

Etude de la réactivité du dioxyde d'uranium monocristallin vis-a-vis des processus de dissolution en milieu acide cinétique et réactivité aux interfaces

S. Bertolotto

▶ **To cite this version:**

S. Bertolotto. Etude de la réactivité du dioxyde d'uranium monocristallin vis-a-vis des processus de dissolution en milieu acide cinétique et réactivité aux interfaces. 18èmes Journées Scientifiques de Marcoule (JSM - 2018), Jun 2018, Bagnols Sur Cèze, France. cea-02338582

HAL Id: cea-02338582
https://cea.hal.science/cea-02338582

Submitted on 17 Mar 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Etude de la réactivité du dioxyde d'uranium monocristallin vis-à-vis des processus de dissolution en milieu acide : cinétique et réactivité aux interfaces.

Nom, Prénom : Bertolotto Solène
Responsables CEA :
Szenknect Stéphanie / Lalleman Sophie
Directeur universitaire : Dacheux Nicolas

Laboratoire d'accueil : DMRC/SPDS/LED et ICSM/LIME

Date de début de thèse : 16 Octobre 2017
Contrat : CFR Phare/Amont-Aval

Université d'inscription : Montpellier
Ecole doctorale : ED 459
Master : Chimie séparative matériaux et procédés.

I. Contexte de l'étude

En France, le recyclage du combustible nucléaire est assuré par le procédé hydrométallurgique PUREX à l'usine de retraitement de La Hague. L'une des premières étapes de ce procédé est la dissolution du combustible irradié au contact d'acide nitrique concentré à chaud. La réaction de dissolution repose sur l'oxydation de l'uranium (+IV) sous forme solide à l'interface solide/solution en U (+VI) sous forme de nitrate d'uranyle en solution. Cette réaction hétérogène est le siège de nombreux phénomènes.

Du point de vue de la solution, le milieu nitrique présente un grand nombre d'espèces (HNO_3, NO_3^-, HNO_2, NO_2…) dont certaines sont thermodynamiquement instables. Cette métastabilité complique l'identification des mécanismes réactionnels siégeant à l'interface solide/solution. De plus, en fonction des conditions hydrodynamiques, une couche de diffusion d'épaisseur variable s'établit à l'interface solide/solution au sein de laquelle les espèces réactives sont susceptibles de s'accumuler. Certaines d'entre elles, comme l'acide nitreux, ont un pouvoir oxydant élevé vis-à-vis de l'uranium (IV) conduisant à une accélération de la réaction de dissolution **[1]**. D'autre part, la formation de bulles est observée à l'interface. Ce phénomène implique non seulement l'évolution de la spéciation du milieu nitrique via des échanges liquide/gaz mais il complique aussi l'hydrodynamique à la surface du solide. Enfin, la structure et la microstructure de la matrice UO_2 a un impact sur la cinétique de dissolution. L'existence de sites d'attaque préférentielle, tels que les pores, les fractures ou les joints de grains a été démontrée **[2]**. La présence de défauts ponctuels ou de dislocation, ainsi que l'orientation cristalline peuvent également avoir un impact sur la cinétique de la réaction de dissolution de composés de structure fluorine **[3]**. La progression de la réaction de dissolution se traduit alors par une évolution de la surface réactive du solide **[4]**. En résumé, les contributions respectives de ces différents phénomènes sur la cinétique de dissolution de l'UO_2 en milieu nitrique n'ont pas été clairement identifiées et quantifiées. C'est pourquoi la modélisation de la cinétique de dissolution repose encore sur une approche semi-empirique.

Document propriété du CEA – Reproduction et diffusion externes au CEA soumises à l'autorisation de l'émetteur

II. Les monocristaux de UO_2

Les échantillons monocristallins se présentent sous forme de parallélépipèdes millimétriques dont les faces ont été orientées **(Figure 1)**. Ils nous ont été fournis par Philippe Raison du JRC Karlsruhe. Les faces principales de chaque échantillon possèdent une orientation (100), (110) ou (111).

Ces monocristaux peuvent être considérés comme des systèmes « parfaits » car ils présentent une géométrie plane permettant de simuler plus facilement l'hydrodynamique et les mécanismes diffusionnels qui se déroulent à l'interface solide/solution. La surface des monocristaux est également une interface simplifiée du point de vue microstructural. Ils ne présentent ni pore ni joint de grains ce qui va permettre de déterminer l'impact de la rugosité et de l'orientation cristalline sur la cinétique de dissolution de l'UO_2 en milieu nitrique. Après découpe, les monocristaux ont une rugosité initiale moyenne de 700 nm. Si aucune préparation supplémentaire n'est réalisée, l'évolution de la rugosité durant la dissolution pour chaque orientation pourra être observée à différentes échelles. A contrario, la même étude réalisée après polissage mécanique et obtention d'une surface lisse permettra d'évaluer l'impact de l'orientation cristalline sur la cinétique de dissolution de l'UO_2 en milieu nitrique.

III. Etude de la dissolution

Une caractérisation poussée des échantillons est réalisée avant mise en dissolution. Les dimensions de chaque échantillon ont été mesurées par microscopie optique. Leur rugosité est déterminée par reconstruction 3D de la surface via le logiciel MEX ALICONA à partir de micrographies MEBE stéréoscopiques (R. Podor, L2ME) pour les échantillons non-polis et par AFM pour les échantillons polis. Le volume de maille sera estimé sur des échantillons de plus grandes dimensions fournis ultérieurement par le JRC Karlsruhe par DRX sous incidences rasantes.

Les expérimentations de dissolution s'effectuent à plusieurs échelles d'observation. Tout d'abord, l'étude de la dissolution d'un monocristal est réalisée à l'échelle « macroscopique » par ombroscopie en microscopie optique grâce au dispositif installé à Atalante au laboratoire L17 **(figure 2a)**. Il est possible de déterminer ainsi la vitesse de retrait normal des différentes faces orientées **[5]**. Par la suite, l'étude de la dissolution repose sur le suivi operando par MEBE de l'interface en cours de dissolution. La reconstruction en 3D de la topographie de la surface permettra d'évaluer à l'échelle microscopique des vitesses locales de dissolution des échantillons rugueux **(figure 2b)**. L'AFM sera également employé afin de déterminer les vitesses de retrait des faces orientées polies et de visualiser l'évolution de leur topographie.

Les expériences multi-échelles seront réalisées dans des conditions de dissolution variées et en absence d'accumulation d'espèces catalytiques. L'ensemble de ces données permettra la

Document propriété du CEA – Reproduction et diffusion externes au CEA soumises à l'autorisation de l'émetteur

meilleure compréhension de l'impact des paramètres liés au solide sur la vitesse de dissolution en vue de la modélisation des phénomènes siégeant à l'interface solide/solution de l'UO_2 monocristallin en milieu nitrique.



Figure 1 : Echantillon monocristallin et cellule de dissolution en quartz.

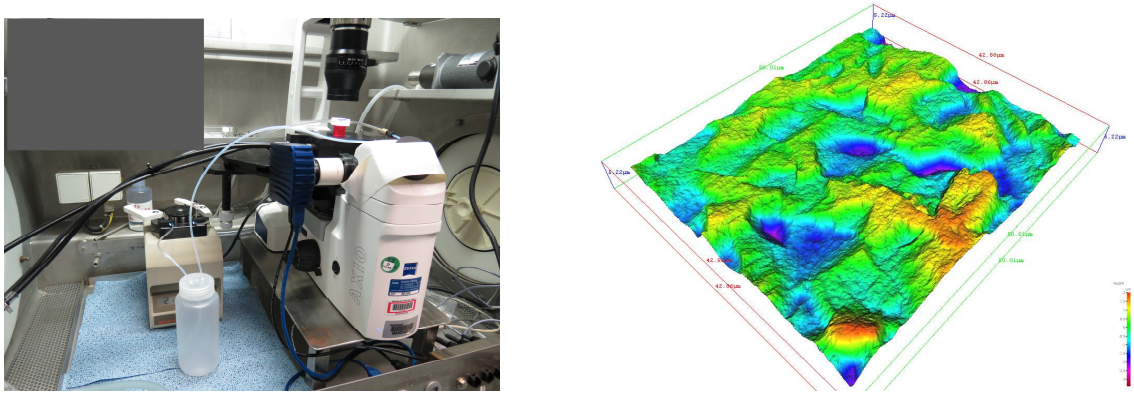


Figure 2 : (a) Montage de dissolution par suivi microscopie optique ; **(b)** Reconstruction 3D de la surface d'un monocristal.

[1] R.F. Taylor, E.W. Sharratt, L.E.M. De Chazal, D.H. Logsdail, « Processing in limited geometry. Part III. The dissolution of uranium dioxide sintered pellets in nitric acid », *AERE Report,* Réf. AERE-R 3678, **1962**.

[2] A.L. Uriarte, R.H. Rayney, Dissolution of high density UO2,PuO2 and UO2-PuO2 pellets in organic acids. *Oak Ridge National Laboratory,* ORNL-3695, **1965**.

[3] J. R. A. Godinho, S. Piazolo, L. Z. Evins, Effect of surface orientation on dissolution rates and topography of CaF2. *Geochim. Cosmochim. Acta 86***, 2012,** 392–403**.**

[4] L. Claparède, N. Clavier, N. Dacheux, A. Mesbah, J. Martinez, S. Szenknect, P. Moisy. Influence of Crystallization State and Microstructure on the Chemical Durability of Cerium-Neodymium Mixed Oxides. *Inorg. Chem. 50*, **2011**, 9059–9072.

[5] F. Charlier, D. Canion, A. Gravinese, A. Magnaldo, G. Borda, E. Schaer. Formalization of the kinetics for autocatalytic dissolutions. Focus on the dissolution of uranium dioxide in nitric medium. *EPJ Nucl. Sci. Technol. 3*, **2017**, 26.

Document propriété du CEA – Reproduction et diffusion externes au CEA soumises à l'autorisation de l'émetteur