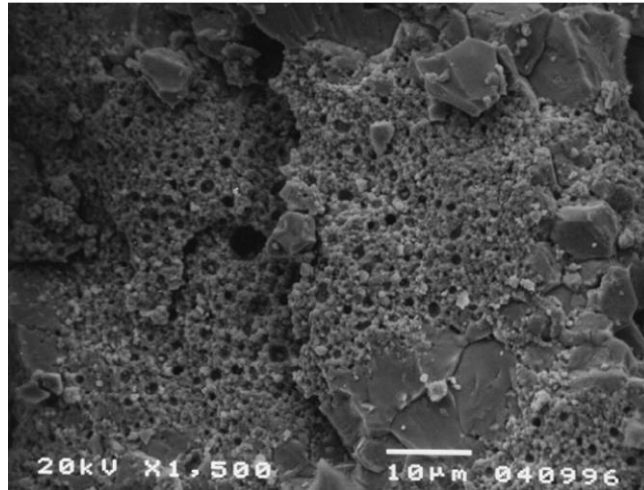


Figure II-10 : Observation au MEB de la microstructure d'un combustible MOx MIMAS irradié avec un taux de combustion de  $47 \text{ GWj.t}_{\text{MLi}}^{-1}$  [3].

L'inventaire en radioéléments du combustible MOx MIMAS après irradiation a été calculé à l'aide du code César développé par le CEA [42]. Les fractions massiques des éléments pertinents au regard de cette étude sont données dans le Tableau II-5. Cette composition est calculée pour le combustible MOx en sortie de réacteur cependant, les phénomènes de décroissance radioactive font évoluer cette composition au cours du temps. Elle doit donc être recalculée au moment de l'utilisation du combustible pour les expériences plusieurs années après sa sortie de réacteur. Ce calcul a été réalisé avec le logiciel Caldera développé par le CEA [39] [40]. La composition du combustible calculée pour l'année 2013, c'est-à-dire l'année de réalisation des expériences, est reportée dans le Tableau II-5.

Le Tableau II-6 rassemble les activités, les puissances thermiques et les débits de dose alpha, beta et gamma du combustible MOx 47 (pour l'année 2013). Les activités et les puissances thermiques ont été calculées à l'aide du code Caldera. Les débits de dose sont calculés à partir des puissances thermiques sachant que  $1 \text{ W} = 1 \text{ J.s}^{-1}$  et  $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J.kg}^{-1}$ .

Tableau II-5 : Composition du combustible MOx 47 après irradiation calculée avec le code César, et lors des expériences réalisées en 2013 calculée avec le code Caldéra.

Eléments	Fractions massiques dans l'oxyde	
	Après irradiation Code César	En 2013 (année des expériences) Code Caldéra
U	0,80108764	$8,342.10^{-1}$
<sup>235</sup> U	-	$3,772.10^{-6}$
<sup>238</sup> U	-	$8,341.10^{-1}$
Pu	0,03654939	$3,591.10^{-2}$
<sup>236</sup> Pu	$1,2275.10^{-10}$	$1,124.10^{-11}$
<sup>237</sup> Pu	$7,7499.10^{-24}$	0
<sup>238</sup> Pu	0,00143252	$1,378.10^{-3}$
<sup>239</sup> Pu	0,01296668	$1,350.10^{-2}$
<sup>240</sup> Pu	0,01221865	$1,292.10^{-2}$
<sup>241</sup> Pu	0,00560512	$3,606.10^{-3}$
<sup>242</sup> Pu	0,0043259	$4,504.10^{-3}$
<sup>243</sup> Pu	$6,7506.10^{-18}$	0
<sup>244</sup> Pu	$5,1743.10^{-7}$	$5,388.10^{-7}$
<sup>241</sup> Am	0,00232841	$4,596.10^{-3}$
<sup>244</sup> Cm	0,00065745	$4,669.10^{-4}$
Cs	0,00377815	$1,138.10^{-3}$
<sup>134</sup> Cs	$2,691.10^{-5}$	$9,718.10^{-7}$
<sup>137</sup> Cs	0,00137363	$1,137.10^{-3}$
Eu	0,00027079	$2,232.10^{-5}$
<sup>154</sup> Eu	$4,1783.10^{-5}$	$1,979.10^{-5}$
<sup>155</sup> Eu	$9,8292.10^{-6}$	$2,530.10^{-6}$
Sr	0,00049493	$4,528.10^{-4}$
<sup>86</sup> Sr	$1,9728.10^{-7}$	$2,054.10^{-7}$
<sup>88</sup> Sr	0,00021135	$2,201.10^{-4}$
<sup>89</sup> Sr	$2,0582.10^{-16}$	0
<sup>90</sup> Sr	0,00028339	$2,326.10^{-4}$

Tableau II-6 : Activités, puissances thermiques et débits de dose alpha, beta et gamme du combustible MOx 47 (en 2013).

	Activité (Bq.g <sub>UO2</sub> <sup>-1</sup> )	Puissance thermique (W.g <sub>UO2</sub> <sup>-1</sup> )	Débit de dose dans le solide (Gy.h <sup>-1</sup> )
α	$3,0.10^9$	$2,7.10^{-3}$	9892
β	$2,4.10^{10}$	$3,7 \times 10^{-4}$	1333
γ		$3,9 \times 10^{-4}$	1418



## 2. LES EXPERIENCES DE LIXIVIATION

Dans le but d'étudier l'altération du combustible en conditions de stockage, le comportement sous eau et en conditions environnementales des matériaux précédemment présentés a été évalué à l'aide d'expériences de lixiviations. Cette partie présente d'abord les moyens mis en œuvre liés à l'utilisation de matériaux radioactifs, puis le matériel et les protocoles de lixiviation de ces matériaux.

### 2.1. Spécificités du travail en laboratoire de haute activité

L'utilisation des matériaux radioactifs décrits précédemment implique des mesures particulières afin de se protéger de la contamination et de l'irradiation. Ainsi, toutes les expériences réalisées dans le cadre de cette thèse ont été menées sur l'Installation Nucléaire de Base (INB) Atalante du CEA Marcoule, au sein de l'unité Déchets de Haute Activité (DHA) exploitée par le Laboratoire d'étude des Matériaux et Procédés Actifs (LMPA). Cette unité est composée d'un laboratoire d'analyses des liquides (L30), d'un laboratoire de caractérisation des solides (L29) et de deux chaînes blindées (C18 et C19).

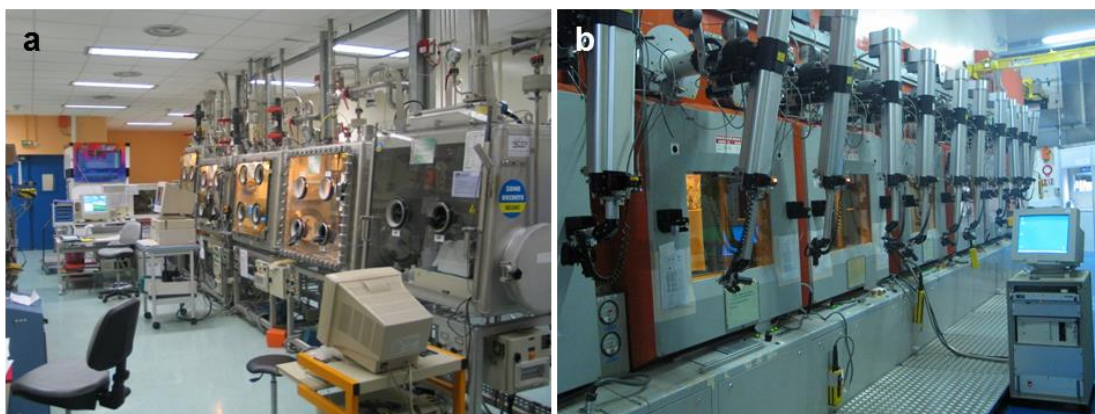


Figure II-11 : Unité DHA de l'installation nucléaire Atalante : a) boîtes à gants du laboratoire L30 et b) cellules blindées de la chaîne C19.

Selon l'activité des échantillons, les expériences ont été réalisées dans différents environnements : boîte à gants ou chaîne blindée.

Les échantillons de  $UO_2$  50 ans,  $UO_2$  10000 ans,  $UO_2$  réf et  $MOx$  7% présentent principalement un risque de contamination et d'irradiation alpha. Ils ont donc pu être manipulés dans les boîtes à gants du laboratoire L30 (Figure II-11a).

L'utilisation de combustible irradié  $MOx$  47 engendre un risque d'irradiation beta/gamma supplémentaire. La manipulation de ce type d'échantillon a donc été réalisée dans les caissons blindés de la chaîne C19 (Figure II-11b). Ces cellules sont composées de murs en béton de 80 cm d'épaisseur et de hublots d'observation constitués de verre au plomb et d'une lame d'eau en leur milieu pour protéger

l'utilisateur de l'irradiation. La manipulation à l'intérieur du caisson est réalisée à l'aide de bras télémanipulateurs contrôlés depuis l'extérieur de la cellule.

## 2.2. Matrice expérimentale

Pour étudier l'altération du combustible nucléaire en conditions de stockage géologique, chaque matériau décrit dans la première partie de ce chapitre (UO<sub>2</sub> 50 ans, UO<sub>2</sub> 10000 ans, UO<sub>2</sub> réf, MOx 7%, MOx 47) a été soumis à des lixiviations de longue durée en conditions environnementales.

La démarche expérimentale choisie a consisté à complexifier progressivement le milieu de lixiviation de façon à mettre en évidence les effets de chaque paramètre étudié. Ainsi, les lixiviations ont été menées en eau carbonatée, puis en eau synthétique du COx, et finalement en eau synthétique du COx en présence de fer.

L'eau carbonatée permet tout d'abord de suivre correctement l'altération du combustible grâce à la forte complexation de l'ion uranyle par les ions carbonatés qui limite l'adsorption et la précipitation secondaire de l'uranium relâché par la dissolution oxydante. L'eau carbonatée constitue également une première étape vers les eaux environnementales qui contiennent généralement des ions carbonatés, les meilleurs complexants de l'uranium, à des teneurs non négligeables (de l'ordre de 10<sup>-3</sup> M). Concernant les UO<sub>2</sub> 50 ans, UO<sub>2</sub> 10000 ans et UO<sub>2</sub> réf, des lixiviations en eau carbonatée ont été réalisées lors d'une thèse précédente [2] et ne sont pas réitérées ici. Seuls les MOx 7% ont été soumis à des lixiviations en eau carbonatée sous atmosphère air ou argon afin d'acquérir des données de base sur l'altération de ce matériau encore peu étudié.

Une eau de chimie plus complexe se rapprochant davantage de celle de l'eau porale du site de stockage français a ensuite été utilisée. Il s'agit d'une eau synthétique dont la composition est représentative de celle de l'eau porale du site de stockage géologique français dans le Callovo-Oxfordien : elle est appelée eau synthétique du COx. Chaque type de matériau a subi au moins une lixiviation dans ce milieu.

Finalement, l'influence d'espèces comme le fer a été étudié dans l'eau synthétique du COx. Le fer est une espèce électro-active forte et un effet sur les espèces sensibles à l'oxydo-réduction (par exemple U, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, etc.) est donc attendu. Dans le cas du stockage géologique, le fer peut provenir soit de la corrosion du conteneur de stockage en acier, soit de la roche hôte (contenant 2 à 3 % de pyrite [1]). Dans les expériences de lixiviation de cette thèse, il a été introduit dans l'eau synthétique du COx sous la forme d'une lame de fer métallique pure pré-corrodée pour simuler le conteneur de stockage en acier. Hormis l'échantillon UO<sub>2</sub> réf, tous les autres matériaux ont été soumis à une lixiviation dans ce système.

Notons également que toutes les expériences (sauf exception) ont été menées en milieu anoxique (O<sub>2</sub> < 1 ppm), comme dans le cas du stockage géologique, sous une atmosphère Ar/CO<sub>2</sub> 3000 ppm. La pression partielle de CO<sub>2</sub> sert à équilibrer les couples acido-basiques HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> pouvant jouer sur le pH de la

solution. Ainsi, avant expérience, le pH se stabilise vers 7,1-7,2 ce qui correspond au pH attendu de l'eau synthétique du COx.

Le Tableau II-7 et le Tableau II-8 répertorient les expériences de lixiviation réalisées dans le cadre de cette thèse. Pour chaque lixiviation effectuée, le matériau lixivié, les conditions et la durée de la lixiviation et le nom de l'expérience sont donnés. Pour faciliter la lecture, les expériences ont été classées par matériau et séparées en deux tableaux : le Tableau II-7 pour les échantillons de type UO<sub>2</sub> (UO<sub>2</sub> 50 ans, UO<sub>2</sub> 10000 ans et UO<sub>2</sub> réf), et le Tableau II-8 pour les échantillons de type combustible MOx MIMAS (MOx 7% et MOx 47).

Tableau II-7 : Matrice expérimentale des échantillons de type UO<sub>2</sub>.

Matériau	Solution + autre produit en présence	Atmosphère	Durée	Référence expérience
UO <sub>2</sub> référence	eau du COx	Ar/CO <sub>2</sub> 3000 ppm	1008 j	réf-COx
UO <sub>2</sub> 10000 ans	eau du COx	Ar/CO <sub>2</sub> 3000 ppm	580 j	10000-COx
	eau du COx + Fe <sup>0</sup>	Ar/CO <sub>2</sub> 3000 ppm	377 j	10000-COx-fer
UO <sub>2</sub> 50 ans	eau du COx	Ar/CO <sub>2</sub> 3000 ppm	436 j	50-COx-1
	eau du COx	Ar/CO <sub>2</sub> 3000 ppm	331 j	50-COx-2
	eau du COx	Ar/CO <sub>2</sub> 3000 ppm	952 j	50-COx-3
	eau du COx + Fe <sup>0</sup>	Ar/CO <sub>2</sub> 3000 ppm	525 j	50-COx-fer
-	eau du COx + Fe <sup>0</sup>	Ar/CO <sub>2</sub> 3000 ppm	517 j	COx-fer

Tableau II-8 : Matrice expérimentale des échantillons de type combustible MOx MIMAS.

Matériau	Solution + autre produit en présence	Atmosphère	Durée	Référence expérience
MOx 7%	NaHCO <sub>3</sub> 10 <sup>-2</sup> M	air	146 j	MOx7-EC-1
	NaHCO <sub>3</sub> 10 <sup>-2</sup> M	argon	363 j	MOx7-EC-2
	eau du COx	Ar/CO <sub>2</sub> 3000 ppm	222 j	MOx7-COx
	eau du COx + Fe <sup>0</sup>	Ar/CO <sub>2</sub> 3000 ppm	278 j	MOx7-COx-fer
MOx 47	eau du COx	Ar/CO <sub>2</sub> 3000 ppm	393 j	MOx47-COx
	eau du COx + Fe <sup>0</sup>	Ar/CO <sub>2</sub> 3000 ppm	386 j	MOx47-COx-fer

## 2.3. Préparation des milieux d'études

### 2.3.1. Eau carbonatée

La concentration typique en ions carbonatés dans les eaux environnementales est de l'ordre de 10<sup>-3</sup> M. Cette teneur en carbonates a donc été choisie pour les expériences

de lixiviation de  $\text{UO}_2$  en eau carbonatée réalisées dans la thèse précédente de Muzeau [2].

Dans la présente thèse, les lixiviations en eau carbonatée ont été réalisées sur le MOx 7% uniquement. L'activité de ce matériau étant plus élevée que celles des  $\text{UO}_2$  utilisés dans la thèse de Muzeau [2], de plus forts relâchements en uranium sont attendus par dissolution oxydante lors des expériences de lixiviation. La concentration en ions carbonatés a donc été augmentée pour éviter le plus possible toute sorption ou précipitation secondaire d'uranium afin d'obtenir des vitesses de dissolution du MOx 7%. La concentration en  $\text{HCO}_3^-$  dans l'eau carbonatée destinées aux lixiviations du MOx 7% a donc été fixée à la valeur plus élevée de  $10^{-2}$  M.

Les solutions carbonatées utilisées sont obtenues par dissolution de poudre de  $\text{NaHCO}_3$  (VWR AnalaR NORMAPUR) dans de l'eau ultra-pure (MilliQ). Les masses de poudre et d'eau sont adaptées en fonction de la concentration en  $\text{HCO}_3^-$  attendue.

### 2.3.2. Eau synthétique du COx

Une eau synthétique du Callovo-Oxfordien représentative de l'eau porale du site de stockage français de Meuse/Haute-Marne retenu par l'ANDRA est utilisée pour les lixiviations. Sa composition a été calculée par le Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM) et approuvée par l'ANDRA sur la base d'analyses d'échantillons provenant du site de Meuse/Haute-Marne et de forages régionaux de l'ANDRA [43] [44] [45]. Les teneurs attendues en cations et anions dans l'eau synthétique du COx sont données dans le Tableau II-9 et sa procédure de fabrication est décrite ci-après.

Tableau II-9 : Composition attendue de l'eau synthétique du Callovo-Oxfordien à 25°C.

	[Na <sup>+</sup> ]	[K <sup>+</sup> ]	[Ca <sup>2+</sup> ]	[Mg <sup>2+</sup> ]	[Sr <sup>2+</sup> ]	[Cl <sup>-</sup> ]	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]	[HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	[Si]
mg.L <sup>-1</sup>	993	39,1	341	131	17,5	1454	1412	146	5,62
mol.L <sup>-1</sup>	0,0432	0,0010	0,0085	0,0054	0,0002	0,0410	0,0147	0,0024	0,0002

La préparation de l'eau synthétique du COx est réalisée à température ambiante (25°C) par dissolution de sels. Les masses des différents réactifs à peser pour la préparation de 1 L d'eau synthétique du COx sont présentées dans le Tableau II-10. Tous les réactifs, sauf le métasilicate ( $\text{Na}_2\text{O}_3\text{Si}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), sont pesés individuellement et introduits au fur et à mesure dans un flacon en ajoutant de l'eau ultra-pure (MilliQ). Le flacon est ensuite rempli aux trois-quarts d'eau ultra-pure, fermé et agité régulièrement de façon manuelle jusqu'à dissolution complète des sels (environ 1 à 2 jours). Après dissolution complète des réactifs, le pH est mesuré (environ 8). La solution est ensuite mise sous bullage d'un mélange gazeux Ar 90% -  $\text{CO}_2$  10% ( $P = 0,5$  bar, débit vanne micrométrique 2/15) jusqu'à obtention d'un pH = 6,5 (environ 15 min). Une fois ce pH atteint, le métasilicate est pesé et introduit dans le

flacon. Le volume final est ajusté à l'eau ultra-pure par pesée. Le pH est mesuré (environ 7,5) et la solution est à nouveau dégazée par le même mélange Ar 90% - CO<sub>2</sub> 10% pendant environ 10 min jusqu'à l'obtention d'un pH proche de 6,5. La solution est finalement mise sous bullage Ar 100% (P = 0,5 bar, débit vanne micrométrique 2/15) jusqu'à l'obtention d'un pH 7,2 qui est le pH attendu de l'eau synthétique du COx. Lorsque le pH visé est atteint, la solution est transférée dans un flacon souple (afin de limiter la présence d'une phase gazeuse) et stockée à l'abri de la lumière jusqu'à son utilisation. Si nécessaire, un bullage peut être effectué avant utilisation pour restaurer le pH désiré.

Tableau II-10 : Masse des réactifs entrant dans la fabrication de l'eau synthétique du Callovo-Oxfordien.

Réactifs	Masse de chaque réactif pour 1 L de solution (g)
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,0880
KCl	0,0775
CaCl <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O	1,2497
Na <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Si•9H <sub>2</sub> O	0,0512
NaCl	0,6861
NaHCO <sub>3</sub>	0,1428
MgCl <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O	1,0978
SrCl <sub>2</sub> •6 H <sub>2</sub> O	0,0560

### 2.3.3. Eau synthétique du COx en présence de fer

Afin de simuler le conteneur de stockage en acier et stabiliser les conditions redox dans le système, des lames de fer ont été introduites dans certaines expériences de lixiviation. Les lames de fer ont été achetées chez la société Goodfellow et présentent une pureté de 99,99 %. Leurs dimensions sont de 2,5 cm sur 2,5 cm et 125 µm d'épaisseur. Avant utilisation, toutes les lames de fer ont été rincées à l'éthanol et nettoyées aux ultrasons pendant 2 min.

Les lixiviations des combustibles en milieu eau du COx en présence de fer nécessitent au préalable une étape de pré-corrosion de la lame de fer seule dans l'eau synthétique du COx. Ceci vise à stabiliser le système avant introduction du combustible. Celui-ci sera ajouté dans le réacteur de lixiviation après environ 80 jours de pré-corrosion du fer.

Pour l'étape de pré-corrosion de la lame de fer dans l'eau du COx, l'eau synthétique du COx (décrite au paragraphe précédent) est introduite dans le réacteur avec un volume de 180 mL dans le cas des expériences sur pastilles, et 230 mL dans le cas des fragments de combustible irradié. Le réacteur est alors fermé et dégazé par bullage d'un mélange Ar/CO<sub>2</sub> 3000 ppm pendant 1h30. Il est ensuite ouvert pour

permettre l'introduction de la lame de fer, refermé et à nouveau dégazé pendant 2h30 avec le même mélange Ar/CO<sub>2</sub> 3000 ppm. A la fin du dégazage le réacteur est mis en pression à 3,5 bars. Grâce à cette surpression, des prélèvements seront réalisés régulièrement au cours de la lixiviation sans ouvrir le réacteur. A la fin de cette phase de pré-corrosion d'environ 80 jours, l'atmosphère gazeuse du réacteur est analysée par chromatographie. Le réacteur est alors ouvert pour permettre l'introduction du combustible et des mesures de Eh et de pH sont réalisées in-situ.

## 2.4. Préparation des matériaux avant lixiviation

Avant leur introduction dans le réacteur de lixiviation, les trois matériaux étudiés (UO<sub>2</sub> dopé Pu, MOx 7% non irradié, MOx irradié) nécessitent certaines étapes de préparation visant à s'assurer de leur état initial.

### 2.4.1. Préparation des matériaux non irradiés en réacteur : pastilles de UO<sub>2</sub> et de MOx 7%

Préalablement à leur lixiviation, les pastilles (UO<sub>2</sub> dopé Pu ou MOx 7%) sélectionnées pour les expériences ont subi un recuit dans le but d'éliminer la couche oxydée se formant à la surface des pastilles au contact de l'air et restaurer ainsi la stœchiométrie de (U<sub>1-x</sub>,Pu<sub>x</sub>)O<sub>2</sub>. En effet, si l'uranium au degré d'oxydation +VI est présent à la surface avant la lixiviation, il va générer un pic d'uranium en solution mais qui n'est pas dû à la dissolution oxydante sous radiolyse de l'eau et va donc perturber les résultats.

Le recuit des pastilles de UO<sub>2</sub> a été réalisé sous atmosphère Ar/H<sub>2</sub> 4% à 1100°C pendant 5 h dans le four du caisson blindé C19-503 de l'unité DHA (Atalante, CEA Marcoule).

Dans le cas des pastilles de MOx 7%, le recuit a été effectué dans le four en tungstène du Laboratoire d'Elaboration des Matériaux Actifs sur l'installation Atalante. Le recuit a été réalisé à 1000°C pendant 16 h sous atmosphère Ar/H<sub>2</sub> 5% et 20000 ppm H<sub>2</sub>O correspondant à un potentiel d'oxygène de -375 kJ.mol<sup>-1</sup>.

Suite au recuit, les pastilles sont entreposées sous argon jusqu'à leur utilisation pour une expérience de lixiviation. Ce temps d'entreposage est minimisé le plus possible afin d'éviter une ré-oxydation de la surface des pastilles à cause de traces de O<sub>2</sub>(g) ou de la radiolyse de traces de H<sub>2</sub>O pouvant rester dans l'atmosphère malgré la purge d'argon.

Juste avant leur introduction dans le réacteur de lixiviation, les pastilles ont également été pré-lixiviées en eau carbonatée. Cette étape a pour objectif de dissoudre toute couche oxydée résiduelle qui pourrait être apparue après le recuit afin d'obtenir un état initial de référence identique pour toutes les pastilles avant lixiviation. En effet, les carbonates étant de très bons complexants de U(VI), ils vont permettre d'éliminer rapidement la couche oxydée de la surface des pastilles. De plus, si les relâchements en uranium dans les cycles de pré-lixiviation sont faibles

(quelques  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ), cela signifie que les pastilles possèdent un bon état de surface initial pas ou peu oxydé.

Les cycles de pré-lixiviation sont réalisés dans la boîte à gants inertée du laboratoire L30 ( $\sim 1$  ppm  $\text{O}_2$ ). Cela consiste à introduire les pastilles dans 10 mL d'eau carbonatée ( $[\text{NaHCO}_3] = 10^{-3}$  M) pendant 1h et à répéter ce cycle une dizaine de fois. Cette concentration est suffisante pour solubiliser U(VI) et empêcher sa re-précipitation car les cycles de pré-lixiviation sont courts et les relâchements en uranium normalement faibles grâce au recuit préalable. De plus, elle est proche des concentrations habituellement observées dans les eaux environnementales.

#### **2.4.2. Préparation des matériaux irradiés en réacteur : fragments de combustible MOx 47**

Contrairement aux pastilles de  $\text{UO}_2$  dopé Pu et de MOx 7 % qui sont utilisées telles quelles, le combustible nécessite des étapes de préparation supplémentaires avant toute expérience de lixiviation.

En effet, les échantillons de combustible se trouvent initialement sous la forme de tronçons de quelques centimètres de long comprenant encore la gaine. Celle-ci doit donc être retirée pour préparer des fragments de combustibles qui serviront aux lixiviations.

Le combustible doit également subir plusieurs lavages en eau carbonatée. Ils ont pour but d'une part d'éliminer l'inventaire labile (gaps et joints de grains) afin d'obtenir des traceurs de l'altération de la matrice, comme  $^{137}\text{Cs}$  ou  $^{90}\text{Sr}$ , lors des lixiviations en conditions environnementales. Pour rappel, pour qu'un élément soit traceur de l'altération, il doit être réparti de façon homogène dans la matrice du combustible, ce qui n'est pas le cas de ces radionucléides tant que les inventaires labiles n'ont pas été évacués. D'autre part, l'utilisation d'eau carbonatée permet d'empêcher l'accumulation de phases secondaires d'uranyle sur la surface des fragments de combustible grâce à la complexation de l'uranium (+VI) par les carbonates, et permet ainsi d'obtenir un état de surface initial de référence.

Toutes ces étapes de préparation ont été réalisées dans les caissons blindés de la chaîne C19 (Atalante) et sont résumées sur la Figure II-12.

##### **2.4.2.1. Premier lavage des tronçons de combustible**

Afin d'évacuer l'inventaire labile, les tronçons de combustibles utilisés ont subi ensemble un premier lavage de 7 ans dans 1 L d'eau carbonatée ( $\text{NaHCO}_3$   $10^{-2}$  M) dans un pot en inox à l'atmosphère du caisson blindé (C19-506, Atalante). Un troisième tronçon non utilisé dans cette thèse était également présent dans le pot. Des prélèvements de solution ont été effectués régulièrement.

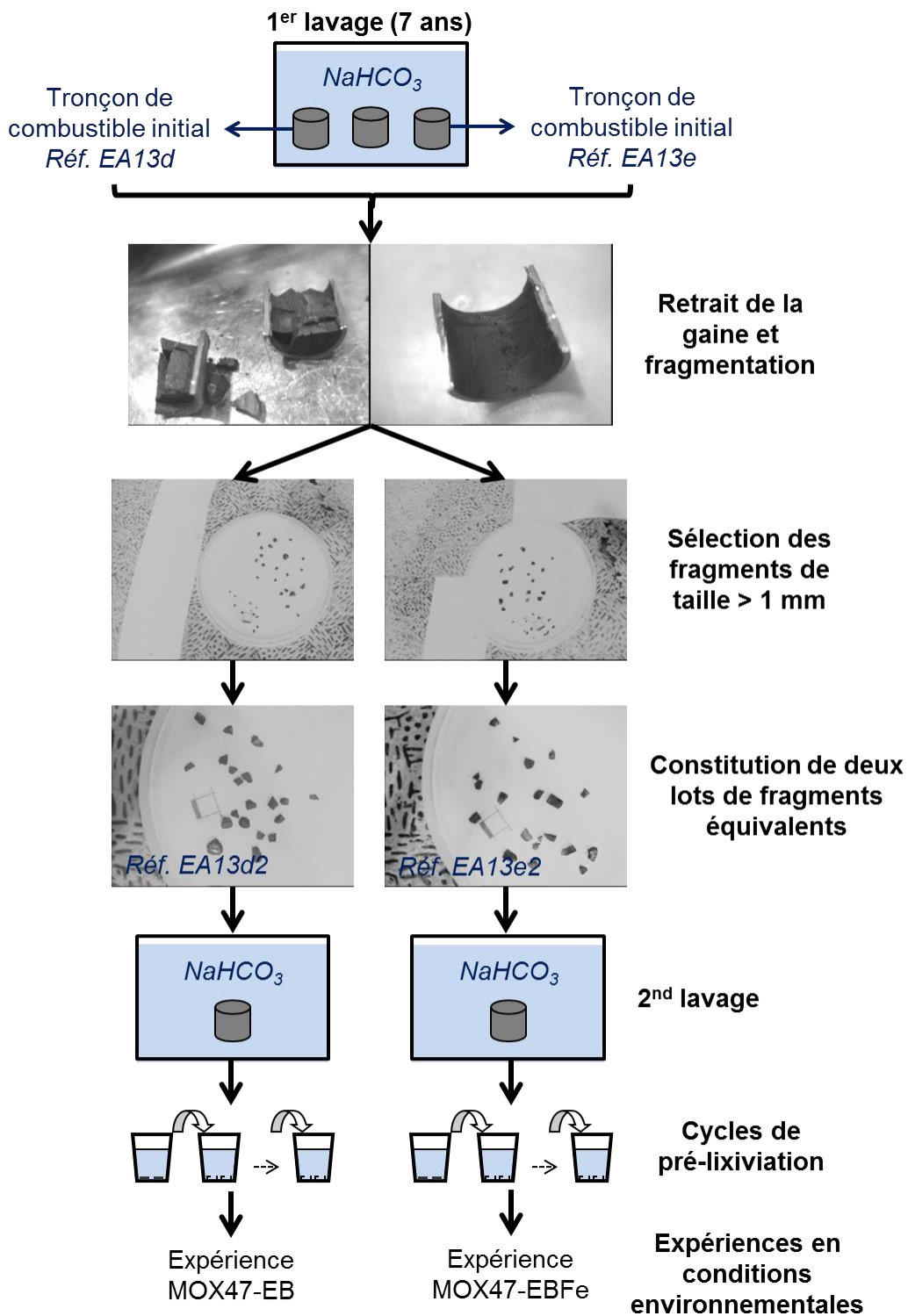


Figure II-12 : Etapes de préparation des différents lots de fragments de combustible MOx irradié.



### 2.4.2.2. Préparation et caractéristiques des lots de fragments

Suite au lavage de plusieurs années, la gaine du combustible doit être retirée pour préparer des fragments pour les lixiviations. Au total, deux lots de fragments ont été réalisés pour servir ensuite aux expériences en conditions environnementales suivantes :

- le lot EA13d2 pour l'expérience en eau synthétique du COx (notée MOx47-EB),
- le lot EA13e2 pour l'expérience en eau synthétique du COx en présence de fer métal (notée MOx47-EBFe).

Le combustible a d'abord été fragmenté avec la gaine encore en place en assenant un coup de masse sur un côté du tronçon. La gaine a ensuite été sciée et écartée du combustible afin de récupérer les fragments. Un premier tri des fragments a alors consisté à conserver ceux de taille proche ou supérieure au millimètre. Les fragments étant assez petits, un second tri a visé à conserver les fragments les plus gros pour s'assurer qu'ils ne passeraient pas à travers les perçages du porte-échantillon. Deux lots similaires en termes de nombre et de tailles de fragments ainsi que de masse totale ont alors été constitués. Les deux lots de fragments obtenus présentent ainsi :

- le même historique d'irradiation puisqu'ils proviennent du même crayon de combustible ;
- le même historique de préparation (lavage) ;
- un nombre de fragments, des tailles de fragments et des masses totales similaires.

Ces caractéristiques extrêmement proches permettent donc de comparer les résultats des expériences réalisées avec ces deux lots. Les caractéristiques finales des deux lots de fragments de combustibles sont données dans le Tableau II-11.

Tableau II-11 : Caractéristiques des lots de fragments de combustible MOx.

n° lot	EA13d2	EA13e2
Expérience	Eau du COx (MOx47-COx)	Eau du COx + fer (MOx47-COx-fer)
Nombre de fragments	21	20
Masse totale de combustible	1,16 g	1,22 g

### 2.4.2.3. Prélavage des fragments de combustible

Après préparation des fragments, chaque lot a séparément subi un second lavage en eau carbonatée jusqu'à son utilisation pour une expérience en conditions environnementales. Ceci permet d'évacuer l'inventaire labile qui n'aurait pas été atteint lors du premier lavage des tronçons de combustible car la fragmentation peut mettre à jour de nouvelles surfaces libres.

Pour chaque lavage, les fragments de combustible ont été introduits dans un porte-fragments en titane et lixiviés dans 300 mL de  $\text{NaHCO}_3$   $10^{-2}$  M dans un flacon en plastique. Des prélèvements de solution ont été effectués régulièrement pour suivre les relâchements. Les lavages des lots de fragments EA13d2 et EA13e2 ont respectivement duré 56 jours et 190 jours. Après retrait des fragments pour utilisation, le porte-échantillon vide a été réintroduit dans la solution. Le tout a été acidifié pendant 24 h à l'aide de  $\text{HNO}_3$  15 M de façon à obtenir une concentration finale en acide de 0,5 M et un prélèvement a été réalisé. Le flacon a ensuite été vidé et rincé par 300 mL de  $\text{HNO}_3$  0,5 M pendant 24 h et un prélèvement a été effectué.

#### 2.4.2.4. Pré-lixiviations des fragments de combustible

Juste avant leur introduction dans le réacteur de lixiviation pour les expériences en conditions environnementales, les fragments de combustible ont subi des cycles de pré-lixiviation en eau carbonatée. Ces cycles ont pour but d'évaluer si l'inventaire labile a été correctement éliminé et d'obtenir un état de référence commun aux expériences.

Les concentrations en solution lors des cycles de pré-lixiviation dynamiques donnent une indication sur l'évacuation de l'inventaire labile et la possibilité d'obtenir des traceurs de l'altération de la matrice en suivant l'évolution des rapports de congruence. Dans les cycles de pré-lixiviation en eau carbonatée, l'uranium en solution est traceur de l'altération de la matrice du combustible. Ainsi, si un radionucléide (tel que  $^{137}\text{Cs}$  ou  $^{90}\text{Sr}$ ) est congruent avec U dans les cycles de pré-lixiviation, cela signifie que ce radionucléide est également traceur de l'altération du combustible et que son inventaire labile a été correctement évacué. Il pourra alors être utilisé comme traceur de l'altération pendant la lixiviation en conditions environnementales (sous réserve qu'il ne précipite ou ne se sorbe pas dans ces conditions). Il faut cependant faire attention à l'hétérogénéité du MOx 47 car la composition de la matrice  $\text{UO}_2$  et celle des amas enrichis en Pu ne sont pas les mêmes : il est préférable dans ce cas d'utiliser le rapport  $^{137}\text{Cs}/^{90}\text{Sr}$  car ces deux radionucléides sont présents en même rapport dans la matrice  $\text{UO}_2$  et les amas enrichis en Pu (car leur teneur dépend du taux de combustion).

Au total, 7 cycles de pré-lixiviation dynamiques sont réalisés dans 10 mL de  $\text{NaHCO}_3$   $10^{-3}$  M. Six de ces cycles durent 1 h tandis que le 5<sup>ème</sup> cycle dure une nuit. Les fragments sont introduits au fond d'un tube en plastique et les 10 mL de solution sont ajoutés et retirés à l'aide d'une pipette à chaque cycle. Un échantillon de solution est prélevé à la fin de chaque cycle pour analyse. A la fin de ces pré-lixiviations, les fragments sont directement utilisés pour les lixiviations en conditions environnementales.

## 2.5. La lixiviation

Une fois les matériaux préparés ( $\text{UO}_2$  et  $\text{MOx}$  irradié ou non), ceux-ci peuvent être utilisés pour les lixiviations en conditions environnementales. Cette section présente donc le dispositif de lixiviation et les protocoles de lixiviation et d'arrêt des expériences.

### 2.5.1. Dispositif de lixiviation

Les lixiviations sont menées dans des réacteurs étanches sans renouvellement de solution (batch) fabriqués sur-mesure par la société Sumix et composés :

- d'une tête comportant le bouchon, une tige de prélèvement, une tige de bullage, et une tige maintenant la plateforme sur laquelle vient se fixer le support des échantillons ;
- d'un corps en acier inox ;
- d'un insert en titane appelé liner ;
- de porte-échantillons (pour pastilles ou fragments) en titane ;
- d'un joint torique en Viton® ;
- d'un collier de serrage en inox.

La tête du réacteur en titane sert de bouchon au système. Elle comporte une plateforme servant de support au porte-échantillon et fixée au bouchon par une tige. Deux tiges supplémentaires descendent jusqu'à la plateforme et permettent le prélèvement de solution et le bullage de gaz sous celle-ci. Un perçage du bouchon permet également l'injection ou le prélèvement de gaz dans la partie supérieure du réacteur. Un autre perçage est relié à un manomètre et permet la lecture de la pression du pot. Les tiges et perçages sont tous fermés par des vannes. Dans le cas de la manipulation en caisson blindé, des éléments de préhension destinés à faciliter la télémanipulation sont ajoutés sur l'extérieur du réacteur.

Le porte-échantillon vient s'insérer sur une tige sur la plateforme. Deux types de porte-échantillons en titane sont utilisés selon la forme de l'échantillon. Les pastilles ( $\text{UO}_2$  et  $\text{MOx}$  non irradié) sont installées verticalement sur des porte-échantillons contenant deux réceptacles à pastille. Les fragments ( $\text{MOx}$  irradié) sont introduits dans un petit conteneur fermé dont le couvercle et le fond comportent des perçages de taille inférieure au millimètre pour permettre la circulation de l'eau dans le conteneur.

La solution est contenue dans le liner en titane de 250 mL introduit dans le corps du pot. Toutes les parties du réacteur en contact avec la solution (liners, portes-échantillons, tiges de prélèvement, plateforme) sont recuites ou passées à la flamme pour créer un film de  $\text{TiO}_2$  passivant.

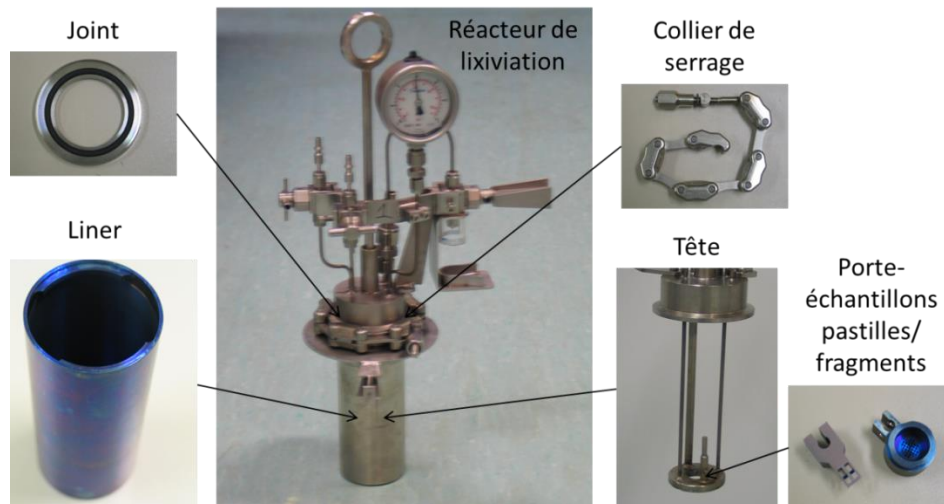


Figure II-13 : Réacteur de lixiviation et positionnement de la tête du réacteur, du joint, du collier de serrage, du liner en titane, et des portes-échantillons.

Dans le cas des lixiviations en présence de fer, les lames de fer sont installées de deux façons différentes selon le porte-échantillon utilisé (pour pastilles ou fragments). Pour les expériences avec les pastilles de  $UO_2$  et de  $MOx$  non irradié menées en boîte à gants, les lames de fer sont installées sur la plateforme au-dessous des pastilles (Figure II-14a). Elles ont donc été légèrement pliées avant introduction dans le réacteur afin de permettre la circulation de la solution sur toutes les faces. Pour la lixiviation de fragments de  $MOx$  irradié en caisson blindé, le porte-échantillon différent implique une autre installation de la lame de fer dans le réacteur. Celle-ci est pliée en V pour pouvoir être posée sur le porte-fragments (Figure II-14b). Elle a également été prédécoupée en son milieu afin de faciliter sa séparation ultérieure en deux au télémanipulateur pour les caractérisations de surface.



Figure II-14 : Disposition des lames de fer dans les pots de lixiviation : a) cas des lixiviations de pastilles en boîte à gants, b) cas de la lixiviation de fragments en caisson blindé.

Lorsque tous les éléments nécessaires à la lixiviation ont été introduits, le réacteur est fermé en posant la tête du pot sur le corps et en intercalant le joint Viton© entre les deux. Le collier de serrage est installé et serré de façon à fixer ces trois éléments ensemble pour assurer l'étanchéité du système.

### **2.5.2. Protocole de lixiviation**

Dans le cas de toutes les expériences sauf celles en présence de fer, un volume de 155 mL de solution (eau carbonatée ou eau synthétique du CO<sub>x</sub>) est introduit dans le liner en titane pour la lixiviation des pastilles, ou 230 mL pour la lixiviation des fragments de combustible. Le pot est ensuite fermé et dégazé par bullage d'un mélange gazeux Ar/CO<sub>2</sub> 3000 ppm pendant 1h30. Pour les expériences en présence d'une lame de fer, cette étape a déjà été réalisée lors de la phase de pré-corrosion du fer.

La suite du protocole est identique pour toutes les expériences. Le réacteur est ouvert, les pastilles ou les fragments de combustibles sont installés dans leur porte-échantillon et introduits dans le pot. Les pastilles sont positionnées de manière à ce que leurs côtés polis se trouvent face à face. Après fermeture du réacteur, un nouveau bullage Ar/CO<sub>2</sub> 3000 ppm est réalisé pendant 2h30 et le pot est finalement mis sous pression à 3,5 bars. La lixiviation dure environ 1 an et des prélèvements de solution sont réalisés régulièrement.

A l'arrêt de l'expérience, l'atmosphère gazeuse du pot est analysée par chromatographie en phase gazeuse (CPG) et le pot est ensuite ouvert. Les objets (pastilles, fragments, lame de fer) sont retirés du pot et déposés sur un Kimtech© pour absorber l'eau résiduelle. Des mesures de Eh et de pH sont réalisées in-situ et des échantillons de solution sont prélevés. Une partie des solutions est filtrée à 0,45 µm, ou filtrée puis ultra-filtrée à 0,02 µm afin de différencier les fractions solubles et colloïdales. Les objets séchés sont finalement stockés dans un pot inerté à l'argon pur pour être conservés à l'abri de l'air afin d'empêcher leur oxydation avant caractérisation (MEB, spectroscopie Raman, etc.).

La Figure II-15 illustre la disposition et le fonctionnement du réacteur pendant la lixiviation.

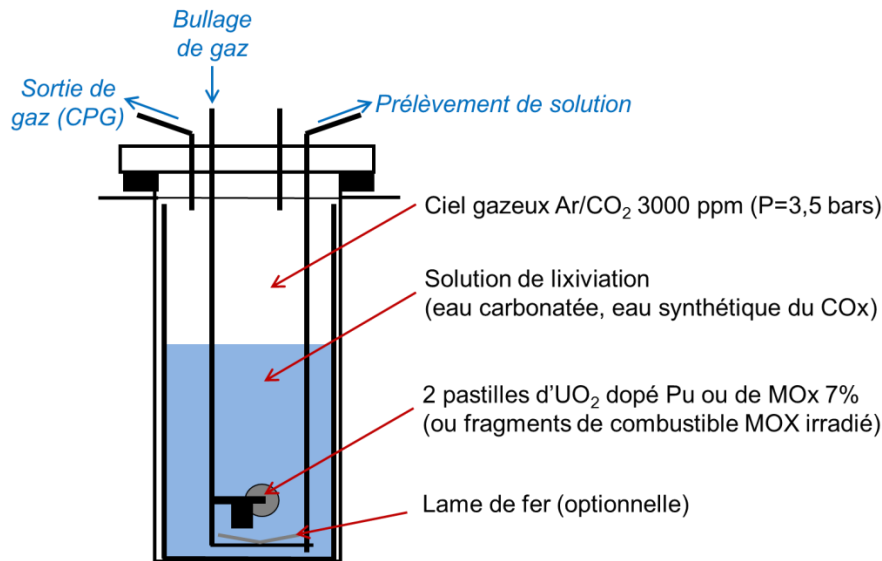


Figure II-15 : Schéma du réacteur de lixiviation.

### 2.5.3. Acidification et rinçes acides

#### 2.5.3.1. Acidification du lixiviat et rinçes du matériel

En fin de lixiviation, après ouverture du pot et retrait des objets, la solution et le matériel ont subi des acidifications et des rinçes acides de façon à récupérer les éléments sous forme de colloïdes, sorbés ou précipités pour réaliser un bilan de matière complet.

Deux protocoles différents ont été mis en œuvre durant la thèse. Le premier, appelé « ancien protocole », ne permettait pas de différencier la fraction colloïdale se trouvant dans la solution de celle sorbée/précipitée sur le liner. Ce protocole a donc été amélioré pendant la thèse et a donné naissance au « nouveau protocole » permettant de différencier ces deux fractions.

#### Ancien protocole :

Ce protocole a été appliqué pour les expériences suivantes : 50-COx-1, 50-COx-2, 50-COx-fer, COx-fer et MOx7-EC-1.

La solution de lixiviation restante est acidifiée directement dans le liner par ajout d'eau ultra-pure et d'acide  $\text{HNO}_3$  15 M de façon à obtenir 155 mL (ou 180 mL dans le cas des expériences en présence de fer) à une acidité de 0,5 M  $\text{HNO}_3$ . La tête est alors remontée sur le pot avec le porte-échantillon, le tout est laissé en acidification et un prélèvement est effectué après 24 h. L'acidification permet de solubiliser les colloïdes et une partie de la fraction sorbée/précipitée sur le liner.

La solution est ensuite évacuée. Le liner, la tête et le porte-échantillon sont alors rincés par 200 mL de  $\text{HNO}_3$  2 M pendant 24 h. Puis, ils sont rincés à l'acide une

seconde fois par 200 mL de  $\text{HNO}_3$  0,5 M pendant 24 h. Finalement, ils subissent trois rinces successives de 24 h par 230 mL d'eau ultra-pure. Un échantillon est prélevé après chaque rince. Ces rinces permettent de récupérer tout ce qui restait sur le liner après acidification de la solution.

Dans le cas de ce protocole, une partie de la fraction sorbée/précipitée sur le liner est évacuée dans l'étape d'acidification de la solution de lixiviation restante car celle-ci est effectuée directement dans le liner. Ce protocole a été amélioré au niveau de cette étape pour différencier correctement les colloïdes de la fraction sur le liner.

#### Nouveau protocole :

Les lixiviations concernées par ce protocole sont : réf-COx, 10000-COx, 50-COx-3, 10000-COx-fer, MOx7-EC-2, MOx7-COx, MOx7-COx-fer, MOx47-COx et MOx47-COx-fer.

Avant toute acidification, la solution de lixiviation restante est cette fois-ci transférée dans un flacon en plastique. Elle est alors acidifiée à 0,5 N par ajout d'acide  $\text{HNO}_3$  15 M. La solution est ensuite laissée en acidification pendant 24 h puis un prélèvement d'échantillon est effectué. La différence de quantité de l'élément entre l'acidification et l'ultra-filtration représente la part colloïdale.

D'autre part, le liner vide est rempli de 155 mL d'acide  $\text{HNO}_3$  2 M et la tête est remontée sur le pot avec le porte-échantillon vide. Après 24 h d'acidification, un prélèvement est effectué. Le liner, la tête et le porte-échantillon sont alors à nouveau rincés par 155 mL d'acide  $\text{HNO}_3$  0,5 M pendant 24 h et un prélèvement est réalisé. Enfin, ils subissent trois rinces successives de 24 h par 230 mL d'eau ultra-pure. Un prélèvement est effectué après chaque rince. La somme de toutes les rinces du liner donne la fraction sorbée ou précipitée sur celui-ci.

#### 2.5.3.2. Rince acide des lames de fer

Une fois les caractérisations de surface terminées, les lames de fer subissent une rince à l'acide. Cette étape permet de solubiliser et quantifier les éléments sorbés ou précipités sur les lames de fer afin de mettre en évidence les phénomènes de réduction/précipitation sur la surface du fer (par exemple possible pour l'uranium [46] [47]). Ceci permet ensuite d'établir des bilans de matière en fin d'expérience pour chaque élément, et en particulier pour l'uranium afin d'évaluer l'altération du combustible.

La rince d'une lame de fer consiste à plonger celle-ci pendant 30 min à 1 h dans 5 à 10 mL de  $\text{HNO}_3$  2 N. Le prélèvement pour analyses est ensuite acidifié par ajout de  $\text{HNO}_3$  15 N jusqu'à dissolution des colloïdes de Fe(III) formés créant un gel brun-orangé.

### 3. ANALYSES DES SOLUTIONS ET DES GAZ

Pendant les lixiviations, des prélèvements de solution sont effectués régulièrement afin de suivre l'évolution de la chimie du système. Les différentes analyses effectuées sur ces prélèvements sont présentées ici.

#### 3.1. Mesures des paramètres physico-chimiques

Les deux paramètres physico-chimiques ayant été suivis au cours des expériences sont le Eh et le pH en raison de leur importance vis-à-vis de la géochimie du système. Entre autres, l'uranium et le fer sont des espèces très sensibles aux conditions redox, tandis que les espèces carbonatées sont sensibles au pH. La température n'est pas un paramètre étudié dans le cadre de cette thèse, les lixiviations sont donc menées à température ambiante (25°C).

Le potentiel redox Eh a été mesuré à l'aide d'une électrode WTW SenTix ORP. Le pH a été mesuré avec l'électrode Mettler Toledo Ingold LoT406-M6-DXK-S7/25 ou l'électrode Schott Instruments Blue Line 22 pH.

Ces deux paramètres ont été mesurés ex-situ dans des prélèvements de 1 mL au cours de la lixiviation, et in-situ lors de l'ouverture du réacteur à l'arrêt de l'expérience. Le Eh a été mesuré en premier car il s'agit du paramètre le moins stable dans le temps. Les valeurs ont été notées à 2 min, 5 min et 10 min après plongée de l'électrode dans la solution. La valeur du pH, plus stable, a été relevée 2 min et 5 min après la plongée de l'électrode de pH dans la solution.

#### 3.2. Analyses des éléments en traces

##### 3.2.1. Analyse de l'uranium

L'uranium est issu de la dissolution de la matrice  $UO_2$  et, même s'il n'est pas toujours traceur, son analyse donne une indication sur les mécanismes d'altération.

Les concentrations en uranium dans les solutions de lixiviation ont été évaluées par cinétique de phosphorescence laser, notée KPA pour Kinetic Phosphorescence Analysis. L'appareil Chemchek KPA11 nucléarisé dans la sorbonne active 594 SO 001 du L30 (Atalante) a été utilisé pour ces analyses. Cette technique permet de mesurer l'uranium en solution lorsque sa concentration est supérieure à  $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$  c'est-à-dire de  $4,2 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$ . Notons que  $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$  correspond à la limite de solubilité de  $UO_2$ . Pour des teneurs supérieures à  $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ , l'analyse peut être réalisée par ICP-AES.

Deux améliorations du protocole d'analyse ont permis d'abaisser la limite de quantification de l'uranium en milieu eau du COx qui était initialement de  $2 \mu\text{g.L}^{-1}$  :



- La minéralisation de l'échantillon a permis d'abaisser la limite de quantification de l'uranium à  $0,4 \mu\text{g.L}^{-1}$ . La minéralisation consiste à ajouter un volume de  $\text{HNO}_3$  15 M égal à la moitié du volume de l'échantillon, évaporer totalement la solution, et finalement dissoudre les sels restants dans un volume de  $\text{HNO}_3$  0,5 M égal au volume initial de l'échantillon. Ceci permet de retirer le chlore du prélèvement.
- La soustraction du blanc eau du COx, qui consiste simplement à retirer la valeur de concentration en uranium mesurée dans l'eau du COx seule à celle mesurée dans l'échantillon, a finalement permis d'abaisser la limite de quantification de l'uranium à  $0,2 \mu\text{g.L}^{-1}$ .

L'analyse de l'uranium nécessite un volume d'échantillon de 1,2 mL en milieu eau du COx. En milieu eau carbonatée, le volume nécessaire par analyse est de seulement 450  $\mu\text{L}$  pour les concentrations les plus faibles (et il diminue si la concentration augmente). Cette technique est donc avantageuse d'une part pour sa limite de quantification très basse, mais également pour sa faible consommation de lixiviat et le peu d'effluents produits.

### **3.2.2. Analyse des radionucléides**

L'altération sous eau des pastilles de  $\text{UO}_2$  dopé Pu ou du combustible MOx mène au relâchement en solution de radionucléides, en particulier dans le cas du combustible irradié. Leur analyse a été réalisée au laboratoire L30 à l'aide de différentes méthodes : comptage alpha et beta, spectrométrie alpha et spectrométrie gamma.

Le comptage alpha/beta a été effectué avec l'appareil IN 20 d'Eurisys Mesure dont la limite de quantification de l'activité totale est de  $0,1 \text{ Bq.mL}^{-1}$ . Les échantillons liquides nécessitent préalablement une étape de préparation en boîte à gants visant à obtenir des dépôts sur des disques de mesure par évaporation. Le compteur alpha/beta étant situé hors boîte à gants, les disques doivent être manipulés à l'air libre lors du transfert de la boîte à gants de préparation vers l'appareil de mesure. Pour cette raison, l'activité du dépôt sur un disque ne doit pas dépasser 100 Bq. En cas de nécessité d'analyser un échantillon présentant une activité supérieure, celui-ci devra préalablement être dilué ou la quantité du dépôt devra être réduite. Les temps de comptage varient de l'ordre de l'heure pour les échantillons les plus concentrés à une vingtaine d'heures pour les moins concentrés.

Les disques de comptage précédemment utilisés subissent ensuite une spectroscopie alpha à l'aide du spectromètre Alpha Analyst de Canberra. Les isotopes dosés par cette technique sont :  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$  et  $^{244}\text{Cm}$ . La limite de quantification de l'activité totale est de  $0,1 \text{ Bq.mL}^{-1}$ .

Notons que l'analyse de Pu est très difficile en eau synthétique du COx. En effet, la forte charge en sels forme une croûte lors du dépôt d'échantillon de solution et masque le signal de Pu en spectrométrie alpha. D'autre part, il sera montré dans une étude en eau carbonatée que Pu a une forte tendance à se sorber ou précipiter sur le

réacteur en titane. Pour ces raisons, les concentrations en plutonium en solution ne seront pas présentées lors des études réalisées en eau synthétique du COx.

Dans le cas du combustible irradié, la spectrométrie gamma permet le dosage des isotopes émetteurs gamma  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{154}\text{Eu}$ ,  $^{155}\text{Eu}$  et  $^{60}\text{Co}$ . Les mesures sont réalisées avec l'appareil Canberra DSA 2000.

Les isotopes  $^{90}\text{Sr}$  et  $^{90}\text{Y}$ , qui sont des émetteurs uniquement beta, peuvent également être estimés par un calcul. Leur activité correspond à l'activité beta minorée de l'activité gamma (qui comprend les émetteurs beta-gamma) à l'exception de  $^{241}\text{Am}$  qui est alpha-gamma et ne doit donc pas être pris en compte :

$$\begin{aligned} \text{activité } (^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}) \\ = \text{activité beta} - (\text{activité gamma} - \text{activité } ^{241}\text{Am}) \end{aligned} \quad \text{Eq. II-1}$$

### **3.2.3. Analyse du peroxyde d'hydrogène**

Le peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) est la principale espèce moléculaire issue de la radiolyse de l'eau induite par l'irradiation provenant des différents matériaux étudiés ( $\text{UO}_2$  et  $\text{MOx}$ ). De plus, c'est un oxydant fort qui est à l'origine de la dissolution oxydante de la matrice de ces matériaux.

Les concentrations en  $\text{H}_2\text{O}_2$  ont été évaluées par chimiluminescence et par la méthode des ajouts dosés. L'appareil utilisé est un luminomètre Turner Designs TD20/20 installé dans la sorbonne active 594 SO 001 du L30. Cette technique permet de mesurer  $\text{H}_2\text{O}_2$  dans une gamme de concentration relativement basse de  $1 \cdot 10^{-9}$  à  $6 \cdot 10^{-7}$  mol.L<sup>-1</sup>. Elle présente cependant quelques contraintes.

Du fait de l'instabilité thermodynamique de la molécule  $\text{H}_2\text{O}_2$  au cours du temps, la mesure de sa concentration doit être effectuée immédiatement après prélèvement de l'échantillon.

Pour une analyse, l'appareil nécessite une injection de 200  $\mu\text{L}$  de solution à doser. En plus de l'analyse de l'échantillon initial, quatre ajouts dosés sont réalisés. Cette série est répétée trois fois, ce qui porte à 3 mL le volume d'échantillon nécessaire au dosage de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Cette analyse n'est donc pas effectuée systématiquement mais seulement à certaines échéances afin de ne pas consommer trop de lixiviat.

De plus, cette méthode est très sensible à la présence de cations en solution qui sont susceptibles de modifier le rendement de chimiluminescence. Ainsi, en présence de fer ou de fortes teneurs en uranium ou radionucléides, l'analyse de  $\text{H}_2\text{O}_2$  par cette méthode n'est plus possible.

### 3.3. Analyses des éléments majeurs

#### 3.3.1. Analyse des cations

L'eau du COx présente une chimie complexe contenant de nombreux cations ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) et de la silice dissoute  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ . En présence de fer, l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  peut également être présent. Ces cations peuvent être à l'origine de la précipitation de phases secondaires, par exemple avec l'uranium issu de l'altération du combustible, et leurs concentrations ont donc été suivies.

Les cations majeurs présents dans les lixiviats ont été analysés par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy) c'est-à-dire par spectrométrie à torche plasma. Cette technique permet l'analyse des éléments du lithium à l'uranium dans une gamme de concentration de  $10 \mu\text{g.L}^{-1}$  à  $100 \text{mg.L}^{-1}$ , ces limites pouvant varier légèrement selon l'élément et le milieu d'analyse. Dans notre cas, les éléments principalement analysés sont les éléments constitutifs de l'eau du COx (Ca, Mg, Sr, Na, K, Si), le fer, et l'uranium quand sa concentration devient supérieure à  $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ . Les analyses ont été réalisées grâce à l'appareil Jobin Yvon JY 46+ disponible au laboratoire L30 dont le système d'introduction d'échantillons et la torche à plasma sont implantés en boîte à gants.

#### 3.3.2. Analyse des anions

Les anions sont analysés dans l'eau du COx où  $\text{Cl}^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  sont présents en quantités importantes. Ils ont été dosés par chromatographie ionique à l'aide du chromatographe METROHM COMPACT 881 PRO. Cet appareil est nucléarisé dans la sorbone active 594 SO 001 du laboratoire L30 (Atalante). Il permet l'analyse des espèces  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Br}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et des composés organiques tels qu'acétate, formiate, oxalate, etc. dans une gamme de concentration de  $0,1$  à  $1 \text{mg.L}^{-1}$ .

### 3.4. Analyse des gaz

L'analyse des gaz permet d'une part de s'assurer de l'absence de fuite et d'oxygène dans le système, et d'autre part d'identifier la présence d'espèces telles que  $\text{H}_2(\text{g})$  pouvant être produit par radiolyse ou par corrosion du fer en conditions anoxiques.

Pour les expériences menées dans la boîte à gants inertée du laboratoire L30, l'atmosphère gazeuse présente dans les pots de lixiviation a pu être analysée par chromatographie en phase gazeuse (CPG). Les analyses ont été réalisées à l'aide du chromatographe gazeux MicroGC 3000 de SRA Instruments implanté dans la boîte à gants inertée. Cet appareil est étalonné pour la détection de  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  et He gazeux avec une limite de quantification de 1 ppm. Les mesures ont été réalisées en fin d'expérience avant ouverture du réacteur.

## 4. CARACTERISATIONS DES SURFACES

A l'arrêt d'une expérience, les surfaces des échantillons lixiviés (pastilles de  $UO_2$  ou de  $MOx$ , fragments de combustible, et lame de fer) ont été caractérisées à l'aide de différentes techniques de caractérisations des solides. Ceci permet d'observer l'évolution de la surface après altération mais également de repérer la précipitation d'éventuelles phases secondaires.

### 4.1. Imagerie par microscopie électronique à balayage

Des observations de la surface des différents échantillons ont été réalisées par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) afin d'étudier l'évolution des surfaces après lixiviation et de repérer les précipitations de phases secondaires.

Cette technique repose sur l'analyse de particules (ex : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés) émises par un échantillon balayé par un faisceau d'électrons. Les particules sont analysées par différents détecteurs selon ce que l'on souhaite observer. Les électrons secondaires permettent d'observer la topologie de la surface de l'échantillon, tandis que les électrons rétrodiffusés mettent en évidence les différences chimiques. Le couplage du MEB avec un microanalyseur X (EDS pour Energy Dispersive Spectroscopy) permet également de réaliser une analyse élémentaire sur un point de la surface.

Deux microscopes différents ont été utilisés selon l'activité des échantillons et les besoins en termes de résolution d'image.

Les échantillons très actifs (tels que les  $MOx$  irradiés) ou nécessitant une résolution moins élevée ont été caractérisés à l'aide du microscope JEOL JSM 6300 installé en caisson blindé au laboratoire L29 (DHA, Atalante, CEA Marcoule). Dans ce cas, les échantillons n'ont pas été métallisés et une tension d'accélération de 20 kV a été utilisée.

Les échantillons ne dépassant pas une activité  $\beta$ - $\gamma$  de 20 mCi et nécessitant une résolution supérieure ont été observés à l'aide du microscope électronique à balayage ZEISS SUPRA 55 WDX du laboratoire LCC (initialement LEMA) sur Atalante. Lors de la première série d'analyses, les pastilles de  $UO_2$  et de  $MOx$  ont été métallisées à l'or, ce qui n'a pas été le cas pour la deuxième série d'échantillons.

### 4.2. Analyse élémentaire de surface par microsonde électronique

Des analyses élémentaires des surfaces lixiviées ont été réalisées par microsonde électronique afin de compléter les analyses EDS. La sonde Cameca SXR 50 utilisée pour ces analyses est installée en caisson blindée au laboratoire L29 de l'installation

Atalante (DHA, CEA Marcoule). Elle est munie de quatre détecteurs WDS (Wavelength Dispersive Spectroscopy) permettant l'analyse simultanée de quatre éléments.

Cette technique a été utilisée en mode cartographique et en analyse qualitative de manière à étudier la répartition des différents éléments à la surface des échantillons. Les conditions opératoires ont été définies par une tension d'accélération de 20 kV et un courant de faisceau d'environ 60 nA. Les images et les analyses ont été respectivement acquises en mode électrons secondaires et WDS. La limite de détection de l'appareil varie de quelques centaines de ppm pour les éléments les plus lourds à 1000 ppm pour les éléments les plus légers.

### **4.3. Détermination de la nature des phases secondaires par spectroscopie Raman**

La spectroscopie Raman a été mise en œuvre pour identifier les phases secondaires observées au MEB ou évaluer l'état d'oxydation de divers échantillons. Le dispositif utilisé est composé d'un spectromètre Jobin-Yvon Labram HR800 couplé à un microscope optique permettant d'observer l'échantillon. Le microscope est installé dans un caisson blindé de la chaîne C19 d'Atalante (DHA, CEA Marcoule) tandis que le spectromètre est situé à l'extérieur de la cellule blindée et relié au microscope par fibre optique. L'objectif x100 du microscope a principalement été utilisé. Le laser dispose d'une unique fréquence d'excitation à 532 nm et d'une résolution spatiale d'environ 1  $\mu\text{m}^3$ . La puissance du laser et le temps d'acquisition ont été réglés à chaque mesure en fonction du type de précipité afin d'obtenir le meilleur signal possible tout en évitant l'oxydation des échantillons sous faisceau.

## **5. TRAITEMENT DES RESULTATS D'ANALYSES DES SOLUTIONS**

Certains résultats d'analyses des solutions nécessitent un traitement avant de pouvoir être exploités. En particulier, les acidifications des lixiviats et les rinces acides du matériel permettent après différents calculs d'établir des bilans de matières en fin d'expérience. D'autre part, les relâchements des éléments en solution au cours des lixiviations des fragments de combustibles et des pastilles peuvent être exprimés en différents termes faisant ou non intervenir la surface et présentés ici.

## 5.1. Exploitation des résultats des acidifications et rinces acides

L'acidification du lixiviat et les rinces acides permettent d'établir des bilans de masse pour chaque élément en fin d'expérience. Le bilan ( $m_{total}$ ) prend en compte les quantités de l'élément en solution ( $m_{soluble}$ ), sous forme de colloïdes ( $m_{colloïdes}$ ), et sorbé ou précipité sur le matériel ( $m_{sorbé/précipité}$ ). Pour les expériences en présence d'une lame de fer, le bilan comprend également la quantité de l'élément sorbé ou précipité sur la lame de fer ( $m_{lame\ de\ fer}$ ).

$$m_{total} = m_{soluble} + m_{colloïdes} + m_{sorbé/précipité} (+ m_{lame\ de\ fer}) \quad \text{Eq. II-2}$$

Seule la quantité de l'élément qui pourrait être sorbé ou reprécipité sur la surface des échantillons de combustible n'entre pas en compte dans ce bilan.

La quantité de l'élément  $m_i$  est calculée à partir du produit de la concentration de l'élément dans le prélèvement ( $C_i$ ) et du volume dans lequel a été réalisé le prélèvement ( $V$ ) :

$$m_i = C_i \cdot V \quad \text{Eq. II-3}$$

### 5.1.1. Calcul de la quantité d'un élément en solution

L'ultrafiltration permet de retirer les colloïdes du prélèvement et ainsi conserver la fraction uniquement soluble. La quantité d'un élément en solution à l'arrêt de la lixiviation ( $m_{soluble}$ ) est donc évaluée à partir de sa concentration dans le prélèvement de fin ultra-filtré ( $C_{ultra-filtré\ fin\ lixiviation}$ ) et du volume de solution restant en fin de lixiviation ( $V_{fin\ lixiviation}$ ) :

$$m_{soluble} = C_{ultra-filtré\ fin\ lixiviation} \cdot V_{fin\ lixiviation} \quad \text{Eq. II-4}$$

### 5.1.2. Calcul des quantités d'un élément dans les colloïdes, sorbé ou précipité

Avec l'ancien protocole de rinces acides :

Pour rappel, l'ancien protocole de rinces acides ne permettait pas la séparation des fractions colloïdales, sorbées et précipitées car le lixiviat était acidifié directement dans le liner. Seule la somme des colloïdes et la fraction sorbée/précipitée sur le matériel peut être calculée ( $m_{colloïdes} + m_{sorbé/précipité}$ ). Il s'agit de la somme des quantités de l'élément dans l'acidification du lixiviat et dans les différences rinces successives du liner, à laquelle est soustraite la quantité de l'élément soluble ( $m_{soluble}$ ) qui est incluse dans l'acidification. Les quantités de l'élément dans l'acidification et les rinces

du liner sont calculées à partir des produits des concentrations de l'élément dans chaque acidification ou rince ( $C_{\text{acidification}}$ ,  $C_{\text{rince liner}}$ ), et des volumes totaux de chaque acidification ou rince ( $V_{\text{acidification}}$ ,  $V_{\text{rince liner}}$ ).

$$m_{\text{colloïdes+sorbé/précipité}} = \left( C_{\text{acidification}} \cdot V_{\text{acidification}} + \sum C_{\text{rince liner}} \cdot V_{\text{rince liner}} \right) - m_{\text{soluble}} \quad \text{Eq. II-5}$$

Avec le nouveau protocole de rinces acides :

Le nouveau protocole de rinces acides permet, grâce à la séparation du lixiviat et du liner avant acidification, de différencier les fractions colloïdales et sorbées/précipitées.

La quantité de colloïdes ( $m_{\text{colloïdes}}$ ) est évaluée à partir de l'acidification du lixiviat hors du liner. Elle correspond à la quantité de l'élément dans le lixiviat après acidification ( $C_{\text{acidification}} \times V_{\text{acidification}}$ ) de laquelle est soustraite la quantité de l'élément soluble ( $m_{\text{soluble}}$ ).

$$m_{\text{colloïdes}} = C_{\text{acidification}} \cdot V_{\text{acidification}} - m_{\text{soluble}} \quad \text{Eq. II-6}$$

Le liner vidé du lixiviat subit des rinces successives (deux à l'acide et trois à l'eau ultra-pure) afin de récupérer les éléments sorbés/précipités sur ses parois. La fraction sorbée/précipitée d'un élément sur le liner ( $m_{\text{sorbé/précipité}}$ ) est la somme des quantités de l'élément dans ces rinces successives du liner. Chaque quantité est calculée à partir de la concentration de l'élément dans la rince ( $C_{\text{rince liner}}$ ) et du volume total de cette même rince du liner ( $V_{\text{rince liner}}$ ) :

$$m_{\text{sorbé/précipité}} = \sum C_{\text{rince liner}} \cdot V_{\text{rince liner}} \quad \text{Eq. II-7}$$

**5.1.3. Cas particulier des lames de fer**

Lorsque l'expérience contenait une lame de fer, celle-ci a été rincée à l'acide afin de récupérer l'uranium potentiellement présent à sa surface. La quantité d'uranium sorbé/précipité sur la lame de fer ( $m_{\text{lame de fer}}$ ) est ensuite calculée grâce à sa concentration dans la rince ( $C_{\text{rince acide lame de fer}}$ ) et le volume total de la rince acide ( $V_{\text{rince acide lame de fer}}$ ) :

$$m_{\text{lame de fer}} = C_{\text{rince acide lame de fer}} \cdot V_{\text{rince acide lame de fer}} \quad \text{Eq. II-8}$$

## 5.2. Exploitation des résultats de concentration en solution

Les relâchements en radionucléides peuvent être exprimés à l'aide de deux grandeurs différentes : la fraction de l'inventaire relâché en phase aqueuse (FIAP) et la perte de masse normalisée ( $N_L$ ). Le calcul de ces deux grandeurs est expliqué ci-après.

### 5.2.1. Fraction de l'inventaire relâché en phase aqueuse

La quantité d'un élément en solution peut être exprimée par la fraction de l'inventaire initial de l'élément dans le solide relâché dans la phase aqueuse. La fraction de l'inventaire relâché en phase aqueuse est notée FIAP (pour Fraction of Inventory in Aqueous Phase). Elle comprend à la fois les espèces dissoutes et colloïdales. Elle correspond au rapport de la quantité de l'élément en solution (soluble et colloïdal) sur la quantité initiale de l'élément dans le solide :

$$\text{FIAP (sans unité)} = \frac{\text{Quantité de l'élément en solution}}{\text{Quantité initiale de l'élément dans le solide}} = \frac{C_i \cdot V}{x_i \cdot m_{\text{solide}}} \quad \text{Eq. II-9}$$

Avec :

- $C_i$  : concentration de l'élément  $i$  en solution ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
- $V$  : volume de la solution (L)
- $x_i$  : fraction massique de l'élément  $i$  dans le solide (sans unité)
- $m_{\text{solide}}$  : masse totale du solide (mg).

Cependant, des prélèvements d'échantillons sont effectués au cours de la lixiviation. Le volume total de lixiviat est donc variable, et les quantités de l'élément  $i$  contenues dans les prélèvements doivent être prises en compte pour le calcul du FIAP total de l'élément au cours du temps :

$$\text{FIAP} = \frac{C_{i,t} \cdot V_t + \sum C_{i,PE} \cdot V_{PE}}{x_i \cdot m_{\text{solide}}} \quad \text{Eq. II-10}$$

Avec :

- $C_{i,t}$  : concentration de l'élément  $i$  en solution à l'instant  $t$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
- $V_t$  : volume de la solution à l'instant  $t$  (L)
- $C_{i,PE}$  : concentration de l'élément  $i$  en solution dans les prélèvements d'échantillons ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
- $V_{PE}$  : volume des prélèvements d'échantillons (L).

Le volume à l'instant  $t$  correspond au volume initial de lixiviat ( $V_0$  en litres) duquel est soustrait les volumes des prélèvements d'échantillons effectués entre l'instant 0 et l'instant  $t$  :



$$V_t = V_0 - \sum V_{PE} \quad \text{Eq. II-11}$$

Le volume total des prélèvements d'échantillons est limité le plus possible à 10 ou 15 % du volume total de lixiviat afin de ne pas faire varier celui-ci de manière significative.

En fin d'expérience, le volume restant de lixiviat ne correspond jamais au volume attendu calculé sur la base des prélèvements effectués. En effet, des pertes de solution peuvent survenir au moment des prélèvements (lixiviat restant dans les tiges de prélèvements) mais aussi par évaporation car les lixiviations sont de longue durée. Une perte journalière  $p$  est alors calculée ( $L \cdot j^{-1}$ ) :

$$p = \frac{V_0 - (V_{LR} + V_{PE})}{t} \quad \text{Eq. II-12}$$

Avec :

- $V_{LR}$  : volume de lixiviat restant en fin d'expérience (L)
- $V_{PE}$  : volume total des prélèvements d'échantillon (L)
- $t$  : durée totale de l'expérience (j).

Cette perte journalière est répercutée sur le calcul du volume de solution à l'instant  $t$ .

Lorsque les FIAP sont calculés pour deux élément  $i$  et  $j$ , le rapport des deux FIAP peut donner une indication sur la congruence de la dissolution : si  $FIAP(i)/FIAP(j) = 1$  alors les deux éléments présentent une dissolution congruente.

### 5.2.2. Perte de masse normalisée

La seconde possibilité d'expression des résultats est l'utilisation de la perte de masse normalisée ( $N_L$ ) qui permet de normaliser les résultats par rapport à la surface de l'échantillon afin de comparer différentes expériences entre elles. La perte de masse normalisée d'un élément  $i$  ( $N_L(i)$ ) s'exprime en  $mg \cdot m^{-2}$  selon l'équation suivante :

$$N_L(i) = \frac{m_{i,solution}}{x_i \times S} \quad \text{Eq. II-13}$$

Avec :

- $m_{i,solution}$  : masse de l'élément  $i$  en solution (mg)
- $x_i$  : fraction massique de l'élément  $i$  dans le solide (sans unité)
- $S$  : surface du solide ( $m^2$ )

La fraction massique de l'élément  $i$  est définie par :

$$x_i = \frac{m_{i,solide}}{m_{solide}} \quad \text{Eq. II-14}$$

Avec :

- $m_{i,solide}$  : masse de l'élément i dans le solide (mg)
- $m_{solide}$  : masse totale du solide (mg)

Une vitesse de dissolution normalisée de l'élément i ( $R_L(i)$ ) peut ensuite être calculée en  $mg.m^{-2}.j^{-1}$  :

$$R_L(i) = \frac{d}{dt}(N_L(i)) = \frac{1}{x_i \times S} \times \frac{d}{dt}(m_{i,solution}) \quad \text{Eq. II-15}$$

La dissolution d'un matériau est dite congruente lorsque  $R_L(i)$  est constant quelle que soit l'espèce i considérée. Dans ce cas, la vitesse de dissolution normalisée est égale à la vitesse de dissolution de n'importe quel élément i. On peut aussi définir le rapport de congruence  $R_{ij}$  comme le rapport des vitesses de dissolution normalisées de deux espèces i et j :

$$R_{ij} = \frac{R_L(i)}{R_L(j)} \quad \text{Eq. II-16}$$

Si  $R_{ij} = 1$ , alors la dissolution des éléments i et j est dite congruente.

### 5.3. Estimation des surfaces des matériaux

#### 5.3.1. Estimation de la surface des pastilles de $UO_2$ et de $MOx$ 7%

Les surfaces des pastilles de  $UO_2$  dopé Pu et des pastilles de  $MOx$  non irradié ont été estimées par la surface géométrique sans facteur de correction de la rugosité.

Pour une pastille, la surface S (en  $cm^2$ ) se calcule donc avec la formule suivante :

$$S = 2 \times (\pi \cdot r^2) + h \times (2 \cdot \pi \cdot r) \quad \text{Eq. II-17}$$

Avec :

- r : rayon de la pastille (cm)
- h : hauteur de la pastille (cm).

La hauteur des pastilles est de 2,0 mm tandis que le rayon est de 4,0 mm et 4,1 mm respectivement pour les pastilles de  $UO_2$  dopé Pu et de  $MOx$  7%. Cela correspond à une surface d'environ 1,5  $cm^2$  pour une pastille de  $UO_2$  dopé Pu et 1,6  $cm^2$  pour une pastille de  $MOx$  7%. La valeur obtenue doit ensuite être multipliée par deux puisque deux pastilles sont présentes dans chaque expérience de lixiviation, soit une surface totale d'environ 3,0  $cm^2$  pour les pastilles de  $UO_2$  dopé Pu et 3,2  $cm^2$  pour les pastilles de  $MOx$  7%.

### 5.3.2. Estimation de la surface des fragments de MOx 47

Les surfaces des fragments ont été calculées à partir des masses  $m$  de chaque fragment. Connaissant la masse volumique  $\rho$  du combustible ( $10,8 \text{ g.cm}^{-3}$ ), le volume  $V$  de chaque fragment est calculé :

$$V = \frac{m}{\rho} \quad \text{Eq. II-18}$$

Les fragments sont ensuite assimilés à des cubes ou à des sphères. Dans le cas du cube, le volume permet de calculer l'arête  $a$  du cube puis sa surface  $S$ . Pour la sphère, le volume permet de déduire le rayon  $r$  puis la surface  $S$ .

Cas du cube :

$$a = \sqrt[3]{V} \quad \text{Eq. II-19}$$

$$S = 6 \cdot a^2 \quad \text{Eq. II-20}$$

Cas de la sphère :

$$r = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot V}{4 \cdot \pi}} \quad \text{Eq. II-21}$$

$$S = 4 \cdot \pi \cdot r^2 \quad \text{Eq. II-22}$$

Le Tableau II-12 présente, pour chaque lot, les masses et les surfaces cubiques ou sphériques calculées pour chaque fragment et totales. La surface calculée est différente selon la géométrie de fragment considérée, par exemple elle est plus élevée si on assimile les fragments à des cubes plutôt qu'à des sphères. Dans sa thèse, Muzeau [2] a également calculé la surface de fragment de combustible à partir de quatre méthodes différentes menant à quatre résultats différents. La géométrie exacte des fragments étant inconnue, il existe donc un doute sur la valeur de la surface calculée à partir de la masse des fragments. De plus, ce calcul ne prend en compte ni la rugosité initiale de la surface (via un facteur de rugosité), ni l'évolution de cette surface au cours de la lixiviation (dissolution, ouverture des joints de grains, etc.).

L'analyse BET permet de déterminer la surface spécifique d'un échantillon par adsorption d'une couche mono moléculaire d'un gaz (ex : azote) et serait intéressante dans notre cas. Cependant, la très forte radioactivité des fragments de combustible nécessite que l'appareil soit installé en caisson blindé. Un tel équipement n'est pas disponible sur l'installation et un transfert de combustible irradié reste une opération très longue et contraignante à mettre en œuvre. Ce type d'analyse n'a donc pas été possible à réaliser dans cette thèse.

Cependant, on remarque que si l'on considère une géométrie identique, les deux lots de fragments présentent des surfaces calculées assez proches (Tableau II-12). Sachant que ces deux lots de fragments ont un historique de préparation identique et des surfaces similaires, leur comparaison reste donc légitime.

Tableau II-12 : Surfaces des fragments de combustible calculées pour des géométries de fragments sphériques ou cubiques à partir des masses des fragments.

Fragments	MOx47-COx			MOx47-COx-fer		
	Masse (g)	Surface cube (cm <sup>2</sup> )	Surface sphère (cm <sup>2</sup> )	Masse (g)	Surface cube (cm <sup>2</sup> )	Surface sphère (cm <sup>2</sup> )
1	0,2210	0,449	0,362	0,1430	0,336	0,271
2	0,1390	0,330	0,266	0,1420	0,334	0,269
3	0,0900	0,247	0,199	0,1480	0,344	0,277
4	0,0890	0,245	0,197	0,0870	0,241	0,194
5	0,0920	0,250	0,202	0,0590	0,186	0,150
6	0,0590	0,186	0,150	0,0830	0,234	0,188
7	0,0610	0,190	0,153	0,0680	0,205	0,165
8	0,0380	0,139	0,112	0,0590	0,186	0,150
9	0,0360	0,134	0,108	0,0630	0,194	0,157
10	0,0310	0,121	0,098	0,0660	0,201	0,162
11	0,0490	0,164	0,133	0,0340	0,129	0,104
12	0,0300	0,119	0,096	0,0530	0,173	0,140
13	0,0280	0,113	0,091	0,0490	0,164	0,133
14	0,0310	0,121	0,098	0,0500	0,167	0,134
15	0,0240	0,102	0,082	0,0120	0,064	0,052
16	0,0290	0,116	0,093	0,0280	0,113	0,091
17	0,0230	0,099	0,080	0,0290	0,116	0,093
18	0,0310	0,121	0,098	0,0170	0,081	0,065
19	0,0200	0,090	0,073	0,0220	0,096	0,078
20	0,0150	0,075	0,060	0,0200	0,090	0,073
21	0,0140	0,071	0,057	-	-	-
Total	1,16	3,483	2,807	1,22	3,655	2,946
Surface spécifique (cm <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	-	3,00	2,42	-	3,00	2,41

### 5.3.3. Discussion sur la surface et sur le choix de l'expression des relâchements en radionucléides

La manière de représenter les résultats expérimentaux reste une question essentielle et il est nécessaire à ce stade d'apporter des précisions. L'altération par l'eau implique des réactions de surface et il est donc à priori légitime d'intégrer la surface réactive et accessible à l'eau dans l'expression des résultats expérimentaux. Néanmoins, la prise en compte de la surface dans l'interprétation des résultats expérimentaux soulève plusieurs questions et problèmes dans le cas des matériaux poly-cristallins irradiés en réacteur. Des discussions dans le cadre du projet européen Micado (Model Uncertainty for the Mechanism of Dissolution of Spent Fuel in Nuclear Waste Repository [48]) ont permis de proposer pour le combustible irradié et ses simulants des valeurs de surfaces spécifiques dépendant de la nature des objets étudiés (tronçons gainés, fragments, poudres...) et de leur historique d'irradiation. Ainsi, en appliquant un facteur de forme de 3, la surface spécifique de nos fragments se situe autour de 8 à 9  $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  en accord avec les valeurs retenues et préconisées au niveau international. L'intérêt de disposer de telles valeurs est de pouvoir comparer entre elles des données expérimentales (vitesses d'altération notamment) pouvant provenir de différents organismes et laboratoires. Cependant, il convient de se poser la question de la signification de la vitesse calculée : s'agit-il d'une vitesse intrinsèque de dissolution ou d'une vitesse apparente dépendant de l'échantillon étudié ? Et au final, dans quelle mesure l'introduction de la surface n'introduit-elle pas une incertitude supplémentaire pouvant conduire à biaiser les résultats expérimentaux ? La réflexion menée par Hanson & Stout [49] sur des combustibles ATM illustre la difficulté rencontrée car selon le mode de représentation choisi (vitesse faisant intervenir la surface ou fraction relâchée journalière ne faisant pas intervenir la surface) les résultats sont foncièrement différents (Figure II-16). Ainsi, l'introduction de la surface conduit à un comportement particulier du combustible ATM105 alors que la prise en compte des fractions relâchées montre un comportement très semblable pour tous les combustibles. Sans réellement trancher, les auteurs préconisent de privilégier les deux modes de représentation (pertes de masse avec la surface et fractions relâchées basées sur les masses).

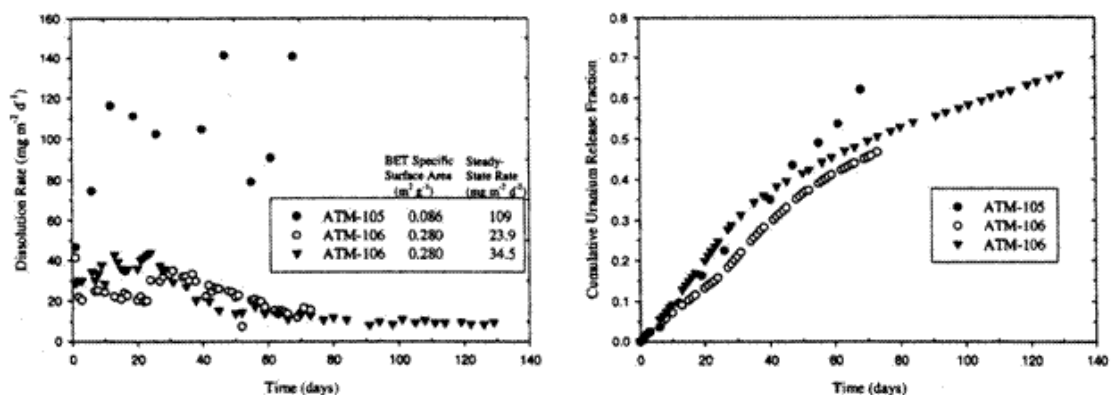


Figure II-16 : Vitesses de dissolution de combustible irradié dans l'eau à  $\text{pH} = 3$  (obtenu par ajout de  $\text{HNO}_3$ ) à  $25^\circ\text{C}$  [49].

En général, d'un point de vue méthodologique l'estimation de la surface pour les études relatives au combustible irradié introduit le plus souvent un biais et rend les comparaisons difficiles pour les raisons suivantes :

- Les combustibles présentent le plus souvent des historiques d'irradiation et de lixiviation très variés (étapes de pré-lavage, etc.),
- Les mesures BET sont limitées car les équipements disponibles en caissons blindés sont rares. De plus, une mesure BET renseigne sur la surface accessible au gaz et pas nécessairement sur celle accessible à l'eau (accessibilité aux joints de grains, à la porosité, etc.). Les essais sur des poudres ayant une granulométrie proche de celle du grain (sans joint de grains) sont également difficiles à mettre en œuvre en caisson blindé.
- En fonction des conditions (oxydantes ou réductrices) la surface peut aussi évoluer différemment au cours des tests par ouverture des joints de grains, etc.

Pour toutes ces raisons, nous avons choisi pour le combustible irradié étudié dans le cadre de cette thèse de représenter au cours du temps l'évolution des concentrations et des fractions relâchées en solution (FIAP). Il sera possible de comparer les fractions relâchées entre elles pour les différentes expériences car nous pouvons considérer que les surfaces spécifiques sont proches entre les lots de fragments puisque ceux-ci proviennent du même tronçon de combustible, ont des masses et morphologies similaires et ont tous le même historique (irradiation et pré-lavages). Les surfaces géométriques calculées précédemment sont données à titre indicatif mais ne peuvent pas être utilisées pour calculer une vitesse de dissolution intrinsèque du matériau (vitesse apparente éventuellement) et cette réserve est d'autant plus importante que les fragments ont été pré-lavés en conditions oxydantes pour éliminer les inventaires labiles (joints de grains) et pouvoir suivre le relâchement des produits de fission localisés dans les grains de la céramique. D'un point de vue méthodologique et à des fins de comparaison, il est donc essentiel d'avoir des fragments similaires pour chaque lot sachant que la surface réactive se situe entre la surface géométrique de ces fragments et celle d'une poudre (joints de grains accessibles) après l'étape de pré-lixiviation.

Pour les pastilles frittées non irradiées en réacteur, l'incertitude est moindre et le calcul d'une perte de masse et d'une vitesse sont envisageables. Néanmoins, comme nous le verrons la surface est susceptible d'évoluer au cours de la lixiviation, notamment pour les conditions les plus agressives (conditions oxydantes ou très acides [50]), ce qui sera moins vrai en conditions réductrices.